



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



TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL MODIFICADOS NA REFORMA
A VAPOR DE ETANOL**

André Rosa Martins

Salvador, 2014

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

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL MODIFICADOS NA REFORMA
A VAPOR DE ETANOL**

André Rosa Martins

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
do Instituto de Química da Universidade Federal
da Bahia, como parte dos requisitos de obtenção
do título de Doutor em Química.

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

Salvador, 2014

TERMO DE APROVAÇÃO

ANDRÉ ROSA MARTINS

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NÍQUEL MODIFICADOS PARA A
REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Rangel Santos Varela Maria do Carmo Rangel
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado Nádia Regina C. Fernandes Machado
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio Nilson Romeu Marcilio
Doutorado em Química, Université Claude Bernarde Lyon
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Kleber Queiroz Ferreira Kleber Queiroz Ferreira
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a Dr.^a Marluce Oliveira da Guarda Souza Marluce Oliveira da Guarda Souza
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual da Bahia

Salvador, 01 de setembro de 2014.

“Só quem sabe onde é Luanda Saberá lhe dar valor”

Gilberto Gil

“A inteligência é o único meio que possuímos para dominar os nossos instintos.”

Sigmund Freud

"Temos a arte para não morrer da verdade."

Friedrich Nietzsche

Agradecimentos

A professora Maria do Carmo, por todos esses anos de convivência profissional e de aprendizagem;

A professora Elisabete que tão bem me recebeu, disponibilizando seu laboratório para a avaliações dos catalisadores na reforma a vapor de etanol;

Ao Professor Patrício Reyes, da Universidade de Concepción, Chile, pela acolhida afetuosa e realização dos experimentos de TPD-NH₃-CO₂.

Aos professores Arnaud e Marluce e à técnica Antônia pela análises de TG, realizada na UnEB;

A minha colega Sarah, pelas análise de Espectroscopia Raman;

A minha colega Sirlene, pela análise de infravermelho;

A minha colega Elizangela, que me emprestou as pipetas automáticas para a impregnação dos metais nobres;

A Marcelo Optus por me acompanhar e orientar durante os experimentos de TPD, no Chile.

Aos colegas Flávio e Eurico pela recepção em São Carlos e acompanhamento das reações de reforma de etanol.

Aos amigos feitos no Chile que tão bem me acolheram, em especial, Rosita, Marcelo, Doris, Lorenza, Paula;

Aos colegas Diego Carvalho, Saulo e Caio, pela ajuda nas interpretações de DRX e porosidade;

Aos meu colegas e amigos no GECCat, que com mais de dez anos de convivência não vou me atrever a citar todos os nomes; porém, é claro, lembrando em especial de minha amiga Antônia e minhas queridas colegas Marcinha e Sirlene;

Aos funcionários do Instituto de Química, sempre dedicados e atenciosos, em especial ao nosso "Titio";

Aos meus amigos e alunos do IFBa, que precisaram usar de muita paciência comigo nos últimos dias;

Ao meu companheiro de sempre, Robert Newton;

A minha família.

Sumário

Resumo	vi
Abstract.....	vii
Índice de tabelas	viii
Índice de figuras	11
1. Introdução e objetivos	16
1.1. Introdução.....	16
1.2. Objetivos.....	17
1.2.1. Objetivo geral	17
1.2.2. Objetivos específicos	17
2. Revisão bibliográfica.....	19
2.1. O combustível hidrogênio e suas tecnologias de obtenção	19
2.2 Aspectos gerais da reforma de etanol.....	21
2.2.1. A reforma a vapor de etanol	24
2.3. Catalisadores empregados na reforma de etanol	30
2.3.1 Catalisadores de níquel para a obtenção de hidrogênio.....	32
2.3.2. Catalisadores dopados com metais nobres e cobre.....	38
2.3.3 Alumina modificada: benefícios do magnésio	41
3. Procedimento experimental	45
3.1. Procedência dos materiais utilizados.....	45
3.2. Preparação dos catalisadores	45
3.2.1 Preparação de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio obtidos por diferentes métodos.....	46
3.2.1.1 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio pelo método de impregnações sucessivas	46
3.2.1.2 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio por impregnação simultânea de magnésio e níquel.....	47

3.2.1.3	Preparação de catalisadores por impregnação de níquel em óxido de alumínio e magnésio	47
3.2.1.4	Preparação de catalisadores por precipitação simultânea de compostos de níquel, alumínio e magnésio.....	48
3.2.2	Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio com diferentes teores de alumínio e magnésio.....	48
3.2.2.1	Preparação de catalisadores por precipitação simultânea de íons níquel, alumínio e magnésio com razão Al/Mg= 5	49
3.2.2.2	Preparação de catalisadores por precipitação simultânea de íons níquel, alumínio e magnésio com razão Al/Mg2.....	50
3.2.3	Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo metais dopantes.....	50
3.2.3.1	Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo cobre	50
3.2.3.2	Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo rutênio	50
3.2.3.3	Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo platina	51
3.2.3.4	Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo irídio	51
3.3.	Caracterização das amostras	52
3.3.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	52
3.3.2	Difração de raios X.....	53
3.3.3	Medida de área superficial específica e da porosidade.....	54
3.3.4	Redução à temperatura programada	55
3.3.5	Dessorção de amônia à temperatura programada	55
3.3.6	Dessorção de dióxido de carbono com temperatura programada.....	56
3.3.7	Espectroscopia Raman.....	57
3.3.8	Oxidação à temperatura programada	57

3.3.9. Termogravimetria	58
3.4. Avaliação catalítica.....	58
4. Resultados e discussão	61
4.1. Efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores de níquel, magnésio e alumínio	61
4.1.1 Espectros no infravermelho com transformada de Fourier	61
4.1.2. Difração de raios X.....	64
4.1.3. Medida da área superficial específica e de porosidade.....	70
4.1.4. Redução à temperatura programada	73
4.1.5. Dessorção de amônia à temperatura programada	78
4.1.6. Dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono.....	82
4.1.7. Reforma a vapor de etanol.....	86
4.2 Efeitos do teor de magnésio sobre as propriedades de catalisadores de níquel, magnésio e alumínio.....	95
4.2.1 Difração de raios X das amostras com diferentes teores de magnésio.....	95
4.2.2 Medida da área superficial específica e da porosidade das amostras com diferentes teores de magnésio.....	96
4.2.3 Redução à temperatura programada das amostras com diferentes teores de magnésio.....	97
4.2.4 Desempenho dos catalisadores com diferentes teores de magnésio na reforma do etanol	98
4.3. Influência de dopantes nas propriedades de catalisadores de níquel, magnésio e alumínio.....	100
4.3.1. Espectros no infravermelho com transformada de Fourier	100
4.3.2 Difratogramas de raios X.....	101
4.3.3. Medida da área superficial específica e de porosidade.....	103
4.3.4. Redução à temperatura programada	107
4.3.5. Dessorção de amônia à temperatura programada	109

4.3.6. Dessorção em temperatura programada de dióxido de carbono.....	111
4.3.7. Reforma a vapor de etanol.....	113
4.3.8. Espectroscopia Raman.....	120
4.3.9. Oxidação à temperatura programada dos catalisadores após a reação	123
4.3.10. Termogravimetria	124
5. Conclusões.....	126
6. Perspectivas	130
7. Referências	131

Resumo

A reforma a vapor de etanol é uma via promissora de obtenção de hidrogênio devido ao alto rendimento de hidrogênio, à baixa toxicidade do etanol e à baixa produção de monóxido de carbono. A produção de hidrogênio, a partir dessa tecnologia, é conduzida em presença de um catalisador, destacando-se aqueles baseados em níquel suportado em alumina. Apesar de diversas vantagens, existe a demanda pela melhoria desses sistemas, no que se refere à atividade, seletividade e resistência ao depósito de coque. Neste contexto, foram desenvolvidos catalisadores de níquel modificados para a reforma a vapor de etanol, visando a obter sistemas mais ativos, seletivos e com elevada resistência à formação de coque, quando comparados aos tradicionais catalisadores de níquel suportado em alumina. Com este objetivo, neste trabalho, foi avaliado o efeito do método de preparação, teor de magnésio e incorporação de dopantes (Ni/M 30; M= Cu, Pt, Ir, Ru) sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel (15%), alumínio e magnésio (Al/Mg= 5 e 2). Os catalisadores foram preparados por diferentes métodos, caracterizados por diversas técnicas e avaliados na reforma a vapor de etanol a 500 °C, com razão água/etanol 3. Em todos os casos, foram obtidos catalisadores constituídos por γ -alumina contendo magnésio, aluminato de níquel, óxido de níquel e, possivelmente, aluminato de magnésio. Todos os sólidos foram macroporosos contendo mesoporos interparticulares e com áreas superficiais específicas próximas entre si. Entretanto, as propriedades redutoras, ácidas e básicas das amostras, assim como as suas propriedades catalíticas na reforma a vapor do etanol, foram alteradas pelo método de preparação, teor de magnésio e presença de dopantes. Entre as variáveis estudadas, o método de preparação foi a mais relevante, produzindo as modificações mais significativas nos sólidos. Todos os catalisadores foram ativos na reforma a vapor do etanol e pouco seletivos a acetaldeído, éter etílico e propanona. Os rendimentos a hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano e eteno variaram de acordo com o método de preparação do catalisador, teor de magnésio e presença de metais dopantes. Entre os catalisadores obtidos, o mais promissor foi aquele preparado por impregnações sucessivas do magnésio e níquel sobre alumina, que levou a um elevado valor da razão H_2/CO (161) e a um baixo rendimento a eteno. Dessa forma, esse sistema é promissor para a produção de hidrogênio de alta pureza, especialmente para uso em células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEM), na qual a presença de monóxido de carbono é indesejável.

Abstract

Steam reforming of ethanol is a promising route of obtaining hydrogen due to the high hydrogen yield, low toxicity of ethanol and low carbon monoxide production. Hydrogen production from this technology is performed in the presence of a catalyst, mainly those based on alumina-supported nickel. Although advantageous, there is a demand for improving systems, concerning activity, selectivity and resistance to deposits of coke. In this context, modified nickel catalysts for steam reforming of ethanol were developed aiming to get more active and selective catalysts with higher resistance to coke formation, when compared to traditional alumina-supported nickel catalysts. With this goal, the effect of the preparation method, of magnesium content and of the incorporation of dopants ($M = \text{Cu, Pt, Ir, Ru Ni} / M = 30$) on the properties of nickel (15%), magnesium and aluminum ($\text{Al} / \text{Mg} = 5$ and 2) based catalysts was evaluated in this work. The catalysts were prepared by different methods, characterized by various techniques and evaluated in the steam reforming of ethanol at $500\text{ }^\circ\text{C}$ with water / ethanol = 3. In all cases, catalysts made of γ -alumina containing magnesium, nickel aluminate, nickel oxide and possibly magnesium aluminate were obtained. All solids were macroporous with interparticle mesopores and with specific surface areas close to each other. However, reducing, acidic and basic properties of the samples, as well as their catalytic properties in the steam reforming of ethanol, were changed by the preparation method, magnesium content and the presence of dopants. Among these variables, the preparation method was the most important one in producing the most significant changes in the solids. All catalysts were active in steam reforming of ethanol and showed low selectivity to acetaldehyde, ethyl ether and propanone. The hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide methane and ethane yields varied according to the preparation method of the catalyst, magnesium content and the presence of dopant metals. Among the obtained catalysts, the most promising is the one prepared by successive impregnations of magnesium and nickel on alumina, which led to a high value of H_2/CO (161) and a low ethene yield. Thus, this system is promising for producing hydrogen of high purity, especially for use in the cell type proton exchange membrane (PEM) fuel, in which the presence of carbon monoxide is undesirable.

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Exemplos de catalisadores de níquel empregados na reforma de etanol.....	34
Tabela 3.1 Procedência dos reagentes e gases usados durante a preparação das amostras.	45
Tabela 3.2 Nome e identificação das amostras preparadas neste trabalho. A percentagem de níquel foi mantida em 15% em todos os catalisadores.	53
Tabela 4.1.1 . Distâncias interplanares dos suportes baseados em alumina (Amostra A) e no óxido de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina e de níquel no suporte de alumínio e magnésio (NMA5IP) e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	68
Tabela 4.1.2. Distâncias interplanares obtidas dos difratogramas dos sólidos preparados por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina, referentes à fase do óxido de níquel.	69
Tabela 4.1.3. Tamanhos dos cristais de níquel calculados a partir dos difratogramas dos sólidos preparados por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina.	69
Tabela 4.1.4 Valores de área superficial específica de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), por impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas de magnésio e níquel (NMA5CI) em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP).	73
Tabela 4.1.5. Consumo total de hidrogênio até 100 °C, obtido das curvas de TPR dos catalisadores dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	77
Tabela 4.1.6 Valores da acidez total, acidez específica e distribuição de centros ácidos do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos	

catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP). 82

Tabela 4.1.7 Distribuição de centros básicos do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP). 84

Tabela 4.1.8. Conversão percentual de etanol, formação percentual de produtos gasosos e quantidade total de produtos líquidos, na reforma a vapor de etanol em 500 °C, por 6 h, sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultâneas (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP). 88

Tabela 4.2 1. Relação percentual de seletividade e razão H₂/CO dos produtos obtidos na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol= 3) sobre os catalisadores preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, nas razões Al/Mg= 5 (Amostra NMA5CP) e Al/Mg= 2 (Amostra NMA2CP). 99

Tabela 4.3.1 Distâncias interplanares X dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). 103

Tabela 4.3.2. Valores de área superficial específica dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). 106

Tabela 4.3.3. Valores de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio

(Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). 111

Tabela 4.3. 4. Distribuição percentual de centros básicos dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). 113

Tabela 4.3.5. Conversão de etanol e quantidades de produtos gasosos e líquidos formados na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol=3) sobre os catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). 116

Tabela 4.3.6. Relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), obtidas dos espectros Raman dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma a vapor de etanol. 122

Índice de figuras

Figura 2.1 Algumas das diversas tecnologias de obtenção de hidrogênio.	20
Figura 2.2. Gráfico da distribuição percentual dos tipos de reforma de etanol mais comumente estudados. Fonte: http://www.sciencedirect.com/science	24
Figura 2. 3 Formação de coque em função da temperatura e da razão água/etanol a 1 atm (ZHANG, 2009a; Wang, 2009).	26
Figura 2.4. Caminhos das principais reações envolvidas na reforma a vapor de etanol (HARYANTO, 2005 - adaptado).	29
Figura 2.5. Distribuição dos metais mais comumente empregados como fase ativa de catalisadores de reforma de etanol. Fonte: http://www.sciencedirect.com/science	33
Figura 2. 6. Distribuição de compostos frequentemente empregados na composição de suportes da reforma de etanol. Fonte: http://www.sciencedirect.com/science	41
Figura 3.1. Esquema ilustrativo da preparação dos catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio obtidos por diferentes métodos.	49
Figura 3.2. Esquema ilustrativo da preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo metais dopantes (platina, rutênio, irídio e cobre).	52
Figura 3. 3. Identificação da força do centro básico de acordo com as interações do dióxido de carbono (adaptado de COSIMO, 1998).	57
Figura 4.1.1. Espectros de FTIR dos precursores dos suportes baseados em alumina (Amostra A ncal) e em óxido com alumínio e magnésio obtido por precipitação simultânea (Amostra MA5P ncal).	62
Figura 4.1.2. Espectros de FTIR dos suportes baseados em alumina (Amostra A) e em óxido de alumínio e magnésio (Amostra MA5P).	62
Figura 4.1.3. Espectros de FTIR dos sólidos preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, antes da calcinação (Amostra NMA5CP ncal) e após a etapa de calcinação (Amostra NMA5CP).	63
Figura 4.1.4. Espectros de FTIR dos sólidos preparados por impregnação de níquel e magnésio no suporte baseado em alumina por impregnação simultânea (Amostra NMA5CI) e sucessiva (Amostra NMA5II), por impregnação de níquel no suporte	

baseado em alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) e por precipitação simultânea de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	64
Figura 4.1.5. Difratoogramas de raios X dos suportes baseados em alumina (Amostra A) em magnésio impregnado em alumina (MA5I) e nos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas (NMA5II) e simultâneas (NMA5CI) do níquel e magnésio em alumina. γ , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ϵ NiAl_2O_4 ; χ , NiO	66
Figura 4.1.6. Difratoograma de raios X do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (MA5P) e do catalisador obtidos por impregnação de íons níquel (NMA5IP). γ , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ϵ NiAl_2O_4	66
Figura 4.1.7. Difratoogramas de raios X dos catalisadores obtidos por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina e de níquel no suporte de alumínio e magnésio (NMA5IP) e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5IP). γ , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ϵ NiAl_2O_4 ; χ , NiO	67
Figura 4.1.8. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte obtido por precipitação de magnésio em alumina (Amostra MA5P) e dos catalisadores preparados por impregnação de níquel nesse suporte (Amostra NMA5IP), impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas (Amostra NMA5CI) de magnésio e níquel sobre a alumina e coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP).	71
Figura 4.1.9. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio obtidos por diferentes métodos de preparação: impregnação do níquel (NMA5IP) sobre óxido de alumínio e magnésio, impregnações sucessivas (NMA5II) e simultâneas (NMA5CI) de níquel e magnésio e coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	72
Figura 4.1.10. Perfis das curvas de redução dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre alumina (NA), sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	75

Figura 4.1.11. Ilustração da formação de fases e da redução dos compostos de níquel em função do método de preparação dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).....	79
Figura 4.1.12. Curvas de TPD de amônia do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).....	80
Figura 4.1.13. Curvas de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	83
Figura 4.1.14. Conversão de etanol na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol 3) sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	87
Figura 4.1.15. Formação de H ₂ (■), CO (▲), CO ₂ (▼), CH ₄ (◆) e C ₂ H ₄ (●) em função do tempo de reação, na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol=3), sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).	92
Figura 4.2.1. Difratogramas de raios X dos sólidos preparados por coprecipitação, com razão Al/Mg= 5 (Amostra NMA5CP) e 2 (Amostra NMA2CP). α, Al ₂ O ₃ ; β, MgAl ₂ O ₄ ; ε NiAl ₂ O ₄ ; χ, NiO.....	96

Figura 4.2.2. Perfis das curvas de redução dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio obtidos por coprecipitação íons alumínio, magnésio e níquel, na razão Al/Mg 2 (Amostra NMA2CP) e 5 (Amostra NMA5CP).....	97
Figura 4.2.3. Conversão de etanol na reforma a vapor (500 °C, vapor d'água/etanol=3) sobre os catalisadores preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, nas razões Al/Mg= 5 (Amostra NMA5CP) e Al/Mg= 2 (Amostra NMA2CP).....	99
Figura 4.3.1. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).	101
Figura 4.3.2. Difratomogramas de raios X dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). α : Al_2O_3 , β : $MgAl_2O_4$, ϵ : $NiAl_2O_4$, γ : IrO_2 e τ : RuO_2	102
Figura 4.3.3. Isotermas de adsorção e desadsorção de nitrogênio dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).....	104
Figura 4.3.4. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).....	105
Figura 4.3.5. Perfis das curvas de redução dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).	108
Figura 4.3.6. Curvas de TPD de amônia dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).	110

Figura 4.3.7. Curvas de TPD de dióxido de carbono dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).....	112
Figura 4.3.8. Conversão do etanol na reforma a vapor (500 °C, vapor d'água/etanol=3) sobre os catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).....	114
Figura 4.3.9. Formação de H ₂ (■), CO (▲), CO ₂ (▼), CH ₄ (◆) e C ₂ H ₄ (●) em função do tempo, na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol= 3), sobre os catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).....	119
Figura 4.3.10. Espectros Raman dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma do etanol.....	121
Figura 4.3.11. Perfis de oxidação à temperatura programada dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma a vapor de etanol.	123
Figura 4.3.12. Curvas termogravimétricas dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma a vapor de etanol.	124

1. Introdução e objetivos

1.1. Introdução

Atualmente, a principal fonte de obtenção de hidrogênio é constituída pelos combustíveis fósseis. Porém, o emprego desses combustíveis produz um alto teor de poluentes, como dióxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. Por outro lado, outras tecnologias de produção de hidrogênio, classificadas como limpas, como a eletrólise da água e a fotossíntese de algas, ainda enfrentam entraves tecnológicos e são de elevado custo, dificultando a aplicação em grande escala (BARROSO, 2011).

Nesse contexto, o etanol oriundo da cana-de-açúcar representa uma das alternativas mais promissoras, por ser de fonte renovável, possuir baixa toxicidade e ser pouco poluente. O dióxido de carbono liberado na atmosfera, durante sua combustão, é compensado no processo de fotossíntese da cana-de-açúcar e, diferente dos combustíveis fósseis, a queima de etanol não emite gases tóxicos como óxidos de enxofre, responsáveis por diversos danos ao meio ambiente (PROFETI, 2009; CHEN, 2009).

O hidrogênio pode ser obtido a partir do etanol por diferentes tecnologias, tais como a reforma a vapor, a reforma oxidativa e a desidrogenação, entre outras. A reforma a vapor de etanol é a mais promissora, devido ao alto rendimento de hidrogênio e à baixa produção de monóxido de carbono, que é indesejável, especialmente na corrente de hidrogênio destinada à célula a combustível (TANKSALE et al, 2010).

A produção de hidrogênio, a partir dessas diferentes tecnologias, é conduzida em presença de um catalisador heterogêneo. Este sólido contribui para favorecer a conversão de etanol em temperaturas mais baixas e, principalmente, para favorecer a produção de hidrogênio. Entre os catalisadores empregados nessa reação, destacam-se aqueles baseados em níquel suportado em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). As propriedades catalíticas do níquel, de favorecer a ruptura de ligações C-C, C-H, C-O e O-H, aliadas à alta área superficial específica e à estabilidade da alumina, tornam os catalisadores baseados em níquel suportado em alumina os mais empregados na produção de hidrogênio, tanto na reforma de etanol quanto na de metano (DAVDA, 2005).

Entretanto, os catalisadores de níquel podem ser facilmente desativados devido à deposição de coque na sua superfície (LIBERATORI et al, 2007; LIGURAS et al,

2003). A deposição de coque pode ser favorecida em superfícies ácidas e, como a alumina comumente apresenta superfície ácida, é necessária a dopagem do suporte com espécies químicas que apresentam propriedades básicas, tais como o óxido de magnésio. Porém, a presença de material alcalino também aumenta a temperatura de redução da fase ativa por favorecer a formação de espécies oxidadas estáveis. O suporte espinélio, $MgAl_2O_4$, por exemplo, embora apresente importantes propriedades, como alta resistência à sinterização, tende a produzir espécies de níquel de difícil redução, prejudicando o seu desempenho. Isso ocorre devido ao alto grau de interação do níquel com o suporte levando à formação de aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$). Esse efeito pode ser diminuído pela presença de metais nobres e cobre no sólido (BASAGIANNIS, 2008; PENKOVA, 2011). Além disso, a escolha do método de preparação tem mostrado exercer significativo efeito na atividade e seletividade dos catalisadores de níquel empregados na reforma a vapor de etanol (AKANDE, 2005a; FAJARDO, 2006), como consequência dos diferentes tamanho de partícula e fases formadas no sólido, entre outras características, que variam com o método de preparação.

Neste contexto, este trabalho objetivou melhorar o desempenho do catalisador de níquel suportado em óxidos de alumínio e de magnésio, avaliando-se o efeito do método de preparação sobre as propriedades dos sólidos obtidos. Além disso, foi estudada a influência dos teores de magnésio e alumínio e da adição de um segundo metal (cobre, platina, irídio e rutênio) sobre essas propriedades.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Desenvolver catalisadores de níquel modificados para a reforma a vapor de etanol, que apresentem atividade e seletividade, assim como resistência à formação de coque, superiores àqueles baseados em níquel suportado em alumina.

1.2.2. Objetivos específicos

1.2.2.1 Avaliar o efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxidos de alumínio e magnésio na reforma a vapor de etanol.

1.2.2.2 Avaliar a influência dos teores de magnésio e alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxidos de alumínio e magnésio na reforma a vapor de etanol.

1.2.2.3 Avaliar o efeito da adição de um segundo metal (cobre, platina, rutênio e irídio) nas propriedades e atividade de catalisadores de níquel suportado em óxidos de alumínio e magnésio na reforma a vapor de etanol.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O combustível hidrogênio e suas tecnologias de obtenção

Descoberto em 1781 por Henry Cavendish, o hidrogênio ganhou importância no início do século XX ao ser usado nos dirigíveis Zeppelins e, mais ainda, pelo uso industrial no processo Haber-Bosch de produção de amônia. Esse combustível destacou-se especialmente a partir da década de 70, durante a crise do petróleo, quando passou a ser considerado como uma possível fonte de energia. Atualmente ele é considerado, por muitos cientistas, como a principal fonte de energia no futuro (HOLLADAY et al, 2009; CHORKENDORFF, 2003).

A principal aplicação industrial do hidrogênio ainda é na síntese de amônia; porém, cada vez mais, ele tem sido empregado diretamente como fonte de energia em células a combustível. Isso se deve ao fato de que, embora o hidrogênio seja o mais simples e mais comum dos elementos químicos, sua molécula fornece mais energia por unidade de massa do que qualquer outra (CARLOS et al., 2004; HAGEMEYER, 2001). É por esta razão que o hidrogênio tem sido usado extensivamente nos programas espaciais, em que a característica crucial é o baixo peso do combustível (HOTZA, 2008). Essa propriedade torna o hidrogênio, sem dúvida, o combustível mais promissor nos dias atuais.

Apesar dessas vantagens, a produção de hidrogênio em grande escala exige o uso de tecnologias sofisticadas. Embora abundante, a maior parte do hidrogênio presente na Terra encontra-se quase exclusivamente na forma de compostos. Dessa forma, diversas tecnologias de obtenção foram e estão sendo desenvolvidas. Entre as principais (Figura 2.1.), destaca-se a eletrólise da água, a reforma a vapor ou oxidação parcial de gás natural, a fotossíntese de algas, a pirólise de biomassa, a reforma de alcoóis, a gaseificação de carvão e a reforma de óleos fósseis ou renováveis (HOLLADAY et al, 2009; TANKSALE, 2010).

A reforma a vapor de metano vem sendo considerada, desde 1930, como o principal processo industrial de produção de hidrogênio. Nessa época, sua produção foi impulsionada pelo aumento do uso de fertilizantes no cultivo de alimentos e pela disponibilidade, em grande escala, do gás natural e de outras fontes de hidrocarbonetos. Desde então, o processo de reforma a vapor vem se desenvolvendo e se mantendo como a tecnologia predominante na produção de gás de síntese e de hidrogênio, a partir do gás

natural. A alta razão molar hidrogênio/monóxido de carbono, obtida no processo, torna-o mais adequado à produção de hidrogênio destinado a células a combustível. Além disso, o processo é acompanhado pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor-d'água, que favorece o aumento desta razão maximizando, assim, a produção de hidrogênio. Uma desvantagem apresentada por essa reação é a ela ser endotérmica, o que torna o processo oneroso (TOPSOE, 2009; CHORKENDORFF, 2003).

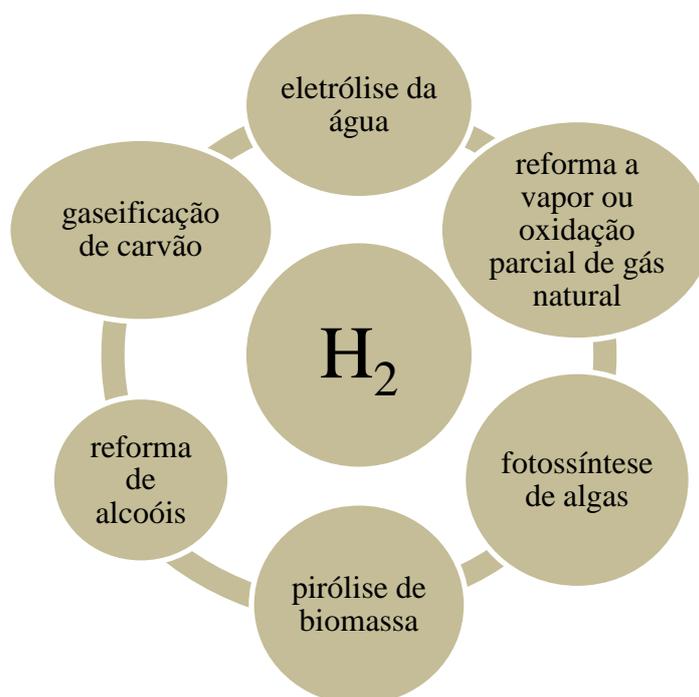


Figura 2.1 Algumas das diversas tecnologias de obtenção de hidrogênio.

A obtenção de hidrogênio através de combustíveis fósseis, embora bem estabelecida, produz um alto teor de poluentes, como dióxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. Além disso, as vias de produção classificadas como limpas, como a eletrólise da água e a fotossíntese de algas ainda enfrentam entraves tecnológicos e de custo, dificultando o seu emprego em grande escala (HOLLADAY et al, 2009; PRAKASH, 2014).

Por outro lado, o etanol oriundo da cana-de-açúcar é de fonte renovável, possui baixa toxicidade e é pouco poluente mostrando-se uma fonte promissora de obtenção de hidrogênio. O dióxido de carbono liberado em sua combustão é compensado durante o processo de fotossíntese da cana-de-açúcar e, diferente dos combustíveis fósseis, a

queima de etanol não emite gases tóxicos como óxidos de nitrogênio e de enxofre, responsáveis por diversos danos ao meio ambiente. Além disso, o uso de etanol também beneficia a economia brasileira, visto que o Brasil é o país de maior potencial de produção de cana-de-açúcar (GARCIA & LABORDE, 1991; OAKLEY & HOADLEY, 2010).

Outras matérias-primas são utilizadas para a obtenção de etanol. Na Europa e Estados Unidos da América, por exemplo, as principais fontes de etanol são a beterraba e o milho, respectivamente. Porém, o rendimento de etanol obtido com cana-de-açúcar é superior ao obtido das demais fontes e o cultivo dessa planta é favorecido pelo tipo de solo e de clima brasileiro (BION, 2012).

2.2 Aspectos gerais da reforma de etanol

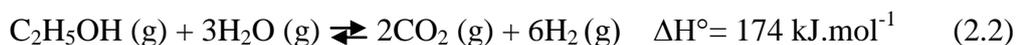
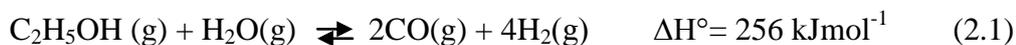
O etanol é um importante insumo da indústria de alimentos e do setor energético. O processo de obtenção mais eficiente desse produto é a fermentação de carboidratos, extraídos da cana-de-açúcar. A produção envolve várias etapas: plantio e colheita da cana-de-açúcar, moagem, filtração, fermentação e destilação. Na etapa de fermentação alcoólica, a glicose, em presença de enzimas de levedura, é transformada em etanol e dióxido de carbono. Esse processo, embora seja complexo, é considerado de baixo custo e alto rendimento em relação a outros, devido ao uso da cana-de-açúcar (BNDES, 2008; NETBIO, 2011).

O Brasil investe fortemente no emprego de etanol como aditivo e substituto da gasolina. Neste caso, programas como o Proálcool - criado em 1975 para incentivar o abastecimento da frota nacional de veículos leves com álcool- tornaram possível a criação de uma moderna infraestrutura de produção e distribuição de etanol, que se encontra atualmente disponível. Além disso, o Brasil está na vanguarda tecnológica de exploração energética de etanol (BNDES, 2008; NETBIO, 2011; NETAGRO, 2011).

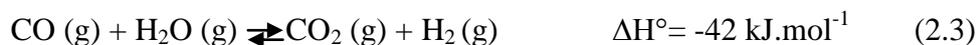
A obtenção de hidrogênio, a partir de etanol, pode ocorrer por diferentes processos tal como ocorre com o metano. Entre esses, pode-se citar a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma em fase líquida, a reforma a seco, a desidratação/decomposição de etanol e a reforma oxidativa ou autotérmica (TANKSALE, 2010).

A reforma a vapor de etanol, uma reação entre etanol e vapor d'água, tem como produtos desejáveis o hidrogênio e o dióxido de carbono (Equações 2.1 e 2.2). É uma

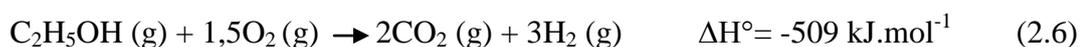
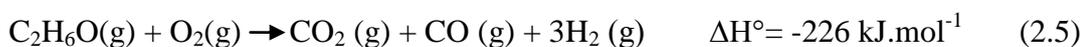
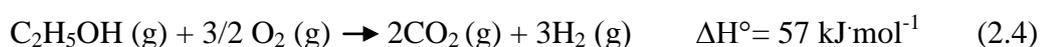
reação termodinamicamente favorecida em temperaturas elevadas e acompanhada por diversas outras reações. São propostos vários mecanismos para explicar a formação dos produtos finais apresentados. As reações e mecanismos favorecidos dependem, principalmente, da temperatura e do catalisador (AKANDE, 2005b; BUSCA, 2010).



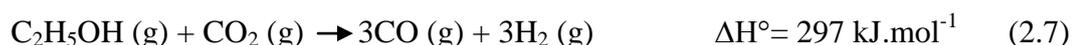
A reforma a vapor de etanol é normalmente acompanhada pela reação de deslocamento de monóxido de carbono por vapor d'água (Equação 2.3), conhecida como WGSR (*water gas shift reaction*). Diferente da reforma a vapor, ela é favorecida termodinamicamente em temperaturas mais baixas. Essa reação contribui para o aumento do rendimento de hidrogênio e para o consumo de monóxido de carbono; este último produto é indesejável na carga de hidrogênio destinada às células a combustível de membrana trocadora de prótons, pois envenena o ânodo de platina (AKANDE et al, 2005b; BUSCA, 2010).



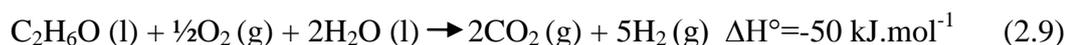
A oxidação parcial de etanol é comumente descrita como a reação de etanol em condições de baixo teor de oxigênio para gerar, preferencialmente, hidrogênio e dióxido de carbono. Depois da reforma a vapor, é considerado o processo mais promissor na obtenção de hidrogênio por reforma de etanol. Suas principais vantagens são a velocidade de obtenção e o baixo custo com energia, por ser uma reação exotérmica e não exigir a vaporização de um dos reagentes. Por outro lado, apresenta um rendimento a hidrogênio mais baixo do que a reforma a vapor visto não ser acompanhada da reação de deslocamento de monóxido de carbono. A concentração de oxigênio, as condições termodinâmicas e o catalisador podem favorecer a produção de monóxido ou de dióxido de carbono. A oxidação de etanol aumenta com o teor de oxigênio e, conseqüentemente, mais calor é liberado (Equações 2.4 a 2.6) (SANTUCCI, 2011; HUANG, 2011; VELU ET, 2002; DELUGA, 2011).



A reforma a seco de etanol, que consiste na reação de etanol com dióxido de carbono gerando monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 2.7), é considerada menos promissora do que as demais reações de reforma, devido à alta endotermicidade e à elevada formação de coque. Esses problemas, também observados na reforma a seco de metano, são agravados pela reatividade e pelo teor de carbono da molécula de etanol. Diversos estudos recentes (SILVA, 2011; LI, 2011; WU & KAWI, 2009) ainda buscam as condições termodinâmicas mais adequadas para minimizar esses efeitos.



A reforma autotérmica de etanol é o acoplamento da reforma a vapor com a reforma oxidativa (oxidação parcial e/ou total). Dessa forma, o calor liberado da segunda reação é absorvido na primeira. Uma vantagem atribuída a esse processo é a fonte interna de calor, que aumenta a eficiência e o controle dos produtos através da razão água/oxigênio/etanol alimentada no reator e diminui os custos (WANG, 2003; NAVES & NETO, 2009). Na prática, dificilmente é obtido um sistema autotérmico, ou seja, com a razão entre os reagentes adequada para que o calor final de reação seja nulo (Equação 2.8); entretanto, são obtidos processos próximos do regime autotérmico (Equação 2.9) (PEREIRA, 2008).



Na reforma de etanol em fase líquida, uma solução aquosa de etanol é aquecida em temperaturas que variam de 200 a 250 °C e pressões na faixa de 15 a 50 atm. Entre as vantagens, em relação aos demais processos, destacam-se a baixa temperatura de reação e o favorecimento da reação de deslocamento de monóxido de carbono. Por outro lado, o processo apresenta o custo, relacionado à separação dos produtos e as reações indesejáveis, como principais desvantagens. Além disso, o meio reacional dificulta o catalisador manter-se na forma reduzida, conduzindo a uma baixa seletividade (DAVDA, 2005).

A Figura 2.2 apresenta um gráfico da distribuição percentual dos tipos de reforma de etanol mais comumente estudados. Os dados foram obtidos de uma amostragem de 220 artigos pesquisados no sistema de busca *SCOPUS/Science Direct* pelo critério de relevância sob o termo *ethanol reforming* abrangendo trabalhos de 1992

a 2014. Esses dados não são fruto de um estudo estatístico rigoroso e visam apenas a ilustrar qualitativamente os resultados comumente encontrados em uma pesquisa rotineira. Os resultados da pesquisa indicam que a maioria dos catalisadores é avaliada na reforma a vapor, seguida da reforma autotérmica, reforma líquida e oxidação parcial. Isto pode ser relacionado ao fato de que, entre esses processos, a reforma a vapor ainda é o processo comercial mais empregado. A reforma de etanol, por sua vez, é o mais promissor para emprego industrial, principalmente devido às suas vantagens tecnológicas e econômicas.

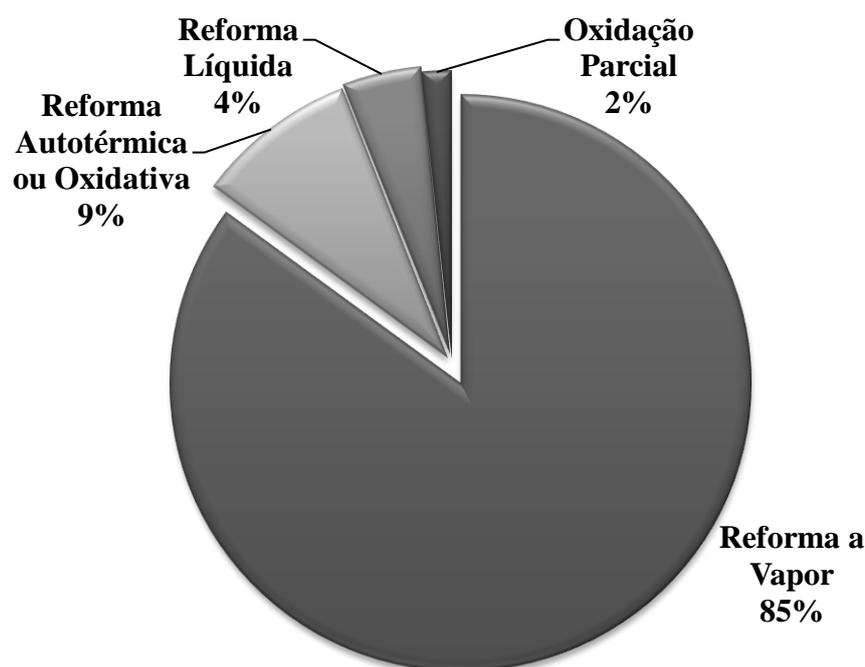


Figura 2.2. Gráfico da distribuição percentual dos tipos de reforma de etanol mais comumente estudados. Fonte: <http://www.sciencedirect.com/science>.

2.2.1. A reforma a vapor de etanol

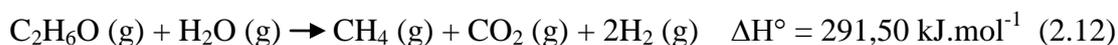
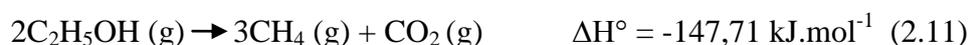
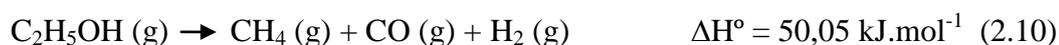
O estudo da reforma a vapor de etanol é relativamente novo quando comparado a processos como a reforma de metano e metanol. Um dos primeiros trabalhos nesse tema foi realizado por Garcia (1991), no qual foi conduzida uma análise termodinâmica das reações envolvidas e constatado que o processo de reforma a vapor de etanol era espontâneo quando conduzido à pressão atmosférica e a partir de 220 °C, obtendo-se altos valores de conversão a partir de 500 °C. Este trabalho foi, também, um dos

primeiros a identificar a presença de metano e eteno como importantes subprodutos do processo.

Uma variável importante desse sistema é a razão molar água/etanol. O seu aumento favorece significativamente o rendimento a hidrogênio e desfavorece o rendimento a produtos indesejados, eliminando o coque, por exemplo. Porém, o aumento de vapor d'água também eleva os custos de produção (Garcia & Laborde 1991; VASUDEVA, 1991). Neste aspecto, um estudo termodinâmico da reforma a vapor de etanol (HOLLADAY et al, 2009) mostrou que a razão água/etanol e a temperatura eram as variáveis que mais afetavam a produção de coque. Como pode ser observada na Figura 2.3, uma razão água/etanol superior a três é suficiente para inibir a formação de coque mesmo em condições de baixa temperatura e na ausência de catalisador.

As reações principais do processo (Equações 2.1 a 2.3) são acompanhadas por diversas outras, que, a depender das condições termodinâmicas, poderão ser significativas. Nesse sentido, destaca-se a formação de metano, apontada como uma das mais importantes. Em muitos sistemas, a reforma a vapor de metano gerado a partir de etanol é indicada como a principal fonte de hidrogênio (HOLLADAY et al, 2009; CAI, 2008; FATSIKOSTAS, 2002).

A produção de metano pode ocorrer através da decomposição de etanol gerando monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 2.10), dióxido de carbono (Equação 2.11), bem como pela própria reforma a vapor de etanol (Equação 2.12) (AS, 2007; VAIDYA e RODRIGUES 2006; HARYANTO, 2005; FATSIKOSTAS, 2002; GALVITA, 2001).



O eteno é outro produto gasoso comum nesse processo, embora seja indesejável. Ele é formado principalmente pela desidratação do etanol (Equação 2.13), favorecida em presença de catalisadores ácidos, e também pode ser obtido pela reação de metanação do monóxido de carbono (Equação 2.14).

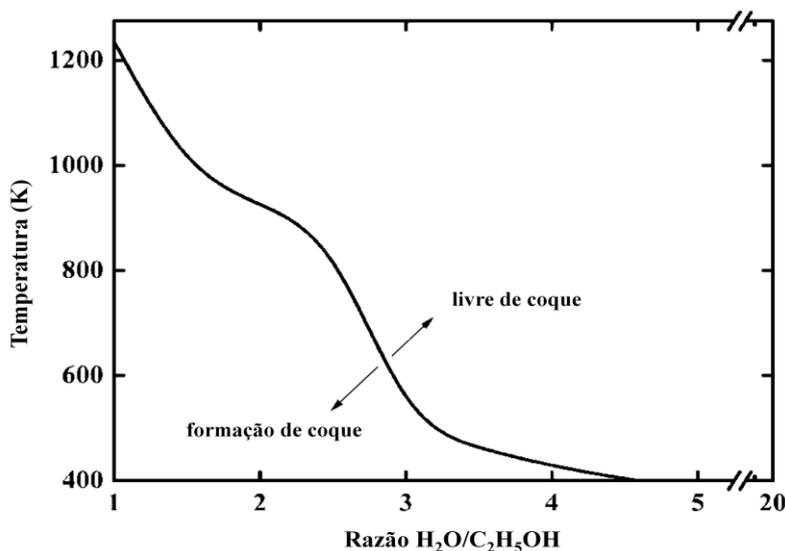
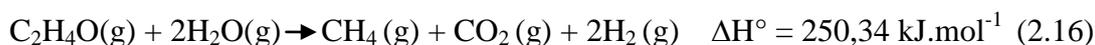
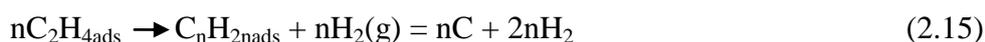
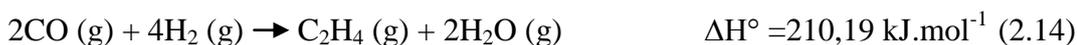


Figura 2. 3 Formação de coque em função da temperatura e da razão água/etanol a 1 atm (ZHANG, 2009a; Wang, 2009).

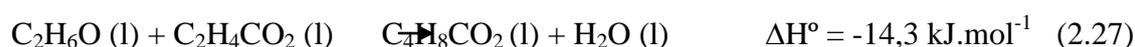
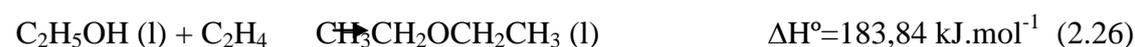
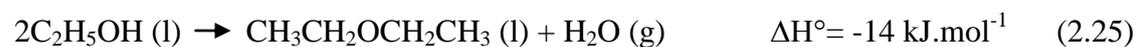
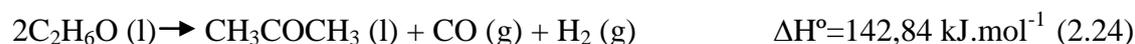
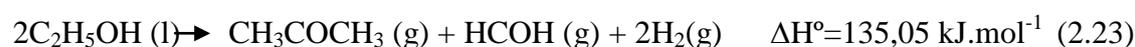
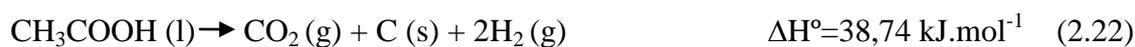
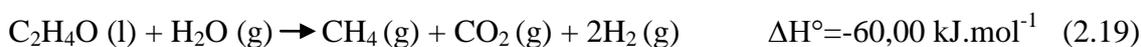
A molécula de eteno causa prejuízos ao sistema, pois origina coque por polimerização (Equação 2.15) (VAIDYA e RODRIGUES, 2006). A formação de eteno é comumente inibida pelo uso de catalisadores e pelo aumento da concentração de vapor d'água (Equação 2.16) (MAS, 2006; WANG, 2006).



Além dos produtos gasosos mencionados, também são obtidos produtos que, nas condições reacionais de temperatura e pressão, apresentam-se na fase líquida. Os principais produtos líquidos que podem ser gerados na reforma de etanol são acetaldeído, propanona e acetato de etila (MORALES, 2008; GOULA, 2004; FREITAS, 2010).

A formação de acetaldeído ocorre, principalmente, através da decomposição de etanol (Equação 2.17). O acetaldeído gerado pode decompor-se em metano (Equação 2.18), reagir com água também gerando metano (Equação 2.19) ou reagir com monóxido de carbono e gerar ácido etanoico (Equação 20) (NI, 2007; VAIDYA, 2006;

FATSIKOSTAS, 2004). Este, por sua vez, pode decompor-se gerando monóxido de carbono, dióxido de carbono e coque (Equações 2.21 e 2.22) (AS, 2007; VAIDYA e RODRIGUES, 2006; FATSIKOSTAS 2004). A formação de propanona também ocorre pela decomposição de etanol e pode vir acompanhada da formação de metanal (Equação 2.23), dióxido de carbono e água (Equação 2.24) bem como de hidrogênio (Equação 2.25) (MAS, 2006). A formação de éter etílico pode ocorrer pela decomposição de etanol (Equação 2.25), pela reação de etanol com eteno (Equação 2.26) ou através da reação de etanol com o ácido etanoico gerado no meio (Equação 2.27) (MAS, 2006).



As reações de desidrogenação de metano (Equação 2.29) e de Boudouard (Equação 2.30), assim como a polimerização de eteno (Equação 2.15), são as que mais produzem coque (NI, 2007; VAIDYA, 2006):



A concentração de produtos gasosos e líquidos depende das condições de reação tais como temperatura, razão água/etanol, pressão e tempo de contato dos reagentes com o catalisador, bem como, da natureza química do catalisador (AUPRÊTRE, 2002).

A Figura 2.4 apresenta um esquema simplificado dos diversos caminhos da reação de reforma a vapor de etanol, que podem originar os diferentes produtos, em presença de um catalisador (HARYANTO, 2005).

Os estudos termodinâmicos mostraram que a reforma a vapor do etanol é favorecida por baixas temperaturas, enquanto o rendimento a hidrogênio e a monóxido de carbono aumenta com a temperatura. Por outro lado, o aumento da pressão diminui o rendimento a hidrogênio enquanto a deposição de coque diminui com o aumento da razão água/etanol. Além disso, foi mostrado que substâncias como etileno, etanol e acetaldeído são instáveis no meio reacional (GARCIA e LABORDE, 1991; BSHISH, 2011; MITRA, 1996). Esses estudos também mostraram a importância do emprego de catalisadores seletivos a hidrogênio, como consequência da complexidade das reações envolvidas.

Diversos mecanismos foram propostos para a reforma de etanol. No mecanismo proposto por Akande. et al. (2005b), sobre um catalisador do tipo Ni/Al₂O₃ (Equações 2.31 a 2.34), a etapa inicial da reação é a ruptura da ligação C-C das espécies de etanol adsorvidas nas partículas de níquel. Em seguida, há a formação de espécies CH₄O e CH₂ adsorvidas que reagem com moléculas de água ainda na fase gasosa formando hidrogênio e dióxido de carbono. Porém, neste caso, os autores focalizaram apenas as reações desejáveis, não incluindo a formação de eteno e produtos líquidos.



O mecanismo proposto por Lu (2011), representado pelas Equações 2.35 a 2.49, considera a formação de metano sobre um catalisador do tipo Ru/Al₂O₃. Neste caso, a formação de metano ocorre a partir das espécies de etanol (Equação 2.36), como também por acetaldeído (Equação 2.43) e eteno (Equação 2.47), adsorvidas sobre o rutênio. A reforma a vapor de metano (Equação 2.38) é etapa que mais contribui para a produção global de hidrogênio no processo. Além disso, sua presença no mecanismo mostra a importância de se associar o conhecimento da tecnologia de reforma a vapor do metano com a reforma a vapor do etanol. O mecanismo apresenta, também, a

formação de hidrogênio pela reação de deslocamento do monóxido de carbono por vapor d'água (Equação 2.40) e de acetaldeído (Equação 2.43), eteno (Equação 2.48) e etano (Equação 2.49) adsorvidos.

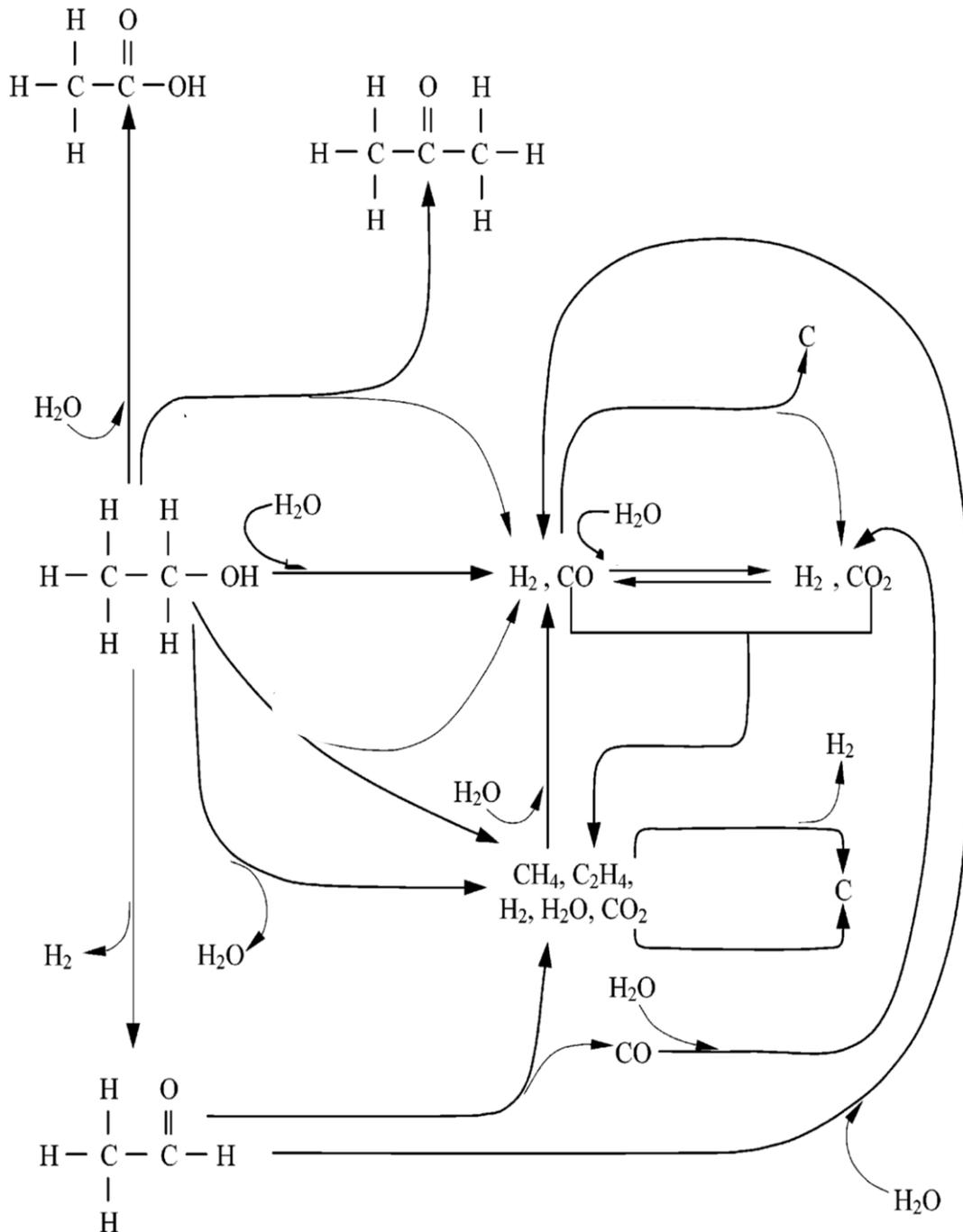
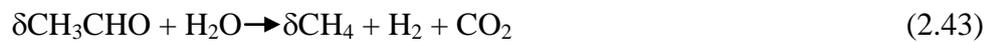
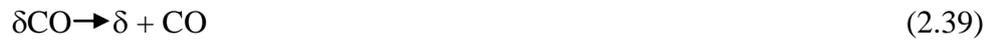
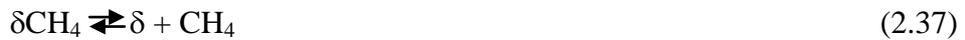


Figura 2.4. Caminhos das principais reações envolvidas na reforma a vapor de etanol (HARYANTO, 2005 - adaptado).



2.3. Catalisadores empregados na reforma de etanol

A produção de hidrogênio, a partir dos diferentes tipos de reforma de etanol, é sempre conduzida em presença de um catalisador. Este sólido pode favorecer a reação tanto pela diminuição da temperatura de reação quanto, principalmente, pelo aumento da seletividade a hidrogênio.

Os catalisadores empregados na produção de hidrogênio a partir de etanol devem, em especial, promover a desidrogenação da molécula reagente pela ruptura da ligação C-H. Em geral, os catalisadores com essa propriedade são ativos em todos os tipos de reforma, especialmente os metais nobres (ródio, platina, irídio e rutênio) e alguns não nobres (níquel, cobre, cobalto) (DUAN e SENKAN, 2005).

Uma grande variedade de catalisadores foi investigada na reforma de etanol, desde os metais nobres como ródio e os metais de transição não nobres (LUENGO, 1992; JR, 2010) até aos metais alcalinos (Dong, 2007) e alcalinos terrosos (LLORCA, 2001). Entre os metais nobres, destaca-se o ródio por apresentar alta atividade e seletividade a hidrogênio. Em um estudo anterior (AUPRETRE, 2005), abordando catalisadores de ródio suportado em um óxido do tipo $MgNiAl_2O_3$ na reforma a vapor de etanol, foi investigado o efeito do método de preparação e da natureza dos precursores, assim como do teor de ródio, sobre as propriedades dos catalisadores. Os resultados sugeriram que o catalisador de ródio favorece a migração de grupos hidroxila (-OH) na superfície dos sólidos, facilitando a reação de espécies do tipo CH_xO_y adsorvidas. Isto foi relacionado aos elevados valores de conversão e de seletividade a hidrogênio, que foram observados. Em outro estudo (CHEM, 2009c), foram empregados metais nobres (Ir, Ru, Rh e Pd) suportados em diferentes óxidos (Al_2O_3 , CeO_4 , ZrO_2 e La_2O_3), observando-se que o ródio, comparado ao demais metais, inibia a produção de etileno e acetaldeído. Além desses estudos, diversos trabalhos (GRASCHINSKY, 2010; AUPRETRE, 2005; CARVALHO, 2003) mostraram que os catalisadores de ródio são frequentemente empregados em estudos cinéticos da reforma a vapor de etanol, por favorecerem mecanismos mais simples de formação de hidrogênio. Porém, o ródio apresenta como desvantagem o alto custo.

Os catalisadores de platina também se apresentaram como sistemas promissores na reforma de etanol e têm sido avaliados como fase ativa em diferentes suportes (HE, 2012). Duan e Senkan (2005), por exemplo, avaliando vários catalisadores (Li, Cu, Zn, Nb, Zr, Fe, Co, Ni, Ir, entre outros) por análise fatorial, apontaram os catalisadores do tipo Pt/TiO_2 e Pt/CeO_2 como aqueles que conduziram aos valores mais elevados de conversão e rendimento a hidrogênio, em 300 °C.

Outro metal nobre que tem se destacado é o rutênio. Em um trabalho conduzido por Liguras e colaboradores (2003), foi investigado o desempenho de diferentes metais nobres (Rh, Rh, Ru, Pt, Pd) na reforma a vapor de etanol, sobre diferentes suportes (Al_2O_3 , MgO , TiO_2), variando-se o teor de metal (0 a 5% m/m). Foi observado que, sob determinadas condições de reação, o catalisador 5% Ru/Al_2O_3 foi capaz de converter completamente o etanol com uma seletividade a hidrogênio superior a 95%, além de apresentar metano como único subproduto.

Entre os metais mais estudados, destacam-se o níquel e o cobalto (TANKSALE, 2010; MATTOS, 2012; MOURA, 2012). O cobalto conduz a elevadas conversões, mas apresenta seletividade a hidrogênio limitada, quando comparado ao níquel, segundo alguns trabalhos (TANABE, 2010; CHEN, 2012). Por outro lado, o níquel é mais eficiente na ruptura da ligação C-C (DAVDA, 2005), que é uma etapa importante no mecanismo da reforma de etanol.

A Figura 2.5 apresenta uma distribuição percentual dos metais mais comumente utilizados, como fase ativa, de catalisadores empregados na reforma de etanol. Os dados foram obtidos a partir trabalhos apresentados em artigos científicos publicados de 1992 a 2014. A pesquisa foi realizada no sistema de busca *SCOPUS/Science Direct* pelo critério de relevância sob o termo *ethanol reforming*.

Esses resultados confirmam que o níquel é o metal mais utilizado em pesquisas sobre esse tema, seguido dos catalisadores de cobalto e cobre. Entre os metais nobres, o mais investigado é a platina, seguido do ródio, paládio, rutênio e irídio. Vale ressaltar que a presença do ferro está mais relacionada a sua função dopante do que como fase ativa. Embora ele possa desempenhar ambas as funções, apresenta mais baixa seletividade a hidrogênio (WANG, 2014; KWAK, 2010).

2.3.1 Catalisadores de níquel para a obtenção de hidrogênio

O metal níquel apresenta alta atividade catalítica em diversas reações, tais como a hidrogenação, a desidrogenação e a hidrogenólise. Além disso, é extensivamente utilizado em processos industriais de hidrotreatamento e craqueamento de derivados de petróleo, na reforma a vapor de gás natural e na hidrogenação de óleos vegetais, entre outros (CHORKENDORFF, 2003; BERROCAL, 2010; FUENTES, 2011).

A alta atividade e o baixo custo/benefício tornaram os catalisadores baseados em níquel os mais empregados na obtenção de hidrogênio ou gás de síntese, a partir de compostos orgânicos. Na reforma a vapor de metano, por exemplo, responsável pela maior parte do hidrogênio produzido industrialmente, emprega-se catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃ ou Ni/MgAl₂O₄ (TRIMM 1999; ALBERTON et al. 2007).

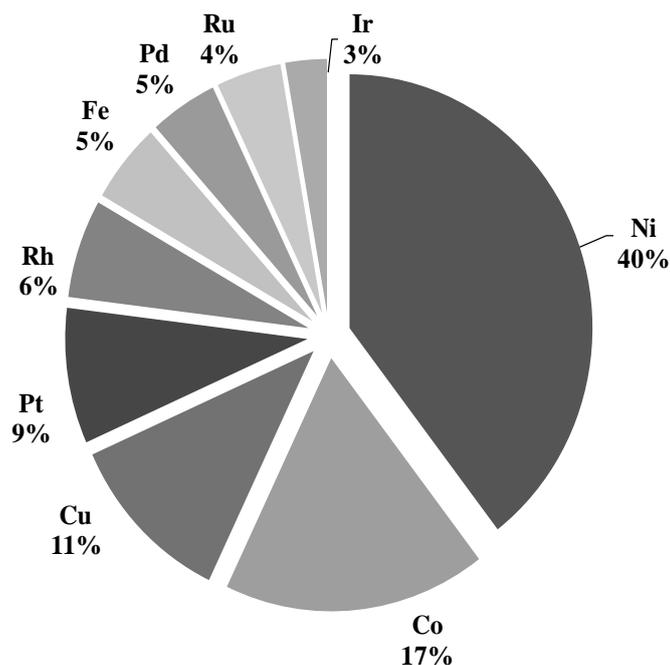


Figura 2.5. Distribuição dos metais mais comumente empregados como fase ativa de catalisadores de reforma de etanol. Fonte: <http://www.sciencedirect.com/science>.

As propriedades catalíticas do níquel também o tem tornado o principal catalisador empregado na produção de hidrogênio, a partir da reforma de etanol. Diversos estudos (NI, 2007; SANCHEZ-SANCHEZ, 2010; RASS-HANSEN, 2007) mostraram a alta atividade desse metal na ruptura de ligações C-C, C-H, C-O e O-H, o que o torna especialmente adequado às reações desse processo. Dessa forma, o catalisador de níquel vem sendo extensivamente investigado na reforma de etanol.

Na Tabela 2.1 são apresentados exemplos de alguns trabalhos que empregaram catalisadores de níquel, com diferentes suportes e contendo distintos dopantes, na reforma de etanol, visando a obter sistemas com alta estabilidade química e física. Nesses trabalhos, buscou-se obter catalisadores que além de apresentarem alta atividade e seletividade a hidrogênio, fossem mais resistentes à sinterização das partículas de níquel e ao depósito de coque, que são os principais responsáveis pela perda de atividade (AUPRETRE, 2005).

O depósito de coque, sobre catalisadores de níquel, tem sido largamente estudado na reforma a vapor do metano. Entretanto, no caso da reforma de etanol, a produção de coque pode ser um problema ainda mais acentuado do que na reforma de metano, pois a molécula de etanol possui uma razão H/C mais baixa e é mais reativa,

Tabela 2.1. Exemplos de catalisadores de níquel empregados na reforma de etanol

Sistema	Catalisador	T. de reação (°C)	Referência	
Oxidação parcial	Ni/Al ₂ O ₃	370-470	Rodrigues, 2009	
Reforma oxidativa ou autotermica	Ni/Al ₂ O ₃	500	Youn, 2008	
	Ni/Al ₂ O ₃ -Ce	550	Biswas, 2008	
	Ni/Al ₂ O ₃ -Co	550	Guil-López, 2010	
	Ni/Al ₂ O ₃ -Cr	650	Fierro, 2005a	
	Ni/Al ₂ O ₃ -Mg	550	Young, 2006	
	Ni/Al ₂ O ₃ -Zn	550	Velu, 2005	
	Ni/CeO ₂	650	Frusteri, 2006	
	Ni/MgO	650	Frusteri, 2006	
	Ni/TiO ₂	500	Young, 2010	
	Ni/ZnO	500	Young, 2010	
	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	650	Fierro, 2005	
	Ni-Cu/Nb ₂ O ₅	400	Furtado, 2011	
	Ni-Cu/SiO ₂	700	Fierro 2002	
	Ni-Rh/CeO ₂	300	Kugai, 2005	
	Ni/La ₂ O ₃	500	Lima, 2008	
	Ni-Cu/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	400	Furtado, 2011	
	Reforma a vapor	Ni/Al ₂ O ₃	400	Akande, 2005b
		Ni/ZrO ₂	400	Nurunnabi, 2005
Ni/Al ₂ O ₃ -Ag		500-900	Liberatori, 2007	
Ni/Al ₂ O ₃ -La		500-900	Liberatori, 2011	
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂		350-600	Jilei, 2008	
Ni/CeO ₂		650	Frusteri, 2006	
Ni/La ₂ O ₃		300- 1000	Sun, 2005	
Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃		500	Torres, 2007	
Ni/MgAl ₂ O ₄		350	Szjijártó, 2011	
Ni/MgO		550	Wang, 2010	
Ni/MgO-Al ₂ O ₃		400-600	Mathure., 2007	
Ni/TiO ₂		300-600	Denis, 2008	
Ni/ZnO		550	Wang, 2010	
Ni-Pt/CeO ₂ .Al ₂ O ₃		500	NAVARRO, 2013	
Ni-Cu/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂		400	Alonso, 2009	
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅		400	Alonso, 2009	
Ni-Cu/SiO ₂		600	Klouz, et al. 2002	
Ni-Fe/Al ₂ O ₄		600	Huang, 2008	
Ni-Rh/CeO ₂	300	Kugai, 2005		
Reforma em fase líquida	Ni/MgAl ₂ O ₄	200-250	Cruz, 2008	

devido ao seu grupo funcional OH (ALVARADO e GARCIA, 2010). Por outro lado, a sinterização é promovida principalmente pela temperatura de reação e, também, pelo meio reacional. Os grupos hidroxila produzidos pelo vapor d'água, ou até mesmo pela molécula de etanol, favorecem a sinterização do níquel (SEHESTED, 2003). Esses grupos contribuem para a oxidação de carbono depositado no sólido (CHOONG, 2011).

Por outro lado, o depósito de coque sobre catalisadores de níquel tem sido comparativamente menos estudado. A maioria dos estudos considera as diversas variáveis que podem afetar a atividade, seletividade e resistência à desativação, tais como o método de preparação e o uso de dopantes, entre outros. Akande (2005a), por exemplo, avaliou diversas amostras do catalisador Ni/Al₂O₃, preparados a partir de diferentes métodos de preparação, tais como coprecipitação, precipitação e impregnação e com diferentes teores de níquel (10 a 20%), na reforma do etanol. Os sólidos foram ativos na reação e seletivos a hidrogênio e os resultados de difração de raios X indicaram a formação da fase NiAl₂O₄. A conversão máxima foi alcançada com o catalisador contendo 15% de níquel quando obtido por precipitação, enquanto a seletividade máxima à hidrogênio foi observada com o sólido contendo 15% de níquel e obtido por coprecipitação. Em outro trabalho (FAJARDO, 2006), foi proposto um novo método de preparação de catalisadores esféricos do tipo Ni/Al₂O₃ para a reforma a vapor de etanol, utilizando um biopolímero (quitosana) e ácido acético. Neste caso, não foi observada a formação de monóxido de carbono, o que tornou o método de preparação altamente promissor. Além disso, a medida qualitativa das espécies de carbono depositadas indicou apenas a presença de coque amorfo.

O efeito de dopantes, sobre as propriedades do catalisador clássico de níquel, também tem sido extensivamente estudado. Youg e colaboradores (2007), por exemplo, avaliaram a função e o efeito de molibdênio no desempenho do catalisador Ni/Al₂O₃ na reforma autotérmica de etanol. Eles observaram que um teor de 7% de molibdênio foi suficiente para diminuir a interação entre o níquel e o suporte e facilitar a redução do níquel. Os catalisadores com teores de molibdênio abaixo de 9% apresentaram-se mais estáveis e com rendimento a hidrogênio significativamente superior, quando comparados àquele de níquel puro, a 550 °C.

Em outro trabalho (HANSEN, 2007), avaliou-se a atividade e a resistência à formação de carbono de catalisadores do tipo Ni/MgAl₂O₄ promovido com potássio e prata. Foi observado que, enquanto a prata favoreceu a formação de espécies de carbono

que encapsularam os cristais de níquel, a presença de potássio resultou em um sólido mais resistente ao coque.

Outro dopante investigado foi o ferro, em um trabalho (HUANG, 2008) em que foi estudado o efeito desse metal na durabilidade do catalisador de níquel empregado na reforma autotérmica, foi observado que a adição desse dopante promoveu a formação de uma mistura de óxidos do tipo espinélio (NiAl_2O_4 e FeAl_2O_4), que resultou em alterações nas propriedades estruturais e eletrônica dos sólidos. Foram obtidos valores de conversão de etanol e de seletividade a hidrogênio de cerca de 100%, em 600 °C, por 30 h. Porém, os resultados também sugeriram que a presença de ferro favoreceu o mecanismo de formação de etileno por desidratação. O sólido com o teor mais elevado de ferro (10%) apresentou a seletividade a hidrogênio baixa. Isso foi atribuído ao efeito catalítico do ferro sobre a metanação de monóxido e dióxido de carbono. A formação da fase FeAl_2O_4 foi atribuída à proximidade dos raios das espécies Fe^{2+} e Ni^{2+} , o que facilita a troca desses cátions na estrutura do aluminato e induz a formação de partículas de níquel mais dispersas. Posteriormente (HUANG, 2011), foi observado o efeito do ferro, em baixos teores, sobre as propriedades de catalisadores de mesma matriz ($\text{Ni}_{0,35}\text{Mg}_{2,65}\text{AlO}_x$) derivados de hidrotalcitas, empregados na reforma autotérmica de etanol. Os catalisadores dopados com ferro conduziram aos valores mais elevados de conversão e mostraram as mais altas seletividades a hidrogênio. Foi identificada a fase periclase em todas as amostras. Por outro lado, não foram encontradas as fases espinélio nas amostras contendo apenas alumínio e magnésio, mas apenas naquelas contendo ferro. Não foram identificadas fases referentes ao ferro após a redução do catalisador, indicando a total redução do metal e/ou a alta dispersão de seu óxido. Além disso, a amostra não dopada com ferro foi a menos estável e aquela que apresentou centros ácidos mais fortes, medida por adsorção de piridina.

Outro estudo (BARROSO, 2011) envolvendo óxidos do tipo espinélio ($\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$) modificados com praseodímio (0 a 6,7%), empregados na reforma a vapor de etanol, mostrou que a área superficial específica do sólido diminuiu com aumento do teor do dopante. Por outro lado, o catalisador isento desse metal foi o menos seletivo a hidrogênio, o mais seletivo a acetaldéido e o que desativou mais rapidamente. Observou-se, também, que a presença do dopante favoreceu a formação de coque do tipo filamentosos, o que pode justificar o aumento na conversão.

Além do óxido de magnésio, outros metais dopantes têm sido usados nas formulações de catalisadores baseados em alumina e níquel. Em um trabalho (SÁNCHEZ, 2007) no qual também se estudou a influência da dopagem no suporte sobre as propriedades dos catalisadores do tipo $Ni/M_xO_yAl_2O_3$ ($M=Ce, La, Zr$ e Mg) empregados na reforma a vapor, foi observado que o dopante influenciava as propriedades do sólido, tais como a acidez, a dispersão do níquel e a interação desse metal com o suporte. Entre os sistemas estudados, o catalisador impregnado com magnésio foi o que apresentou a atividade mais elevada, o que foi atribuído à sua baixa acidez e à alta dispersão do metal. Por outro lado, o lantânio e o cério foram apontados como os mais eficientes em inibir a formação de carbono filamentosos e os sólidos contendo lantânio e magnésio foram os que conduziram ao menor tamanho de partícula.

O lantânio também tem se destacado como um dopante eficiente de catalisadores de níquel suportado em alumina (VALLE et al. 2014). Quando catalisadores de níquel suportado em óxidos do tipo $Al_2O_3.SiO_2$ foram modificados pela adição de um segundo metal (lantânio, cobalto, cobre, zircônio ou ítrio) e avaliados na reforma a vapor de etanol, observou-se que a adição de baixos teores de lantânio inibia o crescimento de cristais de níquel e facilitava a redução do níquel. Além disso, o catalisador dopado com lantânio apresentou alta resistência à sinterização e ao depósito de coque. Todos os metais adicionados, com exceção do zircônio, favoreceram o aumento do rendimento a hidrogênio (ZHANG, 2009b). Por outro lado, trabalhos posteriores (LI et al. 2011b; SATO et al. 2013) mostraram que a atividade do catalisador Ni/ZrO_2 é fortemente influenciada pela fase do suporte, podendo esse ser também um catalisador altamente ativo e seletivo.

Além disso, em um trabalho anterior (SANCHEZSANCHEZ, 2007) avaliou-se catalisadores baseados em níquel contendo três espécies metálicas (alternando entre os íons de magnésio, cálcio, zinco, lantânio e cério). A combinação resultou em sólidos ativos e seletivos sendo os catalisadores com lantânio e cério os menos estáveis do que os demais. Os catalisadores com cálcio apresentaram dispersão de níquel mais elevada e foram os mais seletivos a hidrogênio.

2.3.2. Catalisadores dopados com metais nobres e cobre

Diversos trabalhos (DUAN e SENKAN 2005b; SZIJÁRTÓ et al 2011; GUARIDO, 2007; SATO et al 2012) mostraram que os metais nobres e o cobre são ativos na reação de reforma de etanol para produzir hidrogênio. Porém, enquanto o emprego de metais nobres, como fase ativa principal, eleva o custo do catalisador, o uso de cobre apresenta como desvantagem a elevada seletividade a produtos indesejáveis (VAIDYA e RODRIGUES 2006; Vaidya, 2006; MARINO et al. 2003). Dessa forma, a dopagem, ou seja, adição de um metal em baixo teor, ao catalisador de níquel, reúne as propriedades catalíticas dos metais nobre e/ou cobre com aquelas do níquel, produzindo um catalisador otimizado.

De modo geral, as pesquisas têm indicado que os catalisadores de níquel dopados com metais nobres e/ou cobre apresentam estabilidade térmica e química mais elevada, são mais ativos e são mais seletivos a hidrogênio. Isso tem sido observado tanto na reforma de metano (HUANG et al. 2006; TRIMM, 1999) quanto na reforma do etanol (CAVALLARO 1996; AUPRETRE et al. 2003).

Na maioria dos casos, a interação entre os átomos dos diferentes metais promove o aumento da estabilidade dos cristais de níquel por meio do controle do tamanho dos agregados (*ensembles*), resultando no aumento da dispersão (TRIMM, 1999; NURUNNABI, 2006). Isso pode explicar por que a dopagem desses metais aumenta a estabilidade térmica dos catalisadores de níquel. Essas interações dependem também da natureza química do dopante; por exemplo, diversos estudos da dopagem de diferentes metais em catalisadores de níquel apontaram que alguns metais (ferro, rutênio, ródio, irídio, platina, cobre, paládio, prata e ouro), em especial quando presentes em baixos teores, tendem a formar ligas com o níquel. As análises de microscopia eletrônica indicaram que, enquanto o ferro, o rutênio, o ródio, o irídio e a platina tendem a permanecer no interior dos cristais, outros dopantes como cobre, paládio, prata e ouro tendem a permanecer na superfície; porém esse comportamento pode ser alterado e depende de alterações nos parâmetros de preparação do catalisador (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

A dopagem com metais nobres e cobre também contribui para a estabilidade química, que pode ser aumentada pela interação dos átomos de níquel com o segundo metal, dificultando a oxidação do níquel durante a reação. Além disso, outros efeitos como o *spillover* contribuem para manter o níquel no estado metálico (MARIÑO, 1998;

KLOUZ, 2002). Dessa forma, tanto a estabilidade térmica quanto a química, promovidas pelo dopante, favorece o aumento de atividade do níquel, que também pode estar relacionada com a natureza catalítica do dopante, bem como com a mudança para um estado eletrônico que o torna mais ativo (DUAN e SENKAN, 2005b).

Em geral, o aumento de seletividade a hidrogênio é alcançado em função da atividade do dopante na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. O cobre, em especial, é apontado como o metal que apresenta atividade mais elevada que o níquel nessa reação, nas condições da reforma do etanol (DUAN e SENKAN, 2005b; BARROSO et al. 2006).

Em um dos primeiros trabalhos em que se estudou o efeito do cobre no catalisador de níquel empregado na reforma de etanol, foram empregados catalisadores de níquel suportado em alumina e dopados com cobre e potássio (Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃). Foram obtidos elevados valores de conversão e de seletividade a hidrogênio. Os sólidos foram calcinados na faixa de 450 a 800 °C e foi identificada a fase aluminato de cobre (CuAl₂O₄) apenas nas amostras calcinadas a partir de 700 °C. Nestas condições, não foi detectada a fase NiO, indicando que todo o níquel estava na forma de aluminato de níquel. Também foi sugerida a formação de um espinélio de superfície, CuAl₂O₃. Observou-se que os catalisadores tornaram-se menos ativos com o aumento da temperatura de calcinação, o que foi atribuído à formação do espinélio (MARIÑO, 2000). Em um trabalho posterior (MARINO et al, 2001), no qual foi avaliado o efeito do teor de níquel sobre as propriedades de catalisadores do tipo Cu-Ni-K/Al₂O₃ na reforma a vapor de etanol, observou-se que o aumento do teor do dopante favoreceu a gaseificação do coque e diminuiu a produção de acetaldeído e ácido acético. Quanto à estrutura do sólido, os resultados de difração de raios X sugeriram que o aumento do teor de níquel provocou a segregação da fase CuO.

Quando o catalisador de níquel dopado com cobre suportado em alumina foi utilizado na reforma oxidativa, observou-se uma conversão de 100% em 300 °C. (VELEU, 2002). Da mesma forma, catalisadores do tipo Ni-Cu/SiO₂ conduziram a altas conversões na reforma oxidativa e alta seletividade a hidrogênio (alcançando 96%) (FIERRO, 2002). A adição de magnésio e de cálcio, a esses catalisadores, alterou a interação metal/suporte e diminuiu a formação do coque, na reforma do etanol. O magnésio foi o dopante mais eficiente em aumentar a dispersão metálica, quando comparado ao cálcio (CARRERO, 2010).

Em outro trabalho, Marino e colaboradores (2003), estudando catalisadores do tipo Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ oriundos de hidrotalcitas na reforma do etanol, observaram a segregação de óxido de cobre (CuO) e a formação de um espinélio de superfície (CuAl₂O₄), além de aluminato de níquel. Neste caso, a presença de cobre favoreceu a rápida desidrogenação do etanol para formar acetaldeído e facilitou a redução do níquel. Em outro trabalho (WANG, 2009), em que foram empregados catalisadores mássicos de níquel e níquel-cobre na reforma a vapor do etanol, foi observada a conversão direta de etanol a hidrogênio em baixas temperaturas. Em temperaturas mais elevadas, ocorreu a reforma a vapor de metano e a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. O catalisador bimetalico mostrou-se mais estável e resistente ao depósito de coque mesmo com teor mais baixo de cobre (Ni_{0,99}Cu_{0,01}O).

Outros resultados promissores foram apresentados em trabalhos em que catalisadores de níquel foram dopados com metais nobres (KUGAI et al. 2005). Catalisadores do tipo Rh-Ni/CeO₂, por exemplo, foram empregados na reforma de etanol em baixas temperaturas, comparando-se o desempenho dos catalisadores na reforma autotérmica e na reforma a vapor. Foi observado que aqueles usados na reforma autotérmica conduziram à conversão completa do etanol, ao alto rendimento a hidrogênio e ao baixo rendimento a monóxido de carbono, em temperaturas inferiores a 400 °C. O catalisador bimetálico com razão Ni/Rh= 5 levou à conversão mais alta, enquanto aquele com razão Ni/Rh= 10 apresentou a mais alta seletividade a hidrogênio.

Em outro trabalho, Profeti e colaboradores (2009), ao empregarem catalisadores do tipo Ni/La₂O₃-Al₂O₃ modificados com metais nobres (platina e paládio) na reforma a vapor de etanol, observaram que o lantânio inibiu a formação de aluminato de níquel e o principal efeito promotor do metal nobre foi facilitar a redução do níquel. A presença dos metais nobres também estabilizou os centros de níquel reduzidos durante a reação, inibiu a formação do coque e levou a um aumento da conversão, mesmo quando presentes em baixos teores (0,1 a 0,5 %). Da mesma forma, Sanchez-Sanchez e colaboradores (2010), investigando o mecanismo de reforma a vapor sobre catalisadores do tipo Ni/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ e Pt-Ni/ γ -Al₂O, observaram que o catalisador de níquel dopado com platina (Pt-Ni/Al₂O₃) foi o mais estável, ativo e seletivo a hidrogênio, em relação ao catalisador monometálico de platina. Os resultados foram atribuídos ao fato do catalisador bimetálico favorecer o mecanismo de decomposição de intermediários do

tipo acetato, formados na superfície da alumina, em substituição ao mecanismo de decomposição de acetaldeído.

A Figura 2.6 apresenta a frequência com que alguns compostos são usados na composição dos suportes de catalisadores de reforma de etanol, baseando-se na amostragem de artigos utilizados como referência deste trabalho. A alumina é o composto mais utilizado como suporte, seguida do óxido de cério, óxido de zinco, óxido de zircônio, óxido de lantânio, sílica, óxido de magnésio, aluminato de magnésio (espinélio), óxido de ítrio, óxido de titânio, manganês, de nióbio e de cromo. Nota-se que os metais zinco, ítrio, manganês e cromo estão, na maioria dos casos, presentes em baixos teores, com a função de dopantes. Devem-se destacar os óxidos de magnésio e de alumínio, uma vez que eles frequentemente estão presentes em sólidos do tipo espinélio, como fase segregada (MARTINS, 2010).

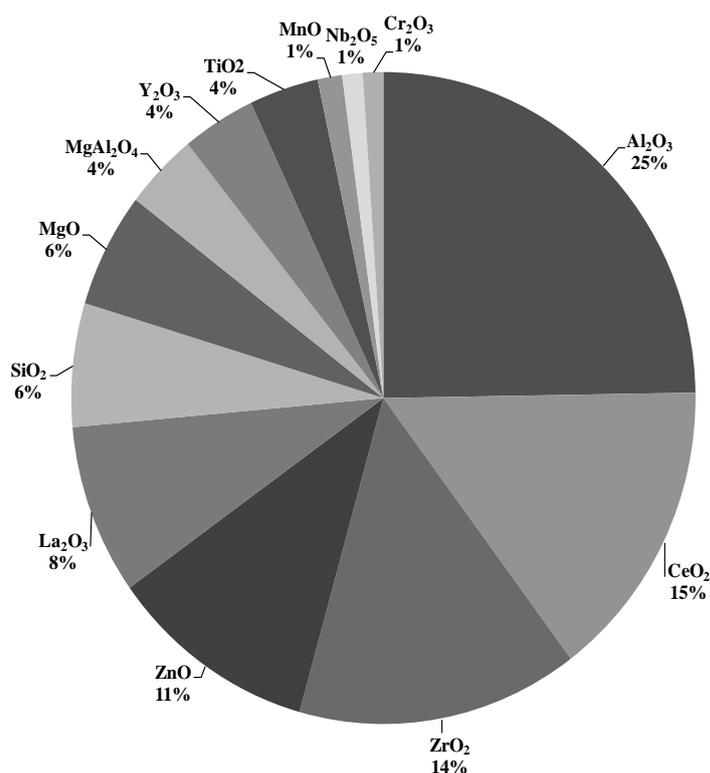


Figura 2. 6. Distribuição de compostos frequentemente empregados na composição de suportes da reforma de etanol. Fonte: <http://www.sciencedirect.com/science>

2.3.3 Alumina modificada: benefícios do magnésio

Como apresentado na Tabela 2.1, os óxidos de alumínio e de magnésio são os metais mais empregados como suporte de catalisadores de reforma de etanol. A alumina

tem sido empregada como o principal suporte de catalisadores de níquel para a produção de hidrogênio desde o início da utilização industrial desses sistemas (TOPSOE, 2009). Propriedades como elevada área superficial específica, porosidade e resistência térmica e química fazem com que esse suporte continue sendo um dos mais promissores, também nos catalisadores empregados na reforma de etanol (KUMAR, 2004).

Por outro lado, o óxido de magnésio possui alta estabilidade térmica e baixa acidez (FRUSTERI, 2004). A acidez é uma característica especialmente importante na escolha de um suporte de catalisadores para a reforma de etanol, pois os centros ácidos catalisam a formação de eteno, e conseqüentemente, favorecem a formação de coque, diminuindo a vida útil do catalisador (HUANG, 2011). Dessa forma, a combinação de alumina e magnésia conduz a um suporte com as propriedades da alumina aliadas à baixa acidez da magnésia (CARVALHO, 2009; MARTINS, 2010).

Além de serem mais resistentes ao depósito de coque, os catalisadores suportados em óxidos contendo alumínio e magnésio, também são mais ativos e seletivos. Isso tem sido relacionado à capacidade desse suporte em promover *spillover* das espécies O^* e OH^* adsorvidas. O transporte dessas espécies químicas para a fase ativa facilitaria a reação de reforma (produzindo de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono) em detrimento da decomposição (produzindo também eteno, aldeído, cetona, entre outros) (ARISTIDES e VERYKIOS, 2008).

Os óxidos contendo alumínio e magnésio podem também gerar diferentes fases, com variadas propriedades, a depender do teor e do método utilizado na preparação. Entre as fases mais comumente obtidas estão a periclase (típica da magnésia) que, em geral, é obtida quando o teor de magnésio no óxido predomina consideravelmente em relação ao de alumínio. Por outro lado, as fases da alumina (α , β , γ) geralmente predominam quando o teor de magnésio é baixo e a fase espinélio é favorecida em altas temperaturas e com razão estequiométrica dos metais alumínio-magnésio 2:1 ($MgAl_2O_4$). A mistura de duas ou mais dessas fases é comum quando os óxidos são formados em baixas temperaturas (KUMAR, 2004; MARTINS 2010; VALLE , 2014).

Em geral, esses catalisadores apresentam elevada estabilidade. Foi observado (SEHESTED, 2011), por exemplo, que os sistemas do tipo $Ni/MgAl_2O_4$ mantiveram-se

ativos na reforma a vapor de metano mesmo após 200 h de reação, em função, em parte, da estabilidade das partículas de níquel sobre esse suporte.

Um método comumente utilizado para preparar tais catalisadores tem sido via a decomposição térmica da hidrotalcita, devido à alta homogeneidade do sólido gerado. Este método tem sido utilizado para preparar catalisadores de níquel suportados em aluminato de magnésio empregados em diferentes sistemas incluindo a reforma de etanol em fase líquida (CRUZ, 2006) e a reforma a vapor do etanol (ZHANG, 2011). Porém, as modificações na preparação, mesmo de método mais tradicionais, pode gerar significativas mudanças na atividade e seletividade do catalisador Ni/MgAl₂O₄ (AKANDE, 2005b).

Outros metais alcalinos e alcalinos terrosos, como o sódio e o cálcio, também têm sido adicionados à alumina a fim de propiciar um suporte menos ácido. Porém, eles reduzem a área superficial específica do catalisador mais acentuadamente do que o magnésio (CHOONG, 2011), o que os torna menos convenientes que o magnésio.

A impregnação de magnésio em alumina foi extensivamente estudada no desenvolvimento de catalisadores empregados na reforma de metano. Especialmente no caso de catalisadores de níquel, uma desvantagem comum apresentada por esse sistema é que a presença de magnésio dificulta a redução do níquel e, conseqüentemente, diminui sua atividade catalítica (Roh, 2007). Isto está associado à migração dos íons Ni²⁺ para a estrutura do sólido, formando aluminato de magnésio e ocorre devido à mesma carga e à proximidade do raio dos íons Ni²⁺ e Mg²⁺ (ARENA, 1999). Além disso, o aumento de tamanho de partícula, após a dopagem de magnésio em Ni/Al₂O₃, também dificulta a redução de níquel (KOO, 2008).

Por outro lado, a estrutura do tipo NiAl₂O₄ não se forma em grande extensão ao longo do eixo perpendicular à superfície, pois a difusão do Ni²⁺ para o interior da γ -Al₂O₃ limita-se a um pequeno número de camadas (ALBERTON, 2006; NI, 2007). Dessa forma, o uso de metais nobres como dopantes, favorecendo o efeito *spillover* de hidrogênio na superfície desse material, e conseqüentemente facilitando a redução do níquel, tem resultado em catalisadores de níquel ainda mais ativos e estáveis (PROFETI, 2008).

Dessa forma, nesse trabalho buscou-se investigar o efeito do método de preparação e da presença de dopantes nas propriedades de catalisadores do tipo X-Ni/MgO.Al₂O₃ na reforma a vapor de etanol.

3. Procedimento experimental

3.1. Procedência dos materiais utilizados

Os reagentes e gases utilizados na preparação das amostras são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Procedência dos reagentes e gases usados durante a preparação das amostras.

Reagente/gás	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Nitrato de alumínio nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
Nitrato de magnésio hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99
Solução de hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$	Synth	98
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	97,0
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,99
Ácido hexacloroplatínico	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99
Cloreto de irídio hidratado	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9
Cloreto de rutênio hidratado	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,98
Ar sintético	O_2/N_2	White Martins	99,99
Hidrogênio	H_2	AGA	99,99
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	99,5
Hélio	He	White Martins	99,999
Mistura (redução)	5,0% H_2/N_2	White Martins	99,99
Mistura (medidas de área específica)	30% N_2/He	White Martins	99,999

3.2. Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores com distintas composições e por diferentes métodos, ou seja, sólidos (i) baseados em níquel, alumínio e magnésio preparados por

diferentes métodos, mantendo-se a razão atômica alumínio/magnésio= 5; (ii) baseados em níquel, alumínio e magnésio preparados por impregnação do suporte de óxido de alumínio e magnésio, variando-se a razão atômica alumínio/magnésio= 5 e 2 e (iii) baseados em níquel, alumínio e magnésio, preparados por impregnação do suporte de óxido de alumínio e magnésio, mantendo-se a razão atômica alumínio/magnésio=5 e impregnados com cobre, platina, irídio e rutênio. A Tabela 3.2 mostra as amostras obtidas.

3.2.1 Preparação de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio obtidos por diferentes métodos

Foram preparados catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio por diferentes métodos, mantendo-se a razão atômica alumínio/magnésio 5. Os sólidos foram preparados por: (i) impregnações sucessivas e (ii) simultâneas de íons magnésio e níquel sobre alumina, (iii) impregnação de íons níquel sobre óxido de alumínio e magnésio e (iv) precipitação simultânea dos íons níquel, alumínio e magnésio.

3.2.1.1 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio pelo método de impregnações sucessivas

Neste caso, inicialmente, foi preparada uma amostra de óxido de alumínio, que foi impregnado com nitrato de magnésio e, depois, com nitrato de níquel.

Na preparação da amostra de óxido de alumínio (por precipitação), empregou-se 250 mL de uma solução de nitrato de alumínio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e 200 mL de uma solução de hidróxido de amônio (30-32% v/v). As soluções foram adicionadas ($1,7 \text{ mL.min}^{-1}$) a um béquer contendo 100 mL de água, com o auxílio de uma bomba peristáltica. Durante a precipitação, o sistema foi mantido sob agitação e com pH em controlado entre 9,0 e 10,0. O sol obtido foi mantido sob agitação por 24 h, em temperatura ambiente, a fim de promover a estabilização do tamanho das partículas. Em seguida, a mistura foi centrifugada, lavada com água e novamente centrifugada. Os processos de centrifugação e lavagem foram realizados cinco vezes, a fim de eliminar o excesso de nitrato de amônio. O material obtido foi seco por 24 h, em $110 \text{ }^\circ\text{C}$, para eliminar a umidade e

aquecido ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), sob fluxo de ar ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 4 h, de modo a obter o óxido de alumínio (**Amostra A**).

Uma parte do sólido obtido (4,0 g) foi, então, dispersa em 12,0 mL de uma solução de nitrato de magnésio ($0,65\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), empregando-se, dessa forma, uma relação de 3 mL de solução para cada 1 g de sólido e razão em quantidade de matéria de íons alumínio/magnésio 5 (mol/mol). A suspensão foi mantida sob agitação em $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ até eliminar o excesso de umidade. Em seguida, o sólido foi seco e calcinado nas mesmas condições empregadas na preparação do óxido de alumínio (Amostra A), gerando a **Amostra MA5I**.

Após a calcinação, uma parte do suporte contendo alumínio e magnésio (4,0 g) foi impregnada com 12 mL de uma solução de nitrato de níquel ($0,85\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de forma a obter um sólido com 15% de níquel, calculado em relação ao suporte. Neste caso, foram empregadas as mesmas condições experimentais usadas na impregnação do magnésio, gerando a **Amostra NMA5II**.

3.2.1.2 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio por impregnação simultânea de magnésio e níquel

Neste método, 4,0 g de uma amostra de óxido de alumínio (Amostra A) foram dispersos em 24 mL de uma solução de nitrato de magnésio ($0,56\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrato de níquel ($0,43\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Em seguida, seguiu-se o procedimento experimental descrito no item 3.2.1.1, gerando a **Amostra NMA5CI**.

3.2.1.3 Preparação de catalisadores por impregnação de níquel em óxido de alumínio e magnésio

Na preparação dessas amostras, o suporte (óxido de alumínio e magnésio) foi preparado por coprecipitação a partir de 250 mL de uma solução de nitrato de alumínio ($1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 250 mL de uma solução de nitrato de magnésio ($0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e uma solução de hidróxido de amônio (30-32% v/v), que foram adicionadas a um béquer contendo 100 mL de água, com o auxílio de uma bomba peristáltica. O sol obtido foi mantido sob agitação por 24 h, em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi centrifugada, lavada com água e novamente centrifugada, por cinco vezes. O material

obtido foi seco por 24 h, em 110 °C e aquecido (5 °C.min⁻¹), sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹) até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h, de modo a obter a **Amostra MA5P**. Em seguida, uma parte do suporte (22,0 g) foi impregnada com 66 mL de uma solução de nitrato de níquel (0,88 mol.L⁻¹), nas mesmas condições descritas no item 3.2.1.1, gerando a **Amostra NMA5IP**.

3.2.1.4 Preparação de catalisadores por precipitação simultânea de compostos de níquel, alumínio e magnésio

Neste caso, o sólido foi preparado por precipitação, utilizando uma solução obtida pela mistura de 250 mL de solução de nitrato de alumínio (1,0 mol.L⁻¹), 250 mL nitrato de magnésio (0,20 mol.L⁻¹) e 250 mL nitrato de níquel (0,150 mol.L⁻¹). Esta solução e 500 mL de uma solução de hidróxido de amônio (30-32% v/v) foram adicionadas (1,7 mL.min⁻¹) a um béquer contendo 100 mL de água, com o auxílio de uma bomba peristáltica. Durante a precipitação, o sistema foi mantido sob agitação e manteve-se o pH em 10,0. O sol obtido foi mantido sob aquecimento em 60 °C, até eliminar o excesso de água. Em seguida, o material foi seco em 110 °C, por 24 h, para eliminar a umidade remanescente e calcinado nas mesmas condições descritas no item 3.2.1.1, gerando a **Amostra NMA5CP**.

A Figura 3.1 apresenta um esquema sumarizando os métodos utilizados na preparação das amostras correspondentes ao estudo do efeito do método de preparação sobre as propriedades dos catalisadores obtidos.

3.2.2 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio com diferentes teores de alumínio e magnésio

Foram preparados catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio por coprecipitação de todos os íons metálicos, em duas razões Al/Mg= 2 (Amostra NMA2CP) e 5 (Amostra NMA5CP).

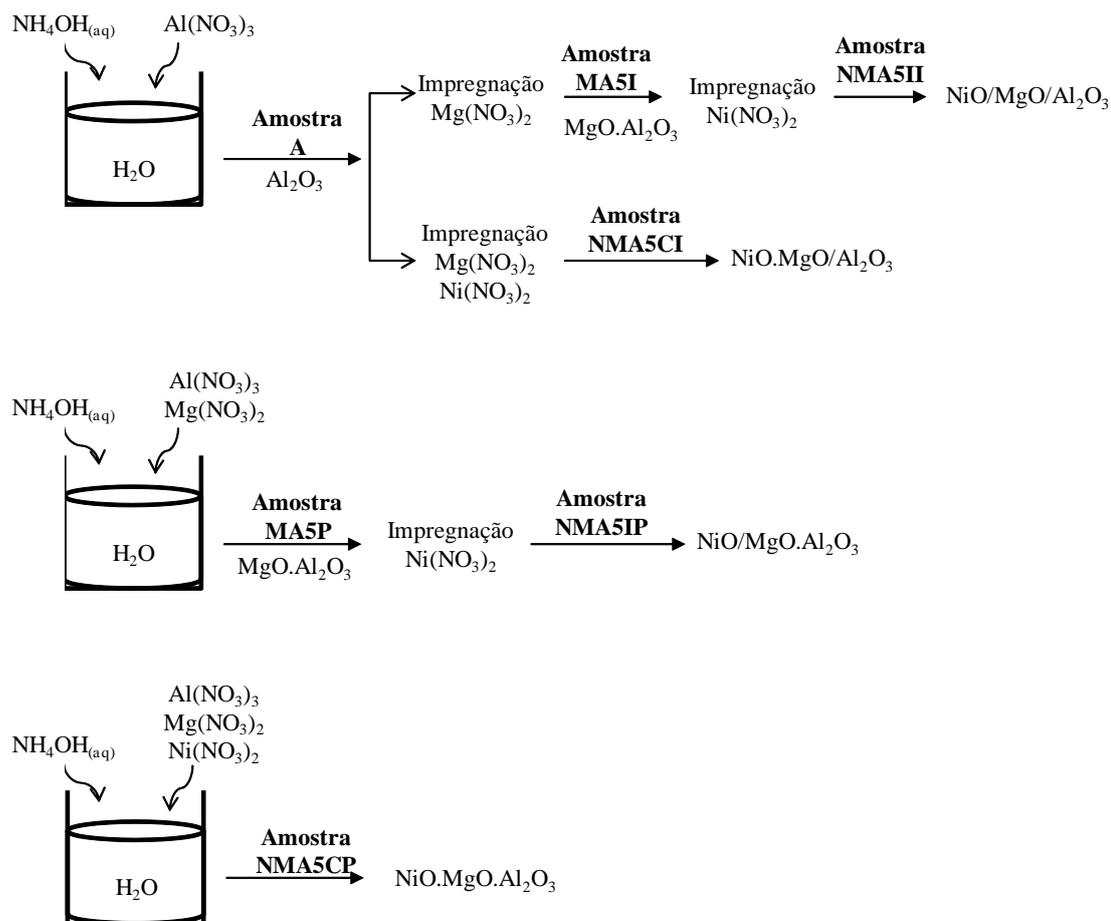


Figura 3.1. Esquema ilustrativo da preparação dos catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio obtidos por diferentes métodos.

3.2.2.1 Preparação de catalisadores por precipitação simultânea de íons níquel, alumínio e magnésio com razão Al/Mg= 5

Neste caso, o sólido foi preparado por precipitação, utilizando 250 mL de solução de nitrato de alumínio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), 250 mL nitrato de magnésio ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$), 250 mL nitrato de níquel ($0,150 \text{ mol.L}^{-1}$) e 500 mL de solução de hidróxido de amônio (30-32% v/v). As soluções dos sais metálicos foram misturadas e adicionadas, simultaneamente com a solução de hidróxido de amônio, a um béquer contendo 100 mL de água, com vazão de cerca de $1,7 \text{ mL.min}^{-1}$, através de uma bomba peristáltica. Durante a precipitação, o sistema foi mantido sob agitação e o pH foi mantido em 10,0. O sol obtido foi mantido sob aquecimento em $60 \text{ }^\circ\text{C}$, até eliminar o excesso de água. O material obtido foi seco por 24 h, em $110 \text{ }^\circ\text{C}$, para eliminar a umidade e calcinado nas mesmas condições descritas no item 3.1.1, gerando a **Amostra NMA5CP**.

3.2.2.2 Preparação de catalisadores por precipitação simultânea de íons níquel, alumínio e magnésio com razão Al/Mg₂

O procedimento descrito no item 3.2.2.1 foi repetido, utilizando 250 mL de solução de nitrato de alumínio (1,0 mol.L⁻¹), 250 mL nitrato de magnésio (0,50 mol.L⁻¹), 250 mL nitrato de níquel (0,180 mol.L⁻¹) e 400 mL de solução de amônia P. A. gerando o sólido com razão atômica alumínio/magnésio=2 (**Amostra NMA2CP**).

3.2.3 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo metais dopantes

Neste caso, foram preparados catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo platina, rutênio, irídio e cobre, empregando-se o catalisador obtido por impregnação do níquel sobre o suporte de alumínio e magnésio (**Amostra NMA5IP**).

3.2.3.1 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo cobre

Na obtenção dessa amostra, 4,0 g do catalisador obtido por impregnação do níquel sobre o suporte de alumínio e magnésio (**Amostra NMA5IP**) foi dispersa em 12 mL de uma solução de nitrato de cobre (0,0284 mol.L⁻¹), de forma a obter uma relação em quantidade de matéria níquel/cobre 30 (mol/mol). A mistura foi aquecida em 60 °C sob agitação até perder o excesso de umidade e seca em 110 °C. Em seguida, o sólido foi aquecido (5 °C.min⁻¹), sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹) até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h, de modo a obter a **Amostra CN30MA5IP**.

3.2.3.2 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo rutênio

O catalisador obtido por impregnação do níquel sobre o suporte de alumínio e magnésio (**Amostra NMA5IP**) (4,0 g) foi disperso em 12 mL de uma solução de cloreto de rutênio (0,0149 mol.L⁻¹), de forma a obter uma relação em quantidade de matéria níquel/rutênio 30 (mol/mol). A mistura foi aquecida em 60 °C sob agitação até perder o

excesso de umidade e seca em 110 °C. Em seguida, o sólido foi aquecido (5 °C.min⁻¹), sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹) até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h, de modo a obter a **Amostra RN30MA5IP**.

3.2.3.3 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo platina

O catalisador obtido por impregnação do níquel sobre o suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) (4,0 g) foi disperso com 12 mL de solução de ácido hexacloroplatínico hexa-hidratado (0,0284 mol.L⁻¹), de forma a obter uma relação em quantidade de matéria níquel/platina 30 (mol/mol). A mistura foi aquecida em 60 °C, sob agitação, até perder o excesso de umidade e o sólido foi seco em 110 °C. Em seguida, a amostra foi aquecida (5 °C.min⁻¹), sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹), até 800 °C permanecendo nessa temperatura por 4 h, de modo a obter a **Amostra PN30MA5IP**.

3.2.3.4 Preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo irídio

Neste caso, dispersou-se 4,0 g da Amostra NMA5IP (obtida por impregnação do níquel sobre o suporte de alumínio e magnésio) em 12 mL de uma solução de cloreto de irídio (0,0284 mol.L⁻¹), de forma a obter uma relação em quantidade de matéria níquel/irídio 30 (mol/mol). A mistura foi aquecida em 60 °C sob agitação até perder o excesso de umidade e seca em 110 °C. Em seguida, o sólido foi aquecido (5 °C.min⁻¹), sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹) até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h, de modo a obter a **Amostra IN30MA5IP**.

A Figura 3.2 ilustra um esquema resumindo a preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio (razão alumínio/magnésio 5) contendo metais dopantes.

A Tabela 3.2 permite identificar as amostras obtidas de acordo com a composição nominal e tores dos metais presentes em cada sólido.

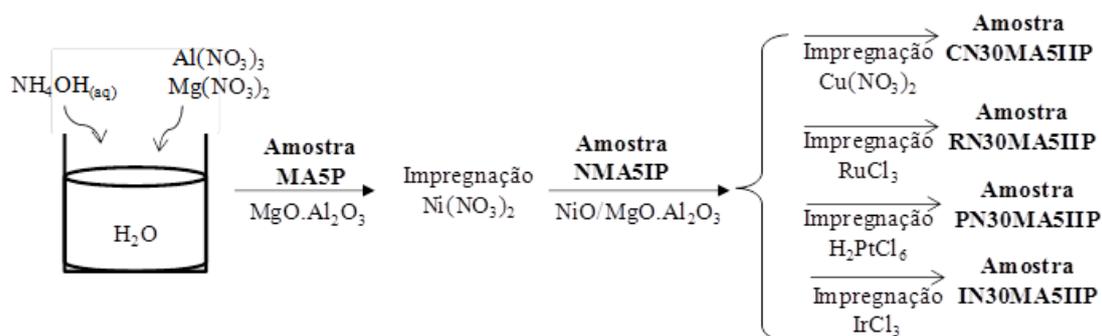


Figura 3.2. Esquema ilustrativo da preparação de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio contendo metais dopantes (platina, rutênio, irídio e cobre).

3.3. Caracterização das amostras

3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite medir a intensidade da radiação emitida, na região do infravermelho, em função da variação do momento de dipolo das ligações como consequência de movimentos vibracionais e/ou rotacionais. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier fornece espectros com maior sensibilidade e precisão em relação aos espectros obtidos ~~sem~~ na técnica convencional. Isso ocorre devido a um tratamento matemático que transforma a frequência de infravermelho em frequência de áudio na região em que os detectores são capazes de localizar tanto a frequência, quanto à intensidade da luz (NIEMANTSVERDIET, 2007).

Nos experimentos de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizadas com brometo de potássio. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras, em um equipamento Spectrum One-FT-Spectrometer da Perkin Elmer.

Tabela 3.2 Nome e identificação das amostras preparadas neste trabalho. A percentagem de níquel foi mantida em 15% em todos os catalisadores.

Amostras	Composição nominal	Razão Al/Mg (mol/mol)	Razão Ni/X (mol/mol)
A	Al ₂ O ₃	-	-
MA5P	MgO.Al ₂ O ₃	5	-
MA5II			-
NMA5II			-
NMA5IP	Ni/MgAl ₂ O ₄	5	-
NMA5CI			-
NMA5CP			
NMA2CP		2	-
NMA5IP	Ni/MgAl ₂ O ₄		-
CN30MAIP	Cu-Ni/MgAl ₂ O ₄		
PN30MA5IP	Pt-Ni/MgAl ₂ O ₄	5	30
RN30MA5IP	Ru-Ni/MgAl ₂ O ₄		
IN30MA5IP	Ir-Ni/MgAl ₂ O ₄		

3.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X é uma das mais antigas e comuns técnicas de caracterização de catalisadores. É usada para identificar as fases cristalinas por meio dos parâmetros estruturais usando a equação de Bragg, bem como para obter uma indicação do tamanho médio do cristal. O princípio da técnica é o espalhamento elástico de fótons de raios X por átomos em uma estrutura periódica (NIEMANTSVERDIET, 2007).

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos usando-se um equipamento XRD600 da Shimadzu, com filtro de níquel. As amostras foram expostas à radiação de CuK α , gerada a 30 kV e 20 mA. A varredura foi conduzida na faixa de 2 θ de 10 a 80°.

A identificação de fases das amostras foi realizada comparando-se as distâncias interplanares com as Fichas ICSD (*Crystallographic Open Database*). O tamanho de cristal foi medido utilizando-se o pico principal, atribuído ao óxido de níquel, na Equação de Scherrer (Equação 3.1), em que K é um valor constante (0,9), λ é o comprimento de onda (1,5406 Å), B é a largura do pico à meia altura e θ é ângulo de Bragg.

$$D = K\lambda / B\cos\theta \quad (3.1)$$

3.3.3 Medida de área superficial específica e da porosidade

Durante os experimentos, utilizou-se aproximadamente 0,3 g de amostra, que foi submetida a um tratamento prévio, visando à limpeza da superfície, através de vácuo, sob pressão de 10 μ mHg durante 30 min. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico a 200 °C, por 60 min sob fluxo de nitrogênio, também visando à remoção de umidade e/ou impurezas adsorvidas no sólido. A amostra foi, então, aquecida a 200 °C por 2 h, sob vácuo de 10^{-6} Torr. Os experimentos de fissisorção de nitrogênio foram realizados a 77 K, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020.

As áreas superficiais específicas das amostras foram determinadas empregando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1938. O método de BET baseia-se na Equação 3.2, em que P representa a pressão do sistema; P_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorbato; V é o volume adsorvido; V_m é o volume requerido para recobrir a superfície do adsorbente com uma monocamada do adsorbato e C expressa os calores de adsorção (CIOLA, 1981).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (3.2)$$

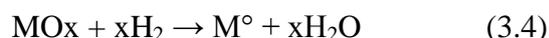
O volume da monocamada está relacionado com a área superficial específica do sólido, conforme a Equação 3.3 (CIOLA, 1981), sendo S_g a área superficial específica expressa em $m^2 \cdot g^{-1}$, N o número de Avogadro, a_m a área ocupada por uma molécula do adsorbato e n_m^a a capacidade da monocamada. O princípio da medição da área superficial específica é fissisorver um gás inerte como nitrogênio e determinar quantas moléculas são necessárias para formar uma monocamada sobre a amostra (FIGUEIREDO, 2007).

$$S_g = n_m^a \cdot N_{a_m} \quad (3.3)$$

Além da área superficial específica, outros parâmetros texturais (volume específico de poros, porosidade e distribuição de poros) são determinados a partir das isotermas de adsorção (CIOLA, 1981; FIGUEIREDO, 1987).

3.3.4 Redução à temperatura programada

A redução é uma etapa essencial na ativação da maioria dos catalisadores com centros ativos metálicos. Dessa forma, os óxidos de muitos metais precisam ser reduzidos antes da avaliação catalítica (Equação 3.4). Uma vez que a redução dos óxidos precursores das fases ativas deste trabalho não é termodinamicamente favorável à temperatura ambiente (HAGEN, 2006), torna-se necessário identificar uma temperatura em que a cinética da reação seja eficiente para se alcançar a redução completa, nas condições do experimento (LIDE, 2003). Esse valor é obtido através de experimentos de redução à temperatura programada.



Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados em um equipamento AutoChem 2920, da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para a eliminação de compostos voláteis, durante o qual o sólido (0,0500 a 0,150 g) foi mantido sob fluxo de nitrogênio por 30 min, em 160 °C. Durante a análise, a amostra foi aquecida (10 °C.min⁻¹) na faixa de 30 a 1000 °C, sob fluxo (30 mL.min⁻¹) de uma mistura 5% H₂ em N₂. A água formada, durante a redução, foi retida em um *trap*, onde foi resfriada por uma mistura de etanol e nitrogênio líquido.

3.3.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

A acidez total das amostras foi determinada através de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃). A molécula de amônia é uma sonda adequada para a determinação das propriedades ácidas de catalisadores sólidos, pois possui forte caráter básico e pequeno diâmetro (2,6 Å) podendo alcançar facilmente os poros. Dessa forma, a quantidade de amônia adsorvida é proporcional à concentração de centros

ácidos no sólido. Além disso, a temperatura de dessorção de amônia informa sobre a força dos centros ácidos, pois quanto mais forte a acidez mais alta a temperatura de dessorção (MANRÍQUEZ, 2004).

Durante os experimentos, mediu-se a amônia adsorvida por pulsos, usando um equipamento TPD/TPR 2900, Micromeritics. Inicialmente, a amostra (cerca de 0,05 g) foi aquecida a 300 °C, sob fluxo de hélio, a fim de eliminar as impurezas. Em seguida, foi aquecida até 110 °C, sob fluxo do mesmo gás. A adsorção de amônia foi conduzida pela injeção de quantidades conhecidas desse gás, a partir de um *loop* mantido a 75 °C, até à saturação da amostra. O sistema foi, então, aquecido até 775 °C, sob fluxo de hélio, a fim de se obter o perfil de TPD de amônia. A acidez foi calculada considerando-se as áreas dos picos de adsorção de amônia, tomando-se o último pico como sendo de calibração. O volume do gás adsorvido, assim como na análise de TPR, foi medido através da soma das áreas abaixo da curva dos picos de dessorção. A partir desse volume, foi calculada a acidez dos sólidos.

Os experimentos foram realizados na *Universidad de Concepción*, Chile.

3.3.6 Dessorção de dióxido de carbono com temperatura programada

Os centros básicos, responsáveis pela adsorção de dióxido de carbono, são próprios da natureza química do material ou são gerados por vacâncias catiônicas. A natureza e força da interação da molécula de dióxido de carbono com o sólido resultará na formação de diferentes espécies químicas e poderá ser usada para classificar os centros básicos como fracos, moderados ou fortes, como ilustra a Figura 3.3.

Os experimentos de dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂) foram conduzidos após a etapa de TPD-NH₃, utilizando o equipamento TPD/TPR 2900, Micromeritics. A amostra foi aquecida até 80 °C, sob atmosfera de dióxido de carbono e mantida nessa temperatura por 1 h. Em seguida, foi aquecida até 100 °C sob fluxo de hélio, resfriada até à temperatura ambiente e aquecida sob fluxo de hélio até 850 °C.

Os experimentos foram realizados na *Universidad de Concepción*, Chile.

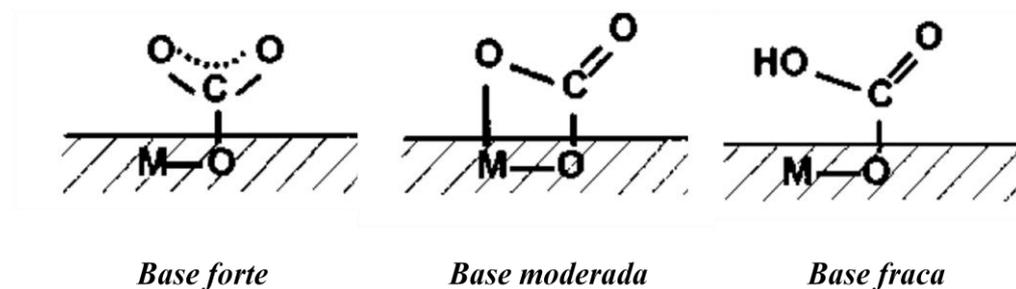


Figura 3. 3. Identificação da força do centro básico de acordo com as interações do dióxido de carbono (adaptado de COSIMO, 1998).

3.3.7 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as espécies de carbono depositadas na superfície do catalisador durante a reação.

Os espectros Raman foram obtidos em temperatura ambiente com um espectrômetro Jasco NRS-5100, munido de um TCD resfriado a $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando um comprimento de onda de 532,13 nm, objetivas 20x, varredura do espectro de 100-2000 nm, potência do laser de 6,0 mW e resolução do espectro de 14 cm^{-1} . A amostra foi exposta ao laser dez vezes (para reduzir o ruído) e por 10 s cada vez (número de acumulações e o tempo de exposição, respectivamente).

3.3.8 Oxidação à temperatura programada

A estabilidade do coque formado, nos catalisadores impregnados com diferentes metais, em atmosfera oxidante foi estudada com o uso da técnica de oxidação à temperatura programada (TPO).

Os experimentos, empregando os catalisadores usados na reforma a vapor de etanol, foram realizados em um equipamento AutoChem 2920, da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras (0,0500 g) foram submetidas a um pré-tratamento para a eliminação de compostos voláteis, sob fluxo de nitrogênio por 30 min, em $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Durante a análise, a amostra foi aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) na faixa de 30 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de uma mistura 5% de O_2 em He.

3.3.9. Termogravimetria

Nas análises de termogravimetria (TG), a variação de massa da amostra é monitorada em função do aumento da temperatura. Dessa forma, é possível inferir sobre a estabilidade térmica do catalisador ou a natureza do coque e sua facilidade de queima (no caso de catalisadores usados), assim como estabelecer as condições adequadas para o emprego do catalisador.

As curvas de TG foram obtidas em um equipamento TA-60 WS da Shimadzu, na faixa de temperatura de 25°C - $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com rampa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera oxidante de ar sintético, usando aproximadamente 3 mg da amostra, que foi acondicionada em um cadinho de platina. Antes dos ensaios, foram obtidas curvas empregando-se o cadinho vazio para avaliar a linha de base do sistema. A calibração do equipamento foi realizada conforme a norma ASTM (E1582-04), utilizando-se um padrão de oxalato de cálcio monoidratado com pureza 99,9%.

As análises de termogravimetria foram realizadas no Instituto de Ciências da Natureza da Universidade do Estado da Bahia.

3.4. Avaliação catalítica

A atividade dos catalisadores, na reforma a vapor de etanol, foi avaliada em um microreator tubular de leito fixo construído em quartzo. O sólido (150 mg) foi reduzido *in situ*, em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 min, no caso dos catalisadores com teores mais altos de alumínio (Al/Mg (molar)= 5) e em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 30 min, no caso das amostras com teores mais baixos de alumínio (Al/Mg (molar)= 2). Utilizou-se um fluxo de hidrogênio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a redução, o sistema foi purgado com nitrogênio ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), durante 10 min. Em seguida, iniciou-se a reação a 500°C , por 6 h. Utilizou-se uma vazão constante de $2,5\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ da mistura água/etanol na razão molecular 3:1. O efluente do reator foi analisado por uma cromatógrafo a gás da marca Varian Chrompack e modelo GC-3800, com a coleta de amostras em linha

através de válvula pneumática de injeção e com estação de trabalho para armazenar e processar os cromatogramas. O efluente líquido foi retido até o final da reação, coletado e analisado por cromatografia gasosa. A Figura 3.4 apresenta um esquema simplificado do teste catalítico.

A conversão de etanol foi calculada da relação da quantidade de matéria de etanol alimentado pela quantidade de etanol não convertido, conforme a Equação 3.5.

$$X_{\text{etanol}} = \frac{n_{\text{alimentado}} - n_{\text{não convertido}}}{n_{\text{alimentado}}} \times 100 \quad (3.5)$$

em que:

X_{etanol} = porcentagem de etanol convertida;

$n_{\text{alimentado}}$ = quantidade de matéria em mol de etanol fornecido ao sistema e

$n_{\text{não convertido}}$ = quantidade de material em mol de etanol não convertido.

A seletividade a produtos gasosos foi calculada da razão da quantidade do produto *i* produzido (hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno) pela quantidade total de todos os produtos gasosos, conforme a Equação 3.6.

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100 \quad (3.6)$$

em que:

S_i = quantidade percentual de produto gasoso obtido e

n_i = quantidade de matéria em mol de um produto gasoso.

O rendimento dos produtos líquidos foi calculado da Equação 3.7.

$$R_i = \frac{n_i}{n_{\text{etanol}}} \quad (3.7)$$

em que:

R_i = rendimento de um dos produtos líquidos;

n_i = quantidade de matéria em mol de um produto gasoso e

n_{etanol} = quantidade de matéria em mol de etanol fornecido ao sistema.

Os experimentos foram realizados na Universidade de São Paulo, Campus São Carlos.

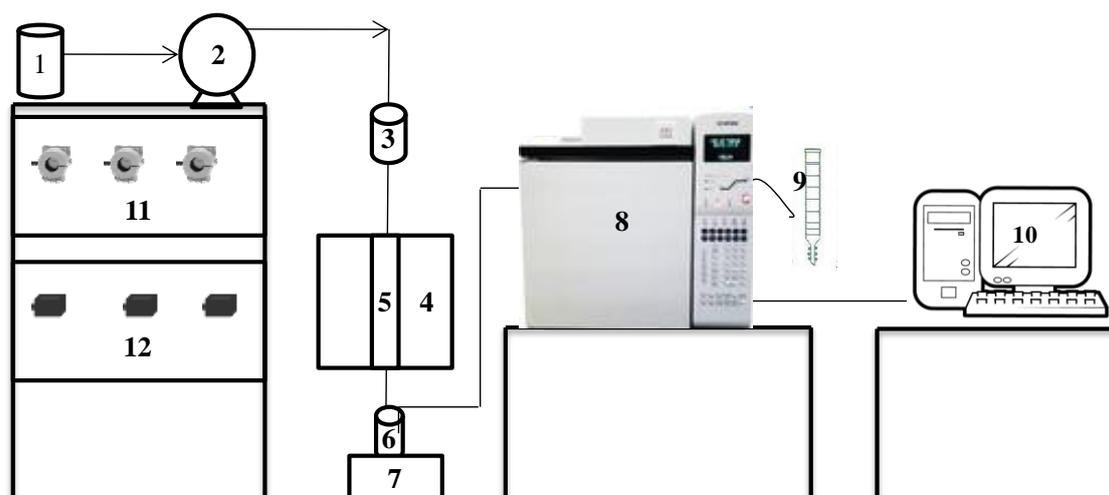


Figura 3.4.1 Esquema simplificado da planta usada na avaliação dos catalisadores mostrando: (1) solução de etanol e água; (2) bomba controladora de vazão; (3) vaporizador; (4) forno; (5) reator de quartzo; (6) condensador; (7) banho de gelo para o condensador; (8) cromatógrafo; (9) medidor de fluxo (bolhometro); (10) computador; (11) controlador de fluxo; (12) controlador de temperatura do forno.

4. Resultados e discussão

4.1. Efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores de níquel, magnésio e alumínio

Neste item, serão apresentados os resultados e discussão de caracterização e de avaliação catalítica dos sólidos baseados em alumínio, magnésio e níquel preparados por diferentes métodos: impregnações simultâneas (Amostra NMA5II) e sucessivas (Amostra NMA5CI) de magnésio e níquel em alumina, impregnação de níquel no suporte baseado em alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) e coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP). Todos os catalisadores empregados neste estudo apresentam razão Al/Mg= 5.

4.1.1 Espectros no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 4.1.1 mostra os espectros de infravermelho dos precursores dos suportes, usados na preparação dos catalisadores. Nota-se que os espectros apresentaram perfis similares. Em todos os casos, observa-se uma banda centrada em aproximadamente 3600 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (OH) presentes no sólido e na água presentes na sua superfície (AN et al., 2010). Essa banda é mais intensa e mais larga no caso do precursor da alumina (Amostra A ncal) e diminuiu à medida que o sólido foi calcinado nas sucessivas etapas. Além disso, todos os espectros mostraram uma banda em 2400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-O do dióxido de carbono do ar. A absorção em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de deformação da água adsorvida nos sólidos (AZEVEDO et al., 2006). Por outro lado, a banda situada em 1400 cm^{-1} é atribuída às vibrações das ligações nos grupos nitrato, enquanto aquelas em 830 e 670 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações na ligação metal-oxigênio em hidróxidos metálicos (GUO et al., 2004).

A Figura 4.1.2 apresenta os espectros dessas amostras após a etapa de calcinação. Os sólidos apresentaram espectros com o mesmo perfil dos materiais não calcinados, porém com bandas significativamente menos intensas, especialmente aquela em 1400 cm^{-1} . Isto indica a eliminação de espécies nitrato, oriundas dos precursores metálicos, durante a calcinação.

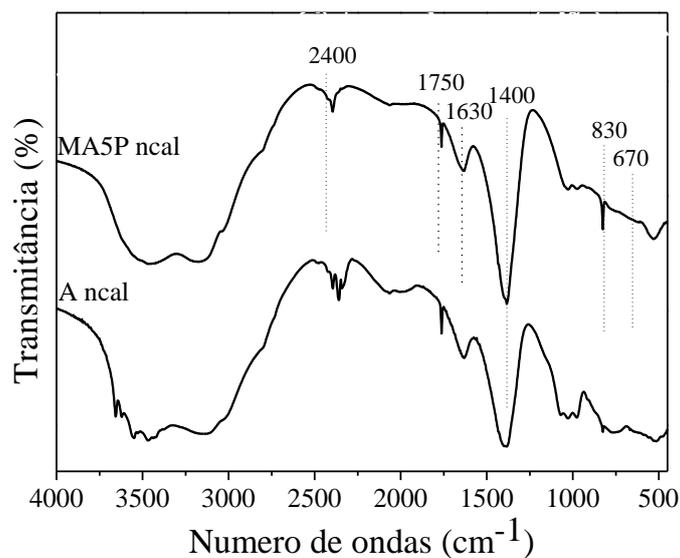


Figura 4.1.1. Espectros de FTIR dos precursores dos suportes baseados em alumina (Amostra A ncal) e em óxido com alumínio e magnésio obtido por precipitação simultânea (Amostra MA5P ncal).

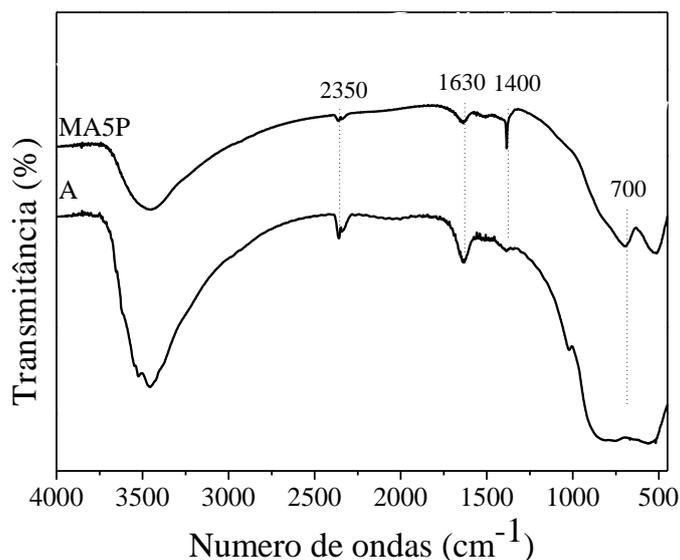


Figura 4.1.2. Espectros de FTIR dos suportes baseados em alumina (Amostra A) e em óxido de alumínio e magnésio (Amostra MA5P).

A Figura 4.1.3 apresenta os espectros de infravermelho do sólido preparado por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP) e do seu precursor (Amostra NMA5CP ncal). Nota-se uma banda na região em 3600 cm⁻¹, que se deve ao estiramento de grupos hidroxila no sólido e na água presente na

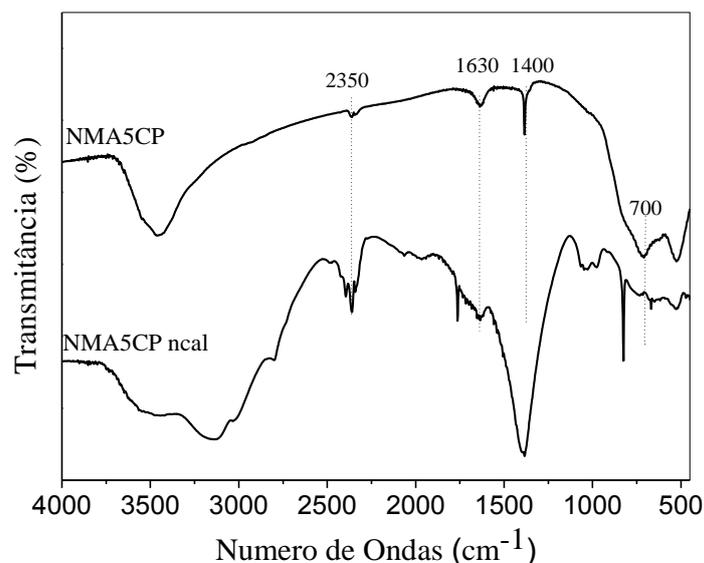


Figura 4.1.3. Espectros de FTIR dos sólidos preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, antes da calcinação (Amostra NMA5CP ncal) e após a etapa de calcinação (Amostra NMA5CP).

superfície do sólido (AN et al., 2010), que também diminui de intensidade e largura após a calcinação. Ambos os espectros mostraram uma banda em 2350 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-O do dióxido de carbono adsorvido no sólido e em 1630 cm^{-1} , associada à vibração de deformação da água adsorvida nos sólidos (AZEVEDO et al., 2006). A banda mais intensa, situada em 1400 cm^{-1} , é atribuída às vibrações das ligações nos grupos nitrato, enquanto aquela em 700 cm^{-1} está relacionada às vibrações na ligação metal-oxigênio em (hidr)óxidos metálicos (GUO et al., 2004). A diminuição da intensidade da banda situada em 1400 cm^{-1} , no espectro da amostra calcinada, evidencia a eficiência do processo de calcinação na eliminação dos grupos nitrato. Como o precipitado obtido, durante a preparação dessas amostras, não foi lavado, os anions precursores foram eliminados exclusivamente por efeito do aquecimento.

A Figura 4.1.4 apresenta os espectros dos catalisadores obtidos por diferentes métodos. Nota-se que a adição de níquel não alterou o perfil dos espectros dos suportes, mostrando uma banda entre 3690 a 3140 cm^{-1} , relacionada aos grupos hidroxila e outra em 2360 cm^{-1} , devido ao estiramento C-O do dióxido de carbono adsorvido (GUO et al., 2004). Além disso, foi observada a banda em 1630 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH da água e aquelas na região de 930 a 500 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação metal-oxigênio (CASADOS et al. 1998; MARTINS, 2010). A banda em 1383 cm^{-1} , atribuída às vibrações das ligações nos grupos nitrato (GUO et al. 2004), permaneceu nos

espectros de todas as amostras, indicando que os processos de lavagem e calcinação foram insuficientes para remover completamente essas espécies nos sólidos.

A partir desses resultados, pode-se concluir que os perfis dos espectros de infravermelho não foram alterados significativamente pela presença das espécies de níquel ou pelo método de preparação.

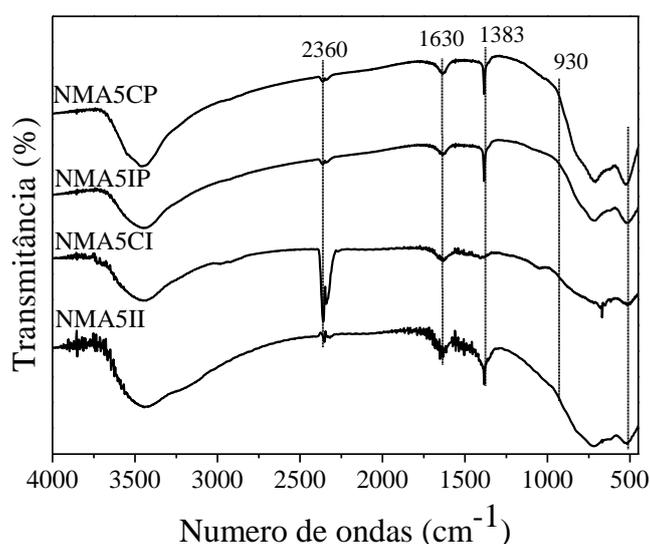


Figura 4.1.4. Espectros de FTIR dos sólidos preparados por impregnação de níquel e magnésio no suporte baseado em alumina por impregnação simultânea (Amostra NMA5CI) e sucessiva (Amostra NMA5II), por impregnação de níquel no suporte baseado em alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) e por precipitação simultânea de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

4.1.2. Difração de raios X

A Figura 4.1.5 apresenta os difratogramas do catalisador preparado por impregnações sucessivas de magnésio e níquel (Amostra NMA5II), do seu precursor (Amostra MA5I), obtido por impregnação de magnésio na alumina e do catalisador preparado por impregnação simultânea de magnésio e níquel na alumina (Amostra NMACI). O difratograma da alumina (Amostra A) é também apresentado para fins de

comparação. Pode-se observar que a alumina apresentou um difratograma com o perfil típico de γ -alumina (ICSD-50-0741).

Pode-se observar que a impregnação do suporte contendo magnésio causou o deslocamento dos picos da alumina para valores de 2θ mais baixos, indicando a inserção do magnésio na rede da alumina. Por outro lado, os picos associados à γ -alumina podem também ser atribuídos ao aluminato de magnésio (ICSD-21-1152) e, então, a presença dessa fase não pode ser identificada inequivocamente, devido à coincidência dos picos com aqueles da γ -alumina. Não foi identificado nenhum pico relacionado aos compostos de magnésio. A impregnação dessa amostra com níquel, gerando a Amostra NMA5II, causou o aparecimento de novos picos ($2\theta = 43,0$ e $62,8^\circ$), atribuídos ao óxido de níquel (ICSD-47-1049). Devido à coincidência dos picos, não foi possível identificar a presença de aluminato de níquel e aluminato de magnésio nos sólidos.

Comparando-se os difratogramas das Amostras NMA5II e NMA5CI, observa-se que foram obtidos perfis similares, indicando que o método de impregnação do magnésio e níquel não alterou as fases presentes nos sólidos. Entretanto, o método de impregnações sucessivas favoreceu a segregação do óxido de níquel (ICSD-47-1049), como se pode constatar pelo pico mais intenso em $2\theta = 62,8^\circ$, no difratograma da Amostra NMA5II.

A Figura 4.1.6 apresenta os difratogramas do catalisador obtido por impregnação de íons níquel nesse suporte (Amostra NMA5IP) e do seu precursor (Amostra MA5P), obtido por precipitação de compostos de alumínio e magnésio. Pode-se observar a presença de picos, relacionados à γ -alumina (ICSD-50-0741), ao aluminato de níquel (ICSD-10-0339) e ao aluminato de magnésio (ICSD-21-1152), não se podendo, portanto, afirmar sobre a presença inequívoca de nenhuma dessas fases. Espera-se a formação do aluminato de magnésio, uma vez que a alumina favorece a interação com os íons magnésio por apresentar superfície irregular e com defeitos (COLEMAN, 2008). De modo similar, espera-se a presença do aluminato de níquel, uma vez que o aluminato de magnésio permite a troca entre os íons Mg^{2+} e Ni^{2+} devido à proximidade da relação carga/raio (VALANT, 2008). Além disso, não foi observada a fase periclase,

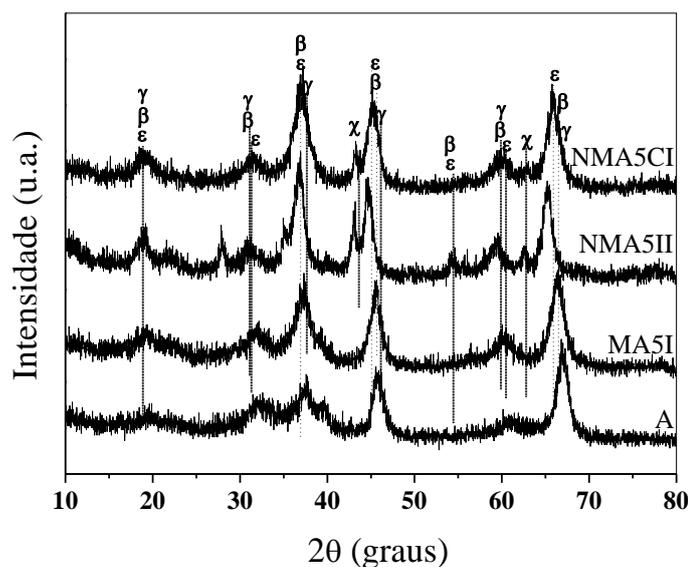


Figura 4.1.5. Difratogramas de raios X dos suportes baseados em alumina (Amostra A) em magnésio impregnado em alumina (MA5I) e nos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas (NMA5II) e simultâneas (NMA5CI) do níquel e magnésio em alumina. γ , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ε , NiAl_2O_4 ; χ , NiO .

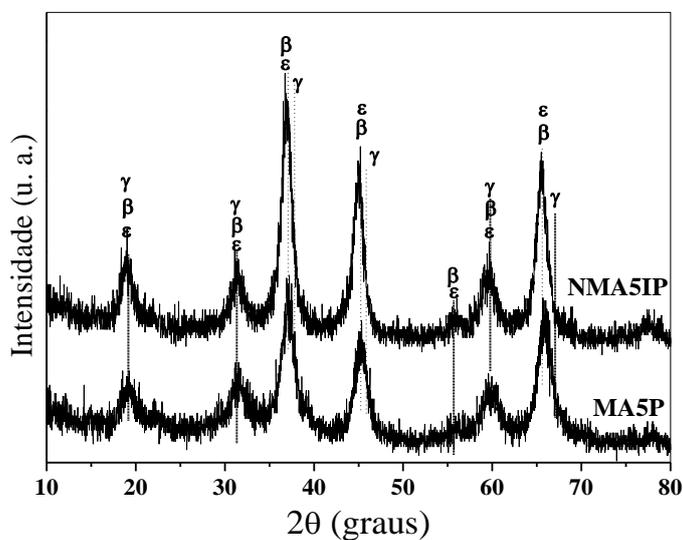


Figura 4.1.6. Difratograma de raios X do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (MA5P) e do catalisador obtidos por impregnação de íons níquel (NMA5IP). γ , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ε , NiAl_2O_4 .

caracterizada por picos intensos em $2\theta = 42,6$ e $61,8^\circ$ (ICSD 19-0771), indicando que não houve segregação do óxido de magnésio, em quantidade suficiente para ser detectada por difração de raios X.

A Figura 4.1.7 apresenta os difratogramas das amostras baseadas em níquel, alumínio e magnésio (Al/Mg= 5), obtidas por diferentes métodos de preparação. Pode-se observar a presença da γ -alumina, em todos os casos e a presença de óxido de níquel nas Amostras NMA5CI e NMA5II, identificado pelo pico em $2\theta = 43,3^\circ$. Todos os picos atribuídos à γ -alumina podem também ser relacionados ao aluminato de magnésio (ICSD-21-1152) e ao aluminato de níquel (ICSD-10-0339), não sendo possível a identificação inequívoca dessas fases. Além disso, não foi possível identificar a formação de periclase, característica de óxido de magnésio. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade da existência de fases segregadas contendo óxido de magnésio e/ou óxido de níquel, em formas altamente dispersas ou formando fases não cristalinas. Possivelmente, a preparação dos sólidos por impregnação sucessiva e simultânea diminuiu a interação entre as espécies de níquel e o alumínio e/ou magnésio, favorecendo a segregação de óxido de níquel.

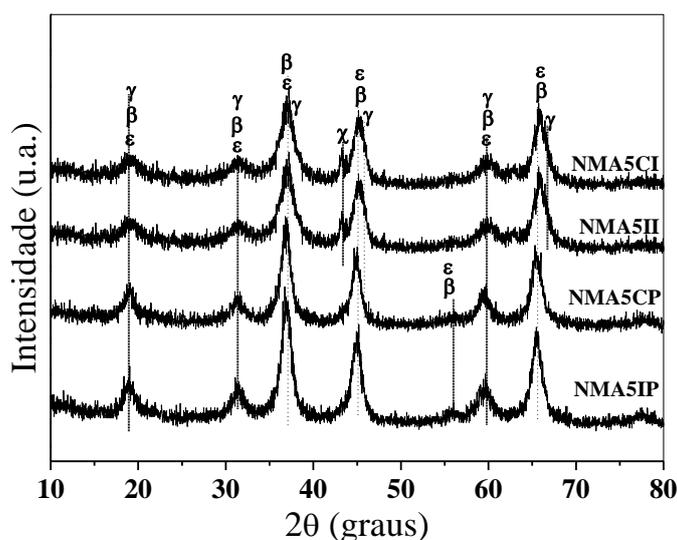


Figura 4.1.7. Difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina e de níquel no suporte de alumínio e magnésio (NMA5IP) e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5IP). γ , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ϵ , NiAl_2O_4 ; χ , NiO .

A Tabela 4.1.1 apresenta as distâncias interplanares obtidas a partir dos picos dos correspondentes ao óxido de níquel nos difratogramas das amostras NMA5II e NMA5CI.

Tabela 4.1.1 . Distâncias interplanares dos suportes baseados em alumina (Amostra A) e no óxido de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina e de níquel no suporte de alumínio e magnésio (NMA5IP) e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Padrão (ICSD)				Amostra						
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (29-0063)	MgAl_2O_4 (21-1152)	NiAl_2O_4 (10-0339)	h k l	A	MA5P	MA5I	NAM5IP	NAM5II	NAM5CI	NAM5CP
d (Å)/2 θ (graus)				2 θ (graus)						
-	2,4/ 36,9	2,4/ 37,0	3 1 1	-	2,4/ 37,1	2,4/ 37,2	2,4/ 36,9	2,4/ 36,8	2,4/ 37,0	2,4/ 36,9
2,4/ 37,6	-	-	3 1 1	2,4/ 37,5	-	-	-	-	-	-
-	2,0/ 44,8	2,0/ 45,0	4 0 0	-	2,0/ 45,2	-	2,0/ 44,9	2,0/ 44,7	2,0/ 45,2	2,0/ 44,9
2,0/ 45,8	-	-	4 0 0	2,0/ 45,8	-	2,0/ 45,5	-	-	-	-
-	1,4/ 65,2	1,4/ 65,5	4 4 0	-	1,4/ 65,9	-	1,4/ 65,5	1,4/ 65,2	-	1,4/ 65,5
1,4/ 66,8	-	-	4 4 0	1,4/ 66,9	-	1,4/ 66,4	-	-	1,4/ 65,9	-

A Tabela 4.1.3 apresenta o tamanho médio dos cristais de óxido de níquel, calculado a partir dos dados da Tabela 4.1.2., assumindo que as partículas apresentam formas esféricas e que seu diâmetro possa ser calculado pela Equação de Scherrer. Pode-se observar que o método de coimpregnação de magnésio e níquel favoreceu a formação de cristais maiores, indicando que o método de impregnações sucessivas é o mais indicado para obter partículas menores de óxido de níquel. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos descritos na literatura. Akande et al (2005), por exemplo, comparou sólidos preparados pelos métodos de precipitação e impregnação e obtiveram

catalisadores com partículas de óxido de níquel, cujos tamanhos variaram de 26 a 160 Å.

Tabela 4.1.2. Distâncias interplanares obtidas dos difratogramas dos sólidos preparados por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina, referentes à fase do óxido de níquel.

Padrão (ICSD 47-1049)	h l k	Amostra NMA5II	Amostra NMA5CI
d (Å)/(2θ)		d (Å)/(2θ)	
1,26 / 75,5	111	1,25 / 75,3	-
1,48 / 62,8	200	1,49 / 62,5	1,48 / 62,7
2,10 / 43,2	220	2,09 / 43,1	2,09 / 43,1

Tabela 4.1.3. Tamanhos dos cristais de níquel calculados a partir dos difratogramas dos sólidos preparados por impregnações simultâneas (NMA5CI) e sucessivas (NMA5II) de magnésio e níquel sobre alumina.

Amostra	2θ (h l k)	Diâmetro do cristal (Å)
NMA5II	200	85
NMA5CI	200	94

A partir dos resultados de difração de difrações de raios X, pode-se concluir que a impregnação de magnésio e níquel em alumina, tanto por impregnações sucessivas como simultâneas, favorece a segregação do óxido de níquel, o que se deve provavelmente à maior interação entre as espécies metálicas, quando comparados ao método de impregnação do níquel sobre o suporte baseado em alumina e magnésio ou ao catalisador obtido por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel. O método de impregnações sucessivas conduz à formação de partículas menores (85 Å), quando comparado ao método de impregnações simultâneas.

4.1.3. Medida da área superficial específica e de porosidade

As curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio em função da pressão relativa (Figura 4.1.8) mostram isotermas intermediárias entre os tipos II e IV, com laços de histerese do tipo H4, indicando a existência de mesoporos interparticulares (ROUQUEROL, 1998). As curvas de distribuição de poros são mostradas na Figura 4.1.9. Nota-se uma distribuição unimodal, em todos os casos, com poros na faixa de 5 a 25 nm. Os sólidos obtidos por impregnações simultâneas de magnésio e níquel (NMA5CI) e por impregnação de níquel no suporte de alumínio e magnésio (NMA5IP) apresentaram uma distribuição mais estreita com poros na faixa de 5 a 15 nm.

As áreas superficiais específicas dos suportes e dos sólidos contendo níquel, preparados por diferentes métodos, variaram de 96 a 148 m².g⁻¹, como mostra a Tabela 4.1.4. O suporte contendo alumínio e magnésio, preparado por coprecipitação (Amostra MA5P), apresentou um valor de 133 m².g⁻¹, que é típico de γ -alumina (LIBERATORI et al. 2007). Após a impregnação de níquel, foi gerada a Amostra NMA5IP, com área superficial específica mais baixa (96 m².g⁻¹). Isso é normalmente associado à obstrução dos poros do suporte por partículas das espécies de níquel e ao recobrimento da superfície do sólido por óxido de níquel, de mais baixa área (KOBAYASHI et al, 2011). O mesmo comportamento foi observado entre as Amostras NMA5II e NMA5CI. A Amostra NMA5IP apresentou o mais baixo valor de área superficial específica e o menor volume de mesoporos, indicando a diminuição de menores espaços interparticulares, causada pela aglomeração das partículas.

A diferença entre os valores de área superficial específica dos sólidos preparados por diferentes métodos não pode ser diretamente relacionada com o número de tratamentos térmicos aos quais eles foram submetidos. O material que apresentou a área superficial específica mais elevada (Amostra NMA5CP), por exemplo, foi calcinado apenas uma vez, enquanto aquele que foi calcinado três vezes (Amostra NMA5II) apresentou um valor intermediário e superior àquele da amostra calcinada duas vezes (Amostra NMA5IP). Isto indica que as variações de área superficial específica estão relacionadas às diferentes distribuições dos metais nos sólidos, gerando fases de diferentes naturezas, como resultado dos diferentes métodos de preparação dos catalisadores, mais especificamente, das diferentes ordens de mistura dos reagentes. Dessa forma, pode-se observar que as áreas superficiais específicas mais baixas foram

apresentadas pelos sólidos obtidos pela impregnação de níquel como última etapa, cujas partículas podem ser segregadas e aglomeradas mais facilmente, como indicam os resultados de difração de raios X da Amostra NMA5II. Por outro lado, a área mais alta da Amostra NMA5CP ocorreu, provavelmente, devido à ação textural do alumínio e magnésio em inibir o crescimento das partículas de níquel, durante a sua formação.

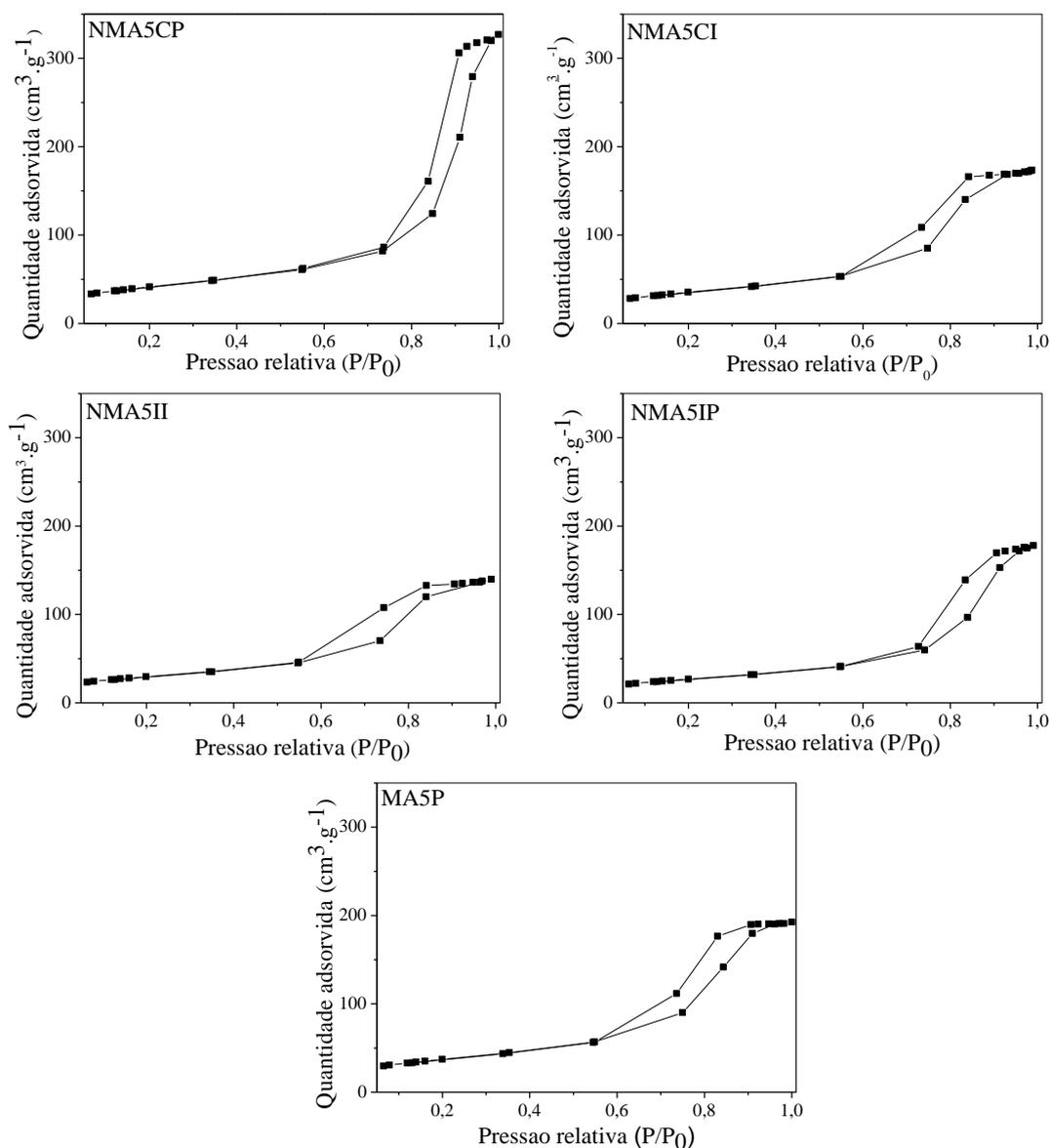


Figura 4.1.8. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte obtido por precipitação de magnésio em alumina (Amostra MA5P) e dos catalisadores preparados por impregnação de níquel nesse suporte (Amostra NMA5IP), impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas (Amostra NMA5CI) de magnésio e níquel sobre a alumina e coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP).

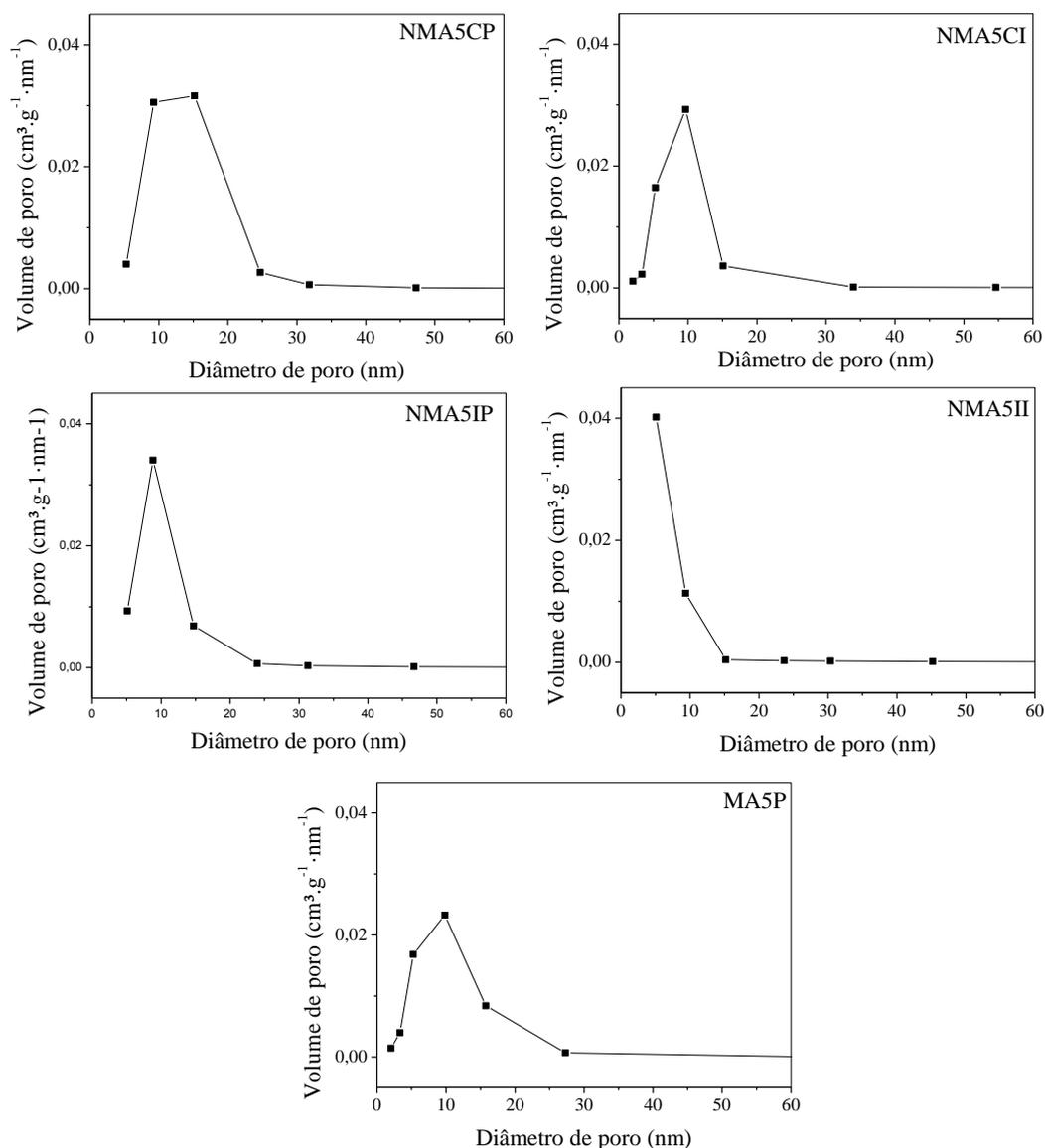


Figura 4.1.9. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio obtidos por diferentes métodos de preparação: impregnação do níquel (NMA5IP) sobre óxido de alumínio e magnésio, impregnações sucessivas (NMA5II) e simultâneas (NMA5CI) de níquel e magnésio e coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

De modo geral, todas as amostras apresentaram áreas superficiais elevadas, considerando que o tratamento térmico foi conduzido em temperatura elevada ($800\text{ }^\circ\text{C}$) por 4 h e que não se empregou precursores orgânicos que, geralmente, levam à formação de sólidos com valores elevados (NUERNBERG et al, 2012). O método de coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel foi o mais adequado para obter catalisadores com áreas superficiais específicas elevadas.

Tabela 4.1.4 Valores de área superficial específica de catalisadores de níquel, alumínio e magnésio obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), por impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas de magnésio e níquel (NMA5CI) em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP).

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)
MA5P	133
NMA5IP	96
NMA5CP	148
NMA5II	106
NMA5CI	127

A partir das medidas de área superficial específica e porosidade pode-se observar que os diferentes métodos utilizados produzem catalisadores com valores elevados e coerentes com outros resultados da literatura. A impregnação de níquel no sólido contendo alumínio e magnésio (Al/Mg= 5) é o método que conduz ao catalisador com a área superficial específica mais baixa, provavelmente devido à segregação do óxido de níquel, que favorece a agregação das partículas e o colapso dos mesoporos interparticulares. Por outro lado, a coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel é o método mais adequado para obter sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas.

4.1.4. Redução à temperatura programada

A Figura 4.1.10 apresenta as curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio, obtidos por diferentes métodos. Pode-se observar que o método de preparação exerceu uma influência significativa no perfil de redução dos sólidos, especialmente nas regiões de temperaturas baixas (<300 °C) e moderadas (300 °C<T<600 °C).

O sólido preparado por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP) apresentou uma curva com um pico pouco intenso centrado

em 375 °C, que pode ser associado à redução de partículas de óxido de níquel segregadas e dispersas na superfície (AKANDE, 2005a). Esta fase não foi detectada por difração de raios X, provavelmente por sua baixa quantidade ou pelo pequeno tamanho dos cristais. Além disso, foram observados dois picos superpostos em 705 e 760 °C, relacionados à redução de espinélio com estrutura defeituosa (MUROYAMA et al. 2010) e um pico centrado em 935 °C, relacionado à fase espinélio estabilizada, NiAl_2O_4 (DJAIDJA et al. 2006).

Por outro lado, os sólidos preparados por impregnação de níquel (Amostra NMA5IP) e impregnação simultânea de níquel e magnésio (Amostra NMA5CI) foram reduzidos em temperaturas mais altas, em cerca de 450 °C. No caso da Amostra NMA5IP, a curva apresentou picos em 530, 660 e 910 °C, referentes à redução de espécies de níquel em partículas de óxido de níquel, aluminato de níquel com estrutura defeituosa, e/ou partículas de diferentes tamanhos e interações com o suporte, e de aluminato de níquel de fase espinélio, respectivamente (DJAIDJA et al. 2006; AKANDE, 2005a). A fase de óxido de níquel não foi detectada na Amostra NMA5IP, provavelmente devido à sua baixa quantidade ou ao pequeno tamanho das partículas. A Amostra NMA5CI mostrou um perfil similar, porém com os picos deslocados para temperaturas mais elevadas (725 e 970 °C), indicando que o método de preparação dificultou a redução dos íons de níquel nessa amostra.

O método de impregnações sucessivas de magnésio e níquel sobre a alumina foi o que mais favoreceu a redução do níquel em baixas temperaturas, como pode ser observado na curva da Amostra NMA5II. A curva desse sólido apresentou um pico centrado em 325 °C, relacionado à redução de partículas maiores de níquel em fraca interação com o suporte (AKANDE, 2005a). O pico centrado em 510 °C pode ser associado à redução de partículas menores de níquel em forte interação com o suporte, enquanto o pico centrado em 870 °C pode ser atribuído à redução de espécies de níquel em maior interação com o suporte, que são geralmente relacionadas à fase espinélio, NiAl_2O_4 (DJAIDJA et al. 2006).

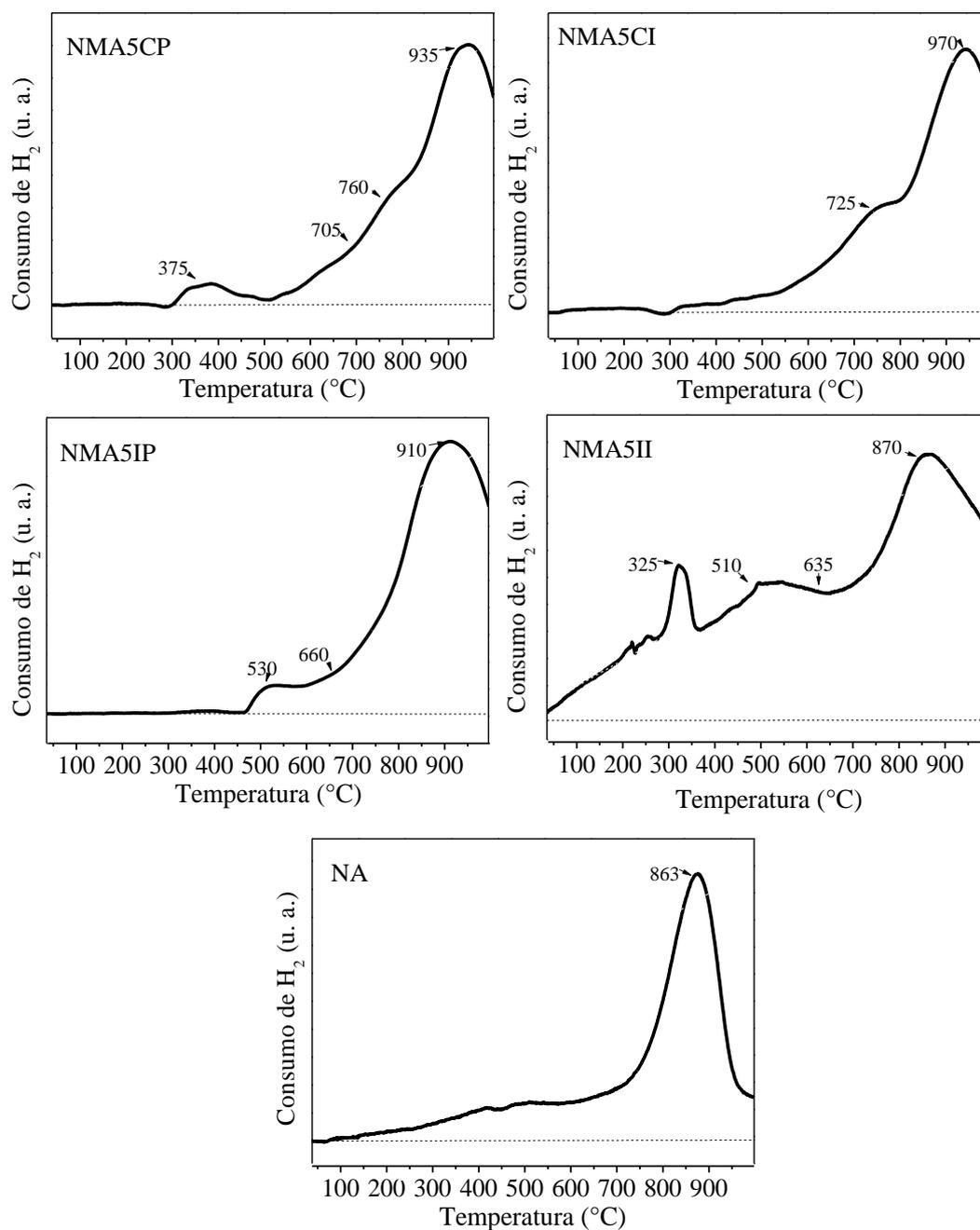


Figura 4.1.10. Perfis das curvas de redução dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre alumina (NA), sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Para fins de comparação, a Figura 4.1.10 também apresenta a curva de redução da Amostra NA (catalisador de níquel impregnado em alumina e tratado nas mesmas condições de temperatura das demais amostras). O sólido foi reduzido em toda a faixa

de temperatura do experimento com um pico centrado em 863 °C. Os picos de redução, neste caso, foram deslocados para temperaturas mais baixas, em relação àqueles das amostras contendo magnésio, confirmando que a presença de magnésio desfavoreceu a redução das espécies de níquel. A redução abaixo de 700 °C é atribuída à redução de partículas menores de óxido ou de aluminato de níquel de estrutura defeituosa; acima dessa temperatura, o consumo de hidrogênio é atribuído à redução de íons níquel na fase espinélio (SEHESTED et al. 2001). Comparada com a curva das outras amostras, a ausência de magnésio favoreceu a redução das espécies de níquel. Isso tem sido atribuído à formação de aluminato de níquel, mais estável, decorrente da migração de íons níquel para a estrutura do aluminato de magnésio na fase espinélio mais estabilizada. No caso do níquel suportado em alumina, o aluminato de níquel tende a se formar mais na superfície, servindo de suporte para o óxido de níquel (VALANT 2008; COLEMAN, 2008). Em todas as amostras contendo magnésio, a curva de redução não foi completada, indicando que o níquel não foi completamente reduzido nas condições do experimento.

Comparando as diferentes amostras, pode-se concluir que a facilidade de redução das amostras decresce na ordem: NMA5II > NMA5CI \cong NMA5CP > NMA5IP, como pode ser observado pelo deslocamento do início dos picos, em baixas temperaturas, para valores mais altos, nesse sentido.

A Tabela 4.1.5 apresenta o consumo total de hidrogênio, calculado a partir das curvas de TPR até 1000 °C. Pode-se observar que o catalisador obtido por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), e aquele preparado por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP), apresentaram os mais altos consumos de hidrogênio, sugerindo que a mistura íntima das espécies metálicas durante a etapa de precipitação do precursor favoreceu a redução das espécies de níquel, durante os experimentos. A Figura 4.1.10 mostra que a maior parte da redução ocorre em temperaturas elevadas, indicando uma forte interação entre o níquel e os outros metais.

Tabela 4.1.5. Consumo total de hidrogênio até 100 °C, obtido das curvas de TPR dos catalisadores dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Amostras	Consumo de hidrogênio ($\mu\text{mol/g}$)
NA	19,7
NMA5IP	55,0
NMA5II	48,6
NMA5CI	43,7
NMA5CP	54,6

No método de preparação da Amostra NMA5IP, espera-se que as espécies de níquel entrem em contato direto com o suporte formado por óxidos de alumínio e magnésio. Nessas condições, a formação do aluminato de níquel se daria, principalmente, pela troca dos íons Mg^{2+} e Ni^{2+} , facilitada pela proximidade da relação carga/raio. Dessa forma, o aluminato de níquel se concentraria em regiões mais superficiais do sólido, como sugerido pelo pico atribuído à redução das espécies de aluminato de níquel, que ocorreu em temperatura mais baixa, nessa amostra.

A seguinte amostra que consumiu mais hidrogênio foi obtida por impregnação simultânea de magnésio e níquel em alumina (Amostra NMA5II). Neste caso, o consumo de hidrogênio ocorreu principalmente em baixas temperaturas (Figura 4.1.10), em concordância com os resultados de difração de raios X, que mostraram a presença de óxido de níquel (NiO) segregado. Uma vez que, no método de preparação dessa amostra, a impregnação de espécies de magnésio antecedeu à impregnação das espécies de níquel, estas podem ter sido suportadas sobre óxido de magnésio, diminuindo o contato com a alumina e com o aluminato de magnésio, conseqüentemente, reduzindo a formação de aluminato de níquel. Além disso, o contato das espécies de níquel com uma camada superficial de óxido de magnésio pode ter favorecido a formação de

espécies de níquel e magnésio, dispersas e em baixo teor sendo, portanto, não detectável por difração de raios X (ROMERO et al. 2014; COLEMAN, 2008).

No sólido preparado por impregnação simultânea de níquel e magnésio (Amostra NMA5CI), espera-se uma interação maior das espécies de níquel com a alumina após a calcinação, favorecendo espécies de difícil redução (NiAl_2O_4). Entretanto, também se espera que a interação das espécies de níquel com o óxido de magnésio facilite a formação de fases segregadas (NiO), como observado por difração de raios X. Porém, nesse caso, não foi observado consumo de hidrogênio de forma significativa na região de baixa temperatura que pudesse ser atribuído à redução dessas espécies.

A Figura 4.1.11 apresenta uma ilustração da formação das fases e da redução dos compostos de níquel, como consequência do método de preparação. Como pode ser observado, o método de impregnações sucessivas de magnésio e níquel sobre a alumina, favorece a redução das espécies de níquel em temperaturas mais baixas.

A partir dos resultados de redução à temperatura programada, pode-se concluir que o método de preparação exerce um efeito significativo sobre a redução das espécies de níquel presentes nos catalisadores. A amostra preparada por impregnações sucessivas de níquel e magnésio em óxido de alumínio (NMA5II) apresentou a maior facilidade de redução, seguida das amostras preparadas por impregnação simultânea de níquel e magnésio em alumina (NMA5CI) e por coprecipitação de compostos de níquel, alumínio e magnésio (NMA5CP). A amostra preparadas por impregnação de níquel em óxido de alumínio e magnésio (NMA5IP) e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP) consumiram as quantidades mais elevadas de hidrogênio, durante os experimentos, provavelmente devido à mistura íntima das espécies metálicas durante a etapa de precipitação do precursor.

4.1.5. Dessorção de amônia à temperatura programada

A Figura 4.1.12 apresenta as curvas de dessorção de amônia à temperatura programada do suporte contendo alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio, obtidos por diferentes métodos. A Tabela 4.1.6 apresenta os valores totais da quantidade de amônia dessorvida e a distribuição

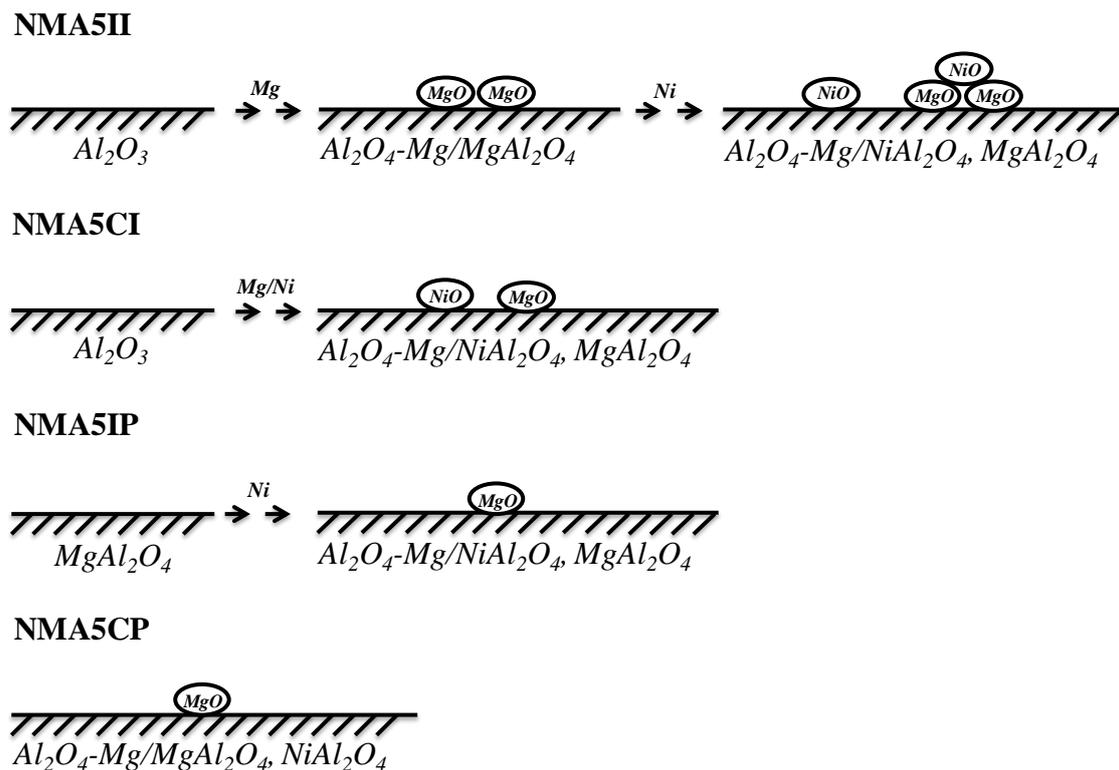


Figura 4.1.11. Ilustração da formação de fases e da redução dos compostos de níquel em função do método de preparação dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

percentual dos centros ácidos em função da temperatura, obtidos pelas áreas sob as curvas e pela decomposição das curvas, respectivamente.

A partir da Figura 4.1.12, observa-se que as amostras apresentaram curvas de dessorção com perfis similares, com um pico largo, se estendendo em toda a faixa de temperatura, que pode ser decomposto em três ou quatro picos. Essas curvas estão de acordo com resultados apresentados em outros trabalhos, em que foram empregados suporte do tipo $MgAlO_x$ (BASAGIANNIS, 2007; CARVALHO et al. 2009) e mostraram um comportamento típico de sólidos com acidez baixa a moderada. Nota-se que, na curva do suporte (MA5P) e naquela do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), o primeiro pico ocorre em 201 e 215 °C, respectivamente. No caso dos catalisadores dopados, ele ocorreu em temperaturas mais baixas (188 a 195 °C), indicando que a presença do níquel e/ou magnésio promove a formação de sítios ácidos mais fracos.

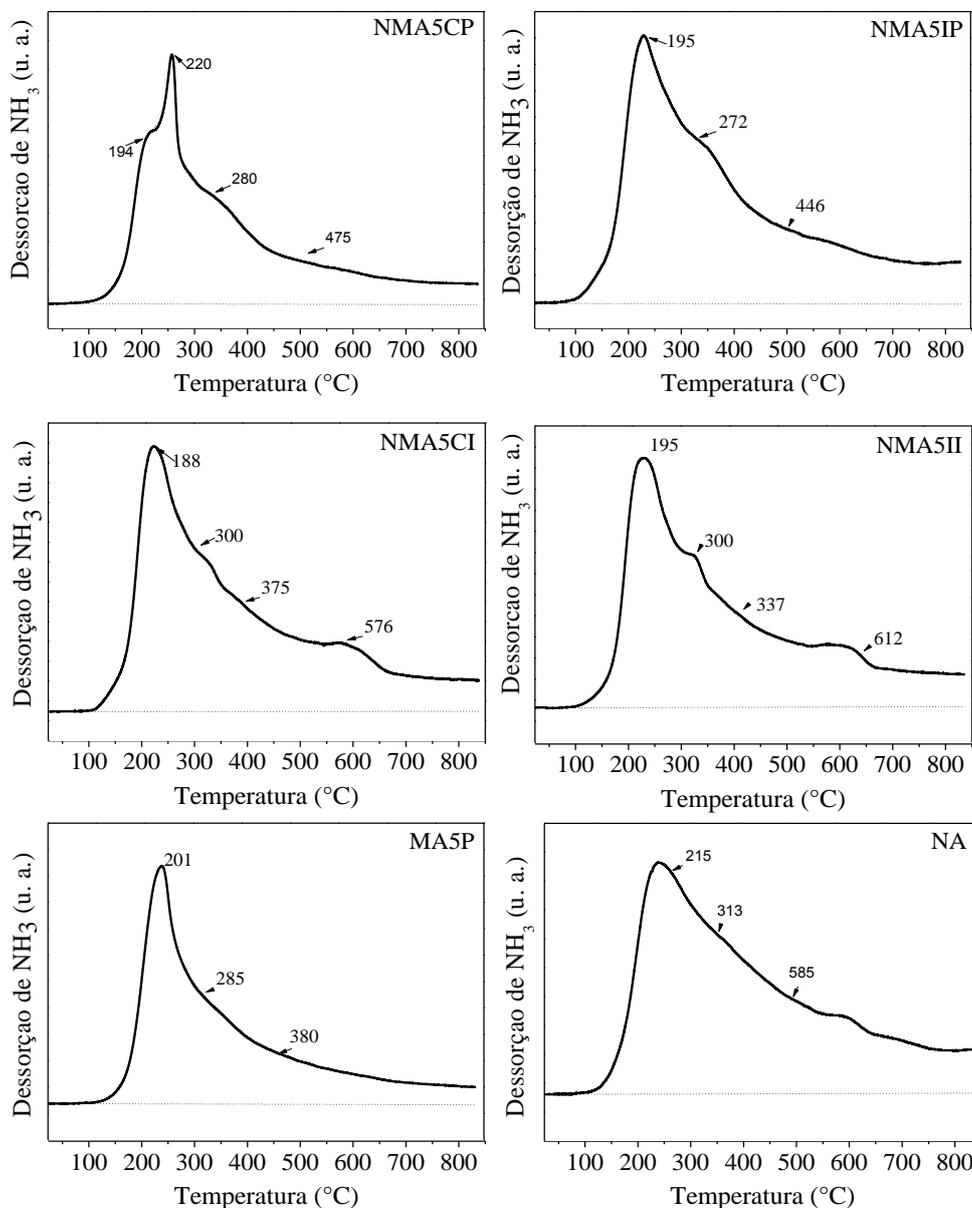


Figura 4.1.12. Curvas de TPD de amônia do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Comparando o catalisador de níquel impregnado no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) com o seu suporte (MA5CP), nota-se que o perfil de acidez do suporte foi alterado devido à presença do níquel. No caso do suporte, a maior

parte dos sítios ácidos são fracos e moderados, enquanto no catalisador há uma distribuição mais homogênea dos sítios ácidos, fracos e moderados, como mostram a Figura 4.1.12 e a Tabela 4.1.6. A acidez total foi duplicada, enquanto a acidez específica foi triplicada, devido à presença do níquel. Quando se compara os catalisadores obtidos por impregnação de magnésio e níquel sobre alumina (Amostras NMA5CI e NMA5II), nota-se que o modo de impregnação não alterou a quantidade de sítios ácidos, mas mudou a sua distribuição. O método de impregnações sucessivas conduziu a um sólido com maior quantidade de sítios fortes, enquanto a impregnação simultânea favoreceu a formação de sítios fracos e moderados. Comparando esses sólidos com o catalisador de níquel suportado em alumina, pode-se notar que a presença do magnésio aumentou a quantidade total de sítios ácidos, sendo a distribuição dos sítios dependente do método de incorporação do magnésio. No caso do catalisador obtido por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP), não se formaram sítios fortes, sendo a maioria dos sítios de força fraca.

Analisando a acidez específica dos sólidos, obtida dividindo-se a acidez total do sólido pela sua área superficial específica, nota-se que o material preparado por impregnação de níquel sobre a o suporte de óxido de alumínio e magnésio (NMA5IP) apresentou a maior concentração de sítios ácidos, seguida da amostra obtida por impregnações sucessivas do magnésio e níquel na alumina (Amostra NMA5II). Além disso, esta amostra apresentou o valor mais elevado de acidez na região de centros ácidos fortes. Dessa forma, pode-se concluir que o método de impregnação do níquel sobre o óxido de alumínio e magnésio produz o sólido com a mais alta concentração de sítios ácidos, o que sugere que a interação entre o alumínio e magnésio favorece a formação de sítios ácidos. O sólido preparado por precipitação simultânea de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP) apresentou a acidez específica mais baixa, entre as amostras contendo espécies de níquel, porém foi o sólido que apresentou concentração mais alta de centros ácidos fracos.

A partir desses resultados, pode-se concluir que a acidez específica dos catalisadores depende do método de preparação, bem como da presença de níquel e magnésio. A impregnação de níquel no suporte baseado em óxido de alumínio e magnésio é o método que promove a formação de maior quantidade de centros ácidos,

Tabela 4.1.6 Valores da acidez total, acidez específica e distribuição de centros ácidos do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ ads. g}^{-1}$)	Acidez específica ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$)	Centros ácidos (%)		
			<300°C (fracos)	300-500°C (moderados)	>500°C (fortes)
NA	48,9		27,8	34,6	37,5
MA5P	40,6	0,0305	47,0	24,0	29,0
NMA5IP	85,4	0,0978	41,3	25,5	33,2
NMA5II	71,5	0,0675	28,2	23,5	48,3
NMA5CI	71,3	0,0561	37,2	45,2	17,5
NMA5CP	79,5	0,0537	72,8	27,2	-

enquanto o método de coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel leva à formação do sólido com a mais baixa acidez. Como esperado, todos os sólidos apresentam baixa acidez total e específica, quando comparados a sólidos tipicamente ácidos, tais como as zeólitas (GRECCO et al, 2005; PETRE, 2002).

4.1.6. Dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono

A Figura 4.1.13 mostra as curvas de dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada do suporte contendo alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio (com razão Al/Mg 5), obtidos por diferentes métodos. A Tabela 4.1.7 apresenta a distribuição percentual dos centros básicos em função da temperatura, obtidos pela decomposição das curvas, respectivamente.

Em todas as curvas, identificou-se um pico largo, se estendendo em toda a faixa de temperatura, que foi decomposto em três ou quatro picos. Os diversos picos resultantes da decomposição sugerem que a superfície dos sólidos é heterogênea e com

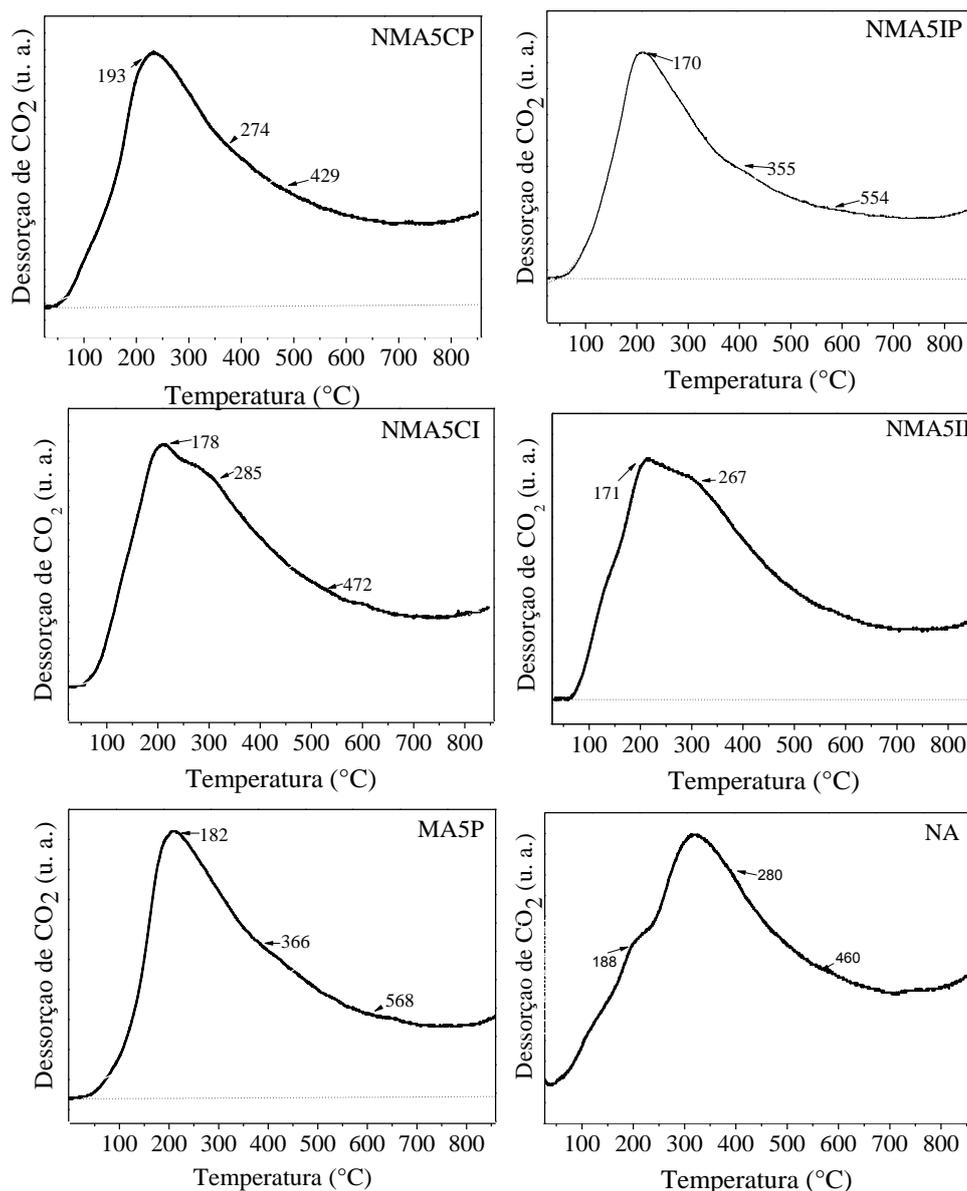


Figura 4.1.13. Curvas de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

centros básicos de variadas forças. Esses resultados estão coerentes com aqueles de difração de raios X, que sugerem a presença de diferentes fases nos sólidos. Após a decomposição, foi observado um pico entre 160 e 300 °C, atribuído aos centros de mais baixa basicidade. Além disso, foram identificados dois picos entre 300 e 500 °C, que podem ser associados aos centros básicos moderados e um último pico alargado,

centrado a partir de 500 °C, devido aos centros básicos fortes (WANG et al. 2009; DANTAS, 2007). Nenhuma das curvas retornou à linha de base, indicando que a temperatura do experimento não foi suficiente para dessorver todo o dióxido de carbono previamente adsorvido.

Tabela 4.1.7 Distribuição de centros básicos do catalisador de níquel suportado em alumina (Amostra NA), do suporte preparado por coprecipitação de compostos de alumínio e magnésio (Amostra MA5P) e dos catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Amostra	Distribuição de centros básicos (%)		
	< 300 °C (fracos)	300 °C - 500 °C (moderados)	> 500 °C (fortes)
NA	17,2	28,1	54,7
MA5P	9,5	13,1	77,5
NMA5IP	16,7	12,8	70,6
NMA5II	19,7	31,3	49,0
NMA5CI	32,8	17,0	50,2
NMA5CP	33,8	19,0	47,2

Comparando o catalisador preparado por impregnação de níquel em óxidos de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) com o seu suporte (Amostra MA5P), pode-se observar que os perfis são similares, em concordância com as medidas de acidez. Entretanto, não se observa diferença na distribuição dos sítios de diferentes forças básicas, havendo uma distribuição homogênea nos dois casos. A comparação dos catalisadores obtidos por impregnação de magnésio e níquel sobre alumina (Amostras NMA5CI e NMA5II) mostra que o método de impregnação desses metais alterou a distribuição dos sítios básicos, em concordância com as medidas de acidez. O método de impregnações sucessivas conduziu a um sólido com menor quantidade de sítios

fracos e maior quantidade de sítios de força moderada, enquanto a quantidade de sítios fortes não foi alterada. Comparando esses sólidos com o catalisador de níquel suportado em alumina, pode-se notar que a presença do magnésio altera a distribuição dos sítios de diferentes maneiras, dependendo do método de incorporação do magnésio, em concordância com as medidas de acidez. No caso do catalisador obtido por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP), foram formados principalmente sítios fortes.

Através da Figura 4.1.13, pode-se observar que o sólido preparado por impregnação das espécies de níquel no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) foi o catalisador que apresentou a concentração mais elevada de centros básicos fortes.

A partir desses resultados, pode-se concluir que o método de impregnação de níquel no suporte com alumínio e magnésio conduziu à formação do sólido com a maior quantidade relativa de centros básicos fortes (Amostra NMA5IP), enquanto o método de precipitação simultânea de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP) produz o sólido com o menor percentual desses sítios. Por outro lado, o modo de impregnação do magnésio e níquel na alumina (impregnações sucessivas ou simultânea) não altera a concentração relativa de centros básicos fortes, que apresenta valores intermediários em relação às demais amostras.

Os resultados obtidos pelas medidas de acidez e basicidade estão de acordo com fato conhecido de que a superfície de sólidos, especialmente a alumina, é complexa e tende a manter espécies ácidas ($Al^{\alpha+}$, por exemplo) e básicas (OH^- , próprias do sólido e/ou adsorvidas durante a reação). Dessa forma, alumina apresenta sítios ácidos e básicos de Lewis e de Brönsted, de diferentes forças (SEYEDEYN-AZAD et al. 2011; DÍEZ et al. 2003; BEL'SKAYA et al. 2008). Além disso, a presença de óxido de magnésio na alumina, embora aumente a concentração de centros básicos, não necessariamente neutraliza os centros ácidos existente na alumina; o mesmo ocorre com a adição de níquel. Nesse caso, são gerados centros básicos de Lewis pelas espécies $O^{\alpha-}$ próprias do sólido bem como da formação de espécies carbonato (Lewis e Brönsted) na superfície (ERDO, 2006).

4.1.7. Reforma a vapor de etanol

A conversão de etanol, obtida sobre os catalisadores preparados por diferentes métodos é apresentada na Figura 4.1.14. A Tabela 4.1.8 apresenta os valores de conversão de etanol e a quantidade média dos produtos gasosos e líquidos. Pode-se observar, que todos os catalisadores conduziram a valores de conversão de etanol superiores a 80%. O catalisador preparado por impregnações sucessivas de espécies de magnésio e níquel na alumina (Amostra NMA5II) conduziu ao mais alto valor de conversão de etanol (95%), enquanto aquele preparado por impregnação de níquel no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) levou ao mais baixo valor de conversão (85%). O catalisador preparado por impregnação simultânea das espécies de magnésio e níquel (Amostra NMA5CI) e aquele obtido por coprecipitação de todas as espécies metálicas (Amostra NMA5CP) apresentaram praticamente o mesmo valor de conversão (91%). Como diversas reações ocorrem paralelamente à reação principal de reforma a vapor, esse comportamento pode estar associado tanto a reações catalisadas pelos metais como àquelas catalisadas pelo suporte.

No que se refere às reações catalisadas pelo metal, pode-se observar uma correlação da conversão com a facilidade de redução das espécies de níquel. Dessa forma, a conversão mais alta obtida sobre a Amostra NMA5II pode, entre outros fatores, estar relacionada à maior disponibilidade de centros metálicos de níquel (CARRERO et al. 2007; MATTOS, 2005), uma vez que, de acordo com os resultados de redução à temperatura programada, esse foi o sólido que se reduziu mais facilmente, seguido das Amostras NMA5IC e NMA5CP. Além disso, o sólido preparado por impregnações sucessivas apresentou cristais de níquel com tamanho inferior àquele do sólido preparado por coimpregnação.

Essas conclusões estão de acordo com os resultados de rendimento a hidrogênio, mostrados na Tabela 4.1.8. As amostras preparadas por impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas (Amostra NMA5CI) das espécies de magnésio e níquel sobre a alumina foram, também, os catalisadores mais seletivos a hidrogênio, com uma produção média de 84 e 78%, respectivamente. Este resultado pode ser relacionado à maior disponibilidade de sítios ativos de níquel, causada pela maior facilidade de redução dessas amostras. Por outro lado, os catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) e por

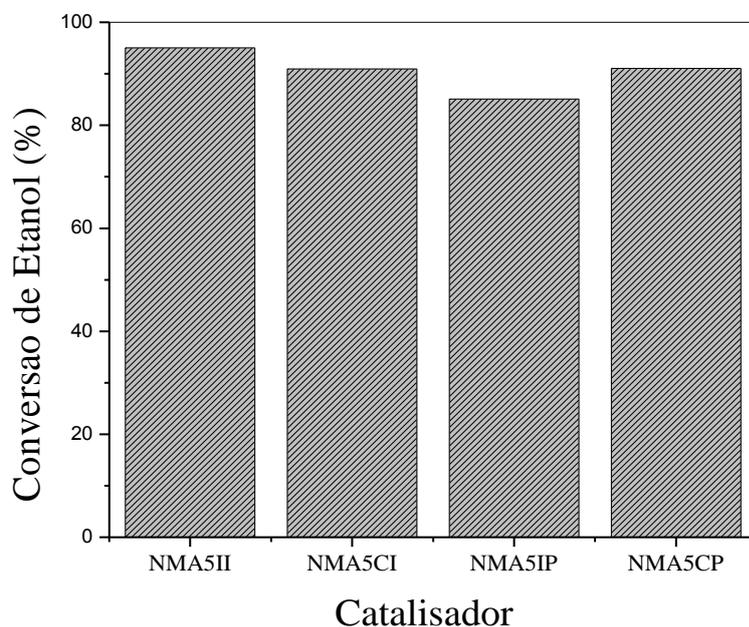


Figura 4.1.14. Conversão de etanol na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol 3) sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

coprecipitação de todas as espécies metálicas (Amostra NMA5CP) foram os menos seletivos a hidrogênio.

As principais reações de produção de hidrogênio são a reforma direta do etanol (Equações 2.1 e 2.2), a reação de deslocamento do monóxido de carbono (Equação 2.3) e a reforma do metano (Equação 2.38). Entre os fatores que influenciam os mecanismos responsáveis por essas reações, destacam-se o tamanho e a dispersão da partícula metálica, a densidade eletrônica dos centros metálicos, as propriedades do suporte (natureza química, textura, presença de sítios ácidos e básicos) e a interação entre o metal e o suporte (AKANDE, 2005a; COLEMAN, 2008; ROMERO et al. 2014).

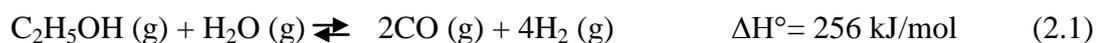
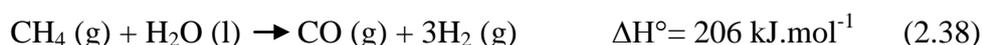
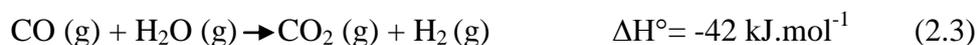


Tabela 4.1.8. Conversão percentual de etanol, formação percentual de produtos gasosos e quantidade total de produtos líquidos, na reforma a vapor de etanol em 500 °C, por 6 h, sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultâneas (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

Catalisadores	Conversão (%)	Produtos								
		Gasosos (% molar)					Líquidos (mol/mol etanol)		Razão H ₂ /CO	Razão H ₂ /CO ₂
		Hidrogênio	Monóxido de carbono	Dióxido de carbono	Metano	Eteno	Acetaldeído	Propanona		
NMA5II	95	84	0,52	2,3	0,34	13	0,00	0,00	161	36
NMA5CI	91	78	0,75	1,8	0,17	19	0,00	0,00	104	43
NMA5IP	85	50	5,7	12	2,4	30	0,16	0,01	8,8	4,2
NMA5CP	91	49	3,6	11	1,6	33	0,08	0,00	13,6	4,5

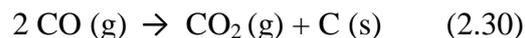


Considerando-se essas informações, e os dados da Tabela 4.1.8, pode-se inferir que os catalisadores mais seletivos a hidrogênio (Amostras NMA5II e NMA5CI) foram aqueles que apresentaram a maior facilidade de redução (Figura 4.1.10) e que mostraram a presença de níquel segregado (Figura 4.1.6). A formação de óxido de níquel segregado contribui para a formação de partículas metálicas, em baixas temperaturas e, portanto, garante a formação do níquel metálico durante a etapa de redução que antecede a medida da atividade catalítica. Por outro lado, esses sólidos apresentaram os mais baixos consumos de hidrogênio, indicando que não foram completamente reduzidos durante os experimentos. Este comportamento está relacionado à presença de aluminato de níquel (detectado por TPR), que dificulta a formação do níquel metálico. Entretanto, em trabalho anterior (LIMA, 2008), conduzido com catalisadores de níquel na reforma a vapor do metano, foi demonstrado que a redução lenta desse composto leva à formação de partículas pequenas de níquel

metálico, altamente seletivas a hidrogênio. Além disso, esses catalisadores apresentaram menores diâmetros de poro e acidez total mais baixa, podendo causar a migração dos grupos OH e favorecendo mecanismos de produção de hidrogênio. É conhecido (BION, 2012) que, durante a produção de hidrogênio na reforma a vapor de etanol, os grupos OH, oriundos da dissociação da água ou do suporte, migram para a superfície das partículas do metal, facilitando a reação. A eficiência dessa migração depende da porosidade do suporte, da presença de grupos ácido-base e do tamanho de partículas da fase ativa (partículas menores facilitam a migração na interface metal-suporte) (Ni, 2007).

O catalisador preparado por impregnação de níquel no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) foi o que levou ao mais alto rendimento a monóxido de carbono (5,7%), seguido daquele obtido por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP), que levou a um rendimento de 3,6%. Os demais catalisadores foram muito pouco seletivos a esse produto. A baixa produção de monóxido de carbono, sobre os catalisadores obtidos, pode indicar a predominância da reforma completa de etanol, favorecida sobre os catalisadores de níquel nas condições de reação empregadas, em concordância com trabalho anterior (AKANDE et al, 2005b). Ela pode, também, estar relacionada à ocorrência da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água e da conversão de monóxido em dióxido de carbono, promovida por reações com grupos hidroxila (Equação 4.50), quimissorvidos na alumina e oriundos do vapor d'água (TANKSALE, 2008). Além disso, pode ter havido uma contribuição da reação de Boudouard (Equação 2.30), que é favorecida por catalisadores de níquel (NI, 2007) ou a formação de espécies carbonato na superfície do catalisador devido à possível presença de óxido de magnésio disperso, seguida de decomposição e formação de dióxido de carbono (RUCKENSTEIN e HU, 1995; GARCÍA, 2009; MARTINS, 2010). Como os catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio foram os mais seletivos a monóxido de carbono, espera-se que haja maior contribuição da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água e da reação de Boudouard (Equação 2.30), uma vez que esse método de preparação pode favorecer a segregação de óxido de magnésio disperso na superfície (MARTINS, 2010).



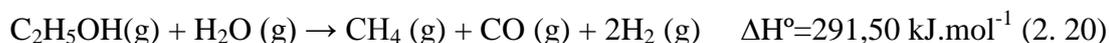


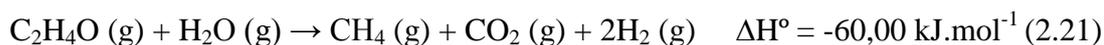
Os catalisadores conduziram a razões H_2/CO elevadas, especialmente aqueles preparados por impregnações sucessivas (161%) e simultâneas (104%) de magnésio e níquel sobre alumina. Esses resultados indicam que o método de impregnação é o mais promissor na preparação de catalisadores baseados em níquel suportado em óxido de alumínio e magnésio, destinados à produção de hidrogênio de alta pureza, especialmente para uso em células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEM), na qual a presença de monóxido de carbono é indesejável. O catalisador preparado por impregnação de níquel no suporte baseado em alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) foi aquele que conduziu à mais baixa razão H_2/CO .

Esse sólido foi, também, aquele que mais favoreceu a produção de dióxido de carbono (12%), seguido daquele preparado por coprecipitação de todas as espécies metálicas (Amostra NMA5CP). Por outro lado, os catalisadores preparados por impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas (NMA5CI) de níquel e magnésio sobre a alumina apresentaram uma seletividade mais baixa. Uma vez que as Amostras NMA5IP e NMA5CP foram as que apresentaram acidez total mais alta, a formação mais elevada de dióxido de carbono pode ser proveniente da decomposição de produtos oxigenados formados sobre esses catalisadores.

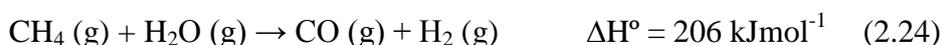
Por outro lado, os catalisadores preparados por impregnação de níquel e por coprecipitação de todos os íons metálicos apresentaram razões mais próximas de 3. Isso sugere que a reação principal (Equação 2.2) predomina em relação às outras, tais como a desidrogenação e decomposição do etanol, sobre o catalisador (ALONSO et al. 2009).

Todos os catalisadores apresentaram baixa seletividade a metano. A amostra mais seletiva foi o catalisador preparado por impregnação de níquel no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), enquanto aquele preparado por impregnações sucessivas de níquel e magnésio na alumina (Amostra NMA5CI) foi praticamente não seletivo. A produção de metano, nas condições de reação utilizadas, pode ocorrer através da reforma parcial do etanol (Equação 2.20) ou pela reforma de acetaldeído (Equação 2.21), bem como por decomposição de etanol (Equação 2.22) e de acetaldeído (Equação 2.23) (FATSIKOSTAS, 2004).

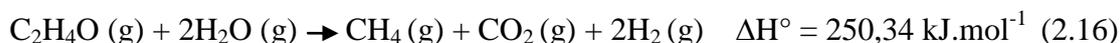
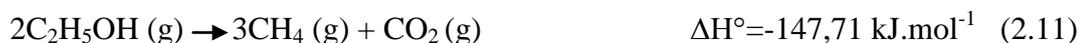




Por outro lado, o consumo do metano formado pode ocorrer através da reforma a vapor (Equação 2.24) e pela sua desidrogenação (Equação 2.25). Como a temperatura da reação não favorece a reforma a vapor de metano nem o ambiente oxidante favorece a reação de decomposição (MATTOS, 2012; DENIS et al, 2008; MARTINS, 2010), não houve consumo significativo do metano formado, apenas baixa seletividade dos catalisadores a esse produtos.



A mais alta seletividade a metano dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) e aquele obtido pela coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP) pode ser estar relacionada à acidez mais elevada desses sólidos. Neste caso, eles podem ter promovido às reações de decomposição de etanol (Equação 2.11) e a reforma de acetaldeído (Equação 2.16), bem como a formação de outros intermediários formados, em metano. Além disso, ambas as reações aumentam a produção de dióxido de carbono, o que também está de acordo com os resultados de seletividade dessas amostras.



A produção mais alta de eteno (33%) ocorreu sobre o catalisador preparado por coprecipitação de todas as espécies metálicas (Amostra NMA5CP), seguida da amostra preparada por impregnação de níquel sobre o suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), enquanto a mais baixa foi observada (13%) sobre o catalisador preparado por impregnações sucessivas de magnésio e níquel (Amostra NMA5II). Esses resultados são concordantes com as medidas de acidez que indicaram que a Amostra NMA5IP é a mais ácida e a Amostra NMA5II é a menos ácida.

A Figura 4.1.15 apresenta a formação de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e eteno em função do tempo de reação, observada sobre os catalisadores baseados em níquel, preparados por diferentes métodos. No caso da produção de hidrogênio, todas as curvas apresentaram um decréscimo nas primeiras 2 h de reação e mantiveram-se estáveis, após esse tempo.

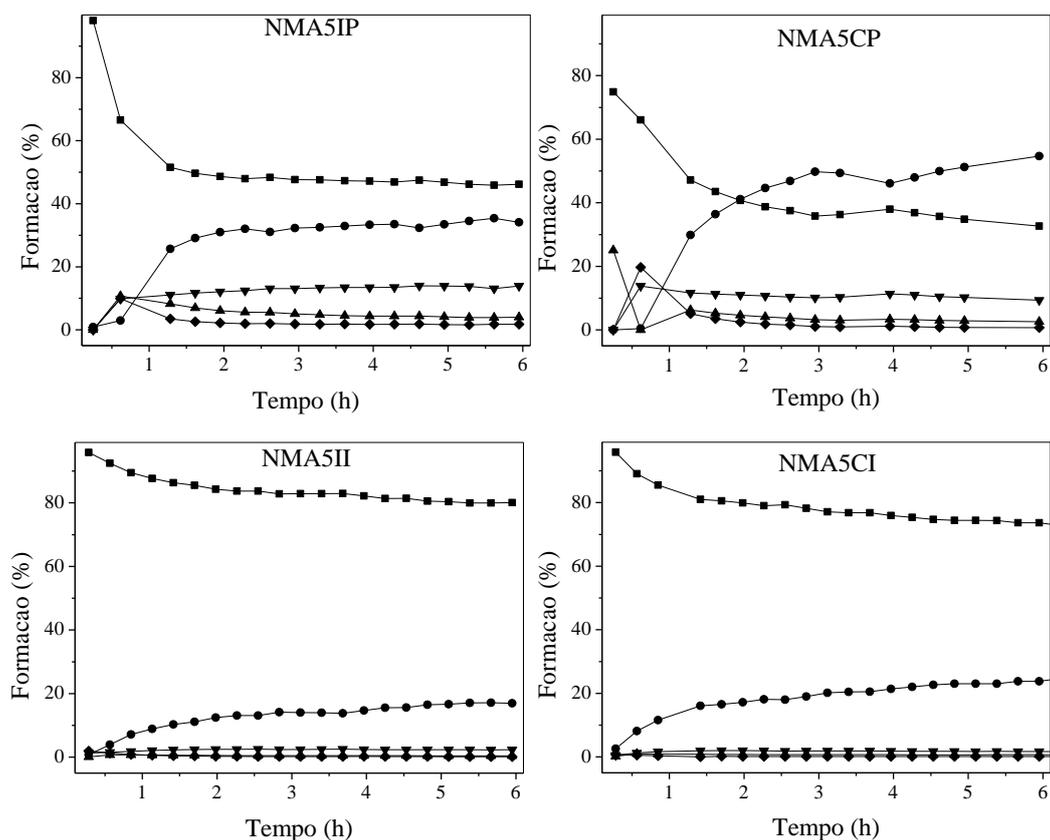


Figura 4.1.15. Formação de H₂ (■), CO (▲), CO₂ (▼), CH₄ (◆) e C₂H₄ (●) em função do tempo de reação, na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol=3), sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel sobre óxidos de alumínio e magnésio (NMA5IP), por impregnações sucessivas (NMA5II) ou simultânea (NMA5CI) de níquel e magnésio em alumina e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (NMA5CP).

As curvas de produção de monóxido de carbono sobre os catalisadores obtidos por impregnação do níquel no suporte de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) e por precipitação de compostos de níquel, alumínio e magnésio (Amostra NMA5CP) apresentaram uma diminuição nas primeiras 2 h de reação, enquanto as demais apresentaram valores estáveis durante a reação. No caso da produção de dióxido de carbono sobre as amostras preparadas por impregnações sucessivas de magnésio e níquel em alumina (Amostra NMA5II) e por coimpregnação de magnésio e níquel

(Amostra NMACI), as curvas mantiveram-se estáveis após a primeira hora de reação, enquanto as curvas dos demais sólidos apresentaram estáveis durante todo o tempo de reação. Da mesma forma, as curvas de produção de metano apresentaram perfis semelhantes, sendo que os catalisadores obtidos por impregnação do níquel no suporte de alumínio a magnésio (Amostra NMA5IP) e por coprecipitação de compostos de níquel, alumínio e magnésio (Amostra NMA5CP) apresentaram uma diminuição mais acentuada na primeira hora de reação.

Todos os catalisadores conduziram a um aumento na produção de eteno nas primeiras 2 h de reação. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Fajardo (2006), sobre catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃, em condições de reação semelhantes. Este comportamento pode ser atribuído à formação de centros ácidos durante a reação, o que pode ocorrer principalmente como resultado das interações da água com a superfície do catalisador.

Todos os catalisadores conduziram a baixas conversões de etanol a produtos líquidos. A quantidade de acetaldeído e propanona, no efluente do reator, foi da ordem de 10⁻³ mol em relação cada mol de etanol alimentado. Apenas os catalisadores preparados por impregnação das espécies de níquel no suporte de óxido de alumínio e de magnésio (Amostra NMA5IP), e por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP), apresentaram quantidades mensuráveis de acetaldeído (0,16 e 0,08 mol C₂H₄O por mol C₂H₅OH, respectivamente). Por outro lado, apenas a Amostra NMA5IP produziu uma quantidade mensurável de propanona.

A formação de acetadeído ocorre principalmente pela decomposição do etanol (NI, 2007), o que pode significar que esses catalisadores (NMA5IP e NMA5CP) promoveram essa reação em maior extensão que os demais ou que favoreceram menos a reação de decomposição (Equação 2.18) e/ou a reforma do acetaldeído (Equação 2.19). A Amostra NMA5IP apresentou a acidez total e a intrínseca mais elevadas, em relação às demais amostras, favorecendo a decomposição do etanol sobre os sítios ácidos. Por outro lado, embora os difratogramas de raios X desse sólidos não tenha permitido comprovar a presença de óxido de níquel segregado (devido à coincidência dos picos com aqueles de outras fases), a curva de redução indicou a presença dessa fase. Estas características podem estar relacionadas à seletividade dos catalisadores na reforma do acetaldeído. É conhecido (FATSIKOSTAS, 2004) que a reforma do acetaldeído é favorecida sobre catalisadores com as mesmas propriedades daqueles utilizados na

reforma de etanol, pois as reações seguem mecanismos semelhantes. Portanto, espera-se que o níquel seja ativo na reforma do acetaldeído tão quanto na reforma do etanol. Diversos estudos (IDRISS, 2004; BELLIDO, 2008) sugeriram que a seletividade à acetaldeído na reforma do etanol depende de vários fatores, tais como a vacância de oxigênio no suporte e a distribuição de centros ácido-base, que podem, durante a formação de espécies etoxi, estabilizar o acetaldeído como produto da reação ou promover sua reforma. As Amostras NMA5IP e NMA5CP conduziram aos rendimentos mais baixos de hidrogênio, sugerindo baixa atividade na reforma a vapor do etanol e, portanto, na reforma do acetaldeído.



No caso da produção de propanona (Equação 2.23), tem sido relatado que sua formação é favorecida por catalisadores mais básicos (IDRISS, 2004). De acordo com os resultados de dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada, a amostra preparada por impregnação de níquel (Amostra NMA5IP) foi o catalisador que apresentou maior quantidade relativa de centros básicos mais fortes, justificando a formação desse produto.



A partir desses resultados, pode-se concluir que o catalisador preparado por impregnações sucessivas de magnésio e níquel sobre alumina (Amostra NMA5II) é o mais ativo na reforma do etanol, provavelmente devido à maior exposição dos átomos de níquel, oriundos da sua facilidade de redução. Por outro lado, os catalisadores preparados por coimpregnação de magnésio e níquel sobre alumina (Amostra NMA5CP) e aquele obtido por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) foram aqueles que mais promoveram a formação de produtos líquidos, possivelmente por apresentarem centros ácidos e básicos mais fortes. Os catalisadores preparados por impregnações sucessivas (Amostra NMA5II) e simultâneas (Amostra NMA5CI) de magnésio e níquel sobre alumina foram os mais seletivos a hidrogênio, possivelmente por apresentarem maior quantidade de centros metálicos disponíveis para a reação. Além disso, apresentaram mais baixa acidez e partículas de níquel pequenas, quando comparadas à literatura (ZARBIN, 2006;

KOBAYASHI, 2011), características que contribuem para aumentar a seletividade a hidrogênio.

Todos os catalisadores, independentemente do método de preparação, apresentaram baixa seletividade a monóxido de carbono, o que foi atribuído às reações do monóxido de carbono com grupos hidroxila e à reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, ambas favorecidas por sítios básicos provenientes do óxido de magnésio. Por outro lado, a seletividade a dióxido de carbono foi mais favorecida sobre os catalisadores preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel (Amostra NMA5CP) e por impregnação do níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), o que foi relacionado à promoção de reações de decomposição catalisada por sítios ácidos. Todos catalisadores produzem pouco metano; a produção mais alta sobre aquele obtido por coprecipitação de compostos de níquel, magnésio e alumínio (Amostra NMA5CP) e naquele preparado por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP) foi atribuída à mais alta acidez, promovendo reações de decomposição de etanol e reforma incompleta e acetaldeído. De modo geral, pode-se concluir que o método de preparação exerce significativo efeito sobre a atividade e, principalmente, sobre a seletividade dos catalisadores aos diferentes produtos.

4.2 Efeitos do teor de magnésio sobre as propriedades de catalisadores de níquel, magnésio e alumínio

Neste estudo, foram preparados catalisadores através da coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, variando-se a razão molar alumínio/magnésio. Foram obtidas as Amostras NMA2CP (Al/Mg= 2) e NMA5CP (Al/Mg=5), respectivamente. Em um estudo anterior (MARTINS, 2010), avaliou-se o efeito do teor de magnésio em catalisadores do tipo Pt/MgO.Al₂O₃, observando-se que esses valores conduziram a catalisadores ativos e seletivos a hidrogênio, na reforma a vapor de metano.

4.2.1 Difração de raios X das amostras com diferentes teores de magnésio

Os difratogramas dos sólidos com diferentes teores de magnésio estão mostrados na Figura 4.2.1. Pode-se observar que os perfis são similares, permitindo identificar picos relacionados à γ -Al₂O₃ e ao aluminato de níquel. No caso da amostra com o teor

mais elevado de magnésio (NMA2CP) nota-se, também, a presença do óxido de níquel. O aluminato de magnésio não pode ser identificado, devido à coincidência dos picos com a γ - Al_2O_3 , o aluminato de níquel e o óxido de níquel.

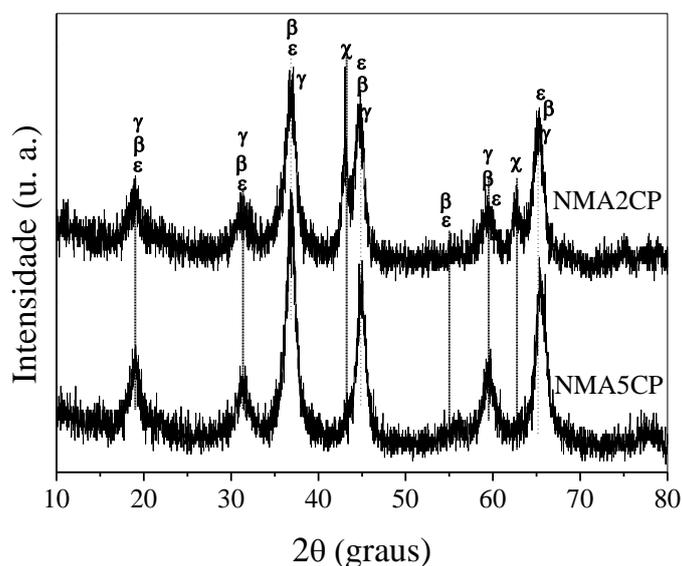


Figura 4.2.1. Difratomogramas de raios X dos sólidos preparados por coprecipitação, com razão Al/Mg= 5 (Amostra NMA5CP) e 2 (Amostra NMA2CP). α , Al_2O_3 ; β , MgAl_2O_4 ; ϵ , NiAl_2O_4 ; χ , NiO.

4.2.2 Medida da área superficial específica e da porosidade das amostras com diferentes teores de magnésio

As medidas de áreas superficiais específicas dos sólidos com diferentes teores de magnésio mostraram que aquele com o teor mais baixo (Amostra NMA5CP) apresentou o valor mais alto, em relação àquele mais rico nesse metal (Amostra NMA2CP). Porém, a diferença foi menor que àquela encontrada em outros trabalhos em que se variou a razão Al/Mg (MARTINS, 2010; PENKOVA et al. 2011). Essa diferença pode ser associada ao menor volume de poros no sólido com teor mais alto de magnésio, o que é confirmado pela distribuição de tamanho de poros das amostras. Isso ocorre porque o aumento da concentração de magnésio favorece a segregação de óxido de magnésio disperso na superfície do sólido, que é um material menos poroso e de mais baixa área superficial específica (CARVALHO et al. 2009).

4.2.3 Redução à temperatura programada das amostras com diferentes teores de magnésio

A Figura 4.2.2 mostra o efeito do teor de magnésio sobre o perfil de redução das amostras preparadas por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, na razão Al/Mg 5 (Amostra NMA5CP) e 2 (Amostra NMA2CP). Ambos os sólidos apresentaram curvas com um pico centrado em 375 °C, atribuído à redução de partículas de níquel segregadas e dispersas na superfície (AKANDE, 2005a). Por outro lado, em regiões de altas temperaturas (acima de 700 °C), os picos atribuídos à redução de níquel na estrutura de espinélio (DJAIDJA et al. 2006; AKANDE et al. 2005b) foram alteradas em função do teor de magnésio. O sólido com teor mais alto (Al/Mg 2) favoreceu a redução das espécies de níquel em temperaturas mais baixas. Esses resultados podem estar relacionados às interações de espécies de níquel segregadas na forma de óxido e de niquelato de magnésio.

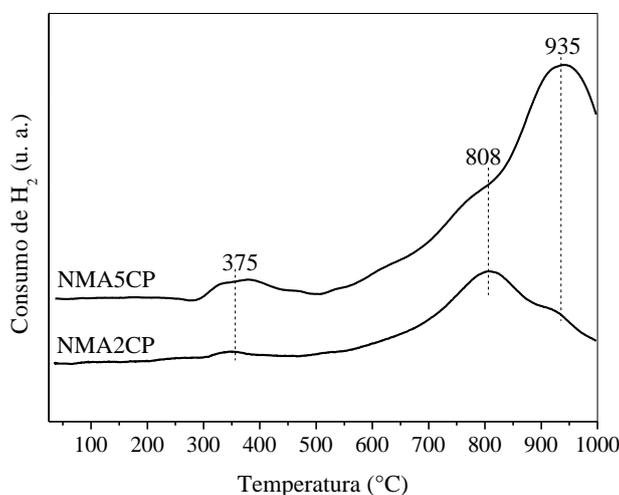


Figura 4.2.2. Perfis das curvas de redução dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio obtidos por coprecipitação íons alumínio, magnésio e níquel, na razão Al/Mg 2 (Amostra NMA2CP) e 5 (Amostra NMA5CP).

4.2.4 Desempenho dos catalisadores com diferentes teores de magnésio na reforma do etanol

A Figura 4.2.3 mostra os valores de conversão do etanol dos catalisadores com diferentes teores de magnésio. Nota-se que aquele com o teor mais baixo de magnésio (Amostra NMA5CP) foi o mais ativo, conduzindo à conversão mais elevada (91%). Por outro lado, ele foi o menos seletivo a hidrogênio, como mostra a Tabela 4.2.1. A atividade mais elevada, apresentada pelo catalisador mais pobre em magnésio, pode ser relacionada à sua superfície, provavelmente pobre em magnésio e mais reativa em relação a reações paralelas à reforma, formando produtos indesejáveis. É provável que, em sua superfície mais rica em alumina, haja maior quantidade de centros ácidos de Brønsted (MADRIDEJOS, 2007; VAIDYA, 2006), favorecendo a conversão de etanol, mas diminuindo a produção de hidrogênio. Isto é confirmado pelos valores de seletividade a eteno, apresentados por esse catalisador, que foram mais elevados (33%) que aqueles apresentados pelo catalisador contendo maior quantidade de magnésio (4%). Em trabalho anterior (CARVALHO et al. 2009), foi observado que a razão Al/Mg=2, em catalisadores de níquel, pode favorecer a formação de aluminato de magnésio mais cristalino e a segregação de óxido de magnésio, mesmo que em baixo teor e/ou altamente disperso. Dessa forma, a concentração mais alta de espécies de magnésio na superfície da Amostra NMA2CP pode ter inibido a formação de centros ácidos, justificando a baixa seletividade a eteno.

Os resultados de seletividade mostraram que a produção de hidrogênio (63%) e dióxido de carbono (20%) sobre o catalisador com teor de magnésio mais alto (Amostra NMA2CP) foi mais elevada que os valores obtidos sobre o catalisador com teor de magnésio mais baixo (49 e 11%, respectivamente). Isso pode significar que a concentração mais alta de magnésio no catalisador NMA2CP favoreceu mais a reação de deslocamento do monóxido de carbono (FRENI et al. 2002; MARTINS, 2010) e/ou a formação de espécies carbonato na superfície do catalisador, seguida de decomposição e formação de dióxido de carbono, inibindo a obstrução dos centros metálicos por coque (RUCKENSTEIN, 1995; GARCÍA et al. 2009; MARTINS 2010). Além disso, ela pode ter inibido os mecanismos de decomposição em função da mais baixa acidez, favorecendo outras reações que promovem a formação de hidrogênio, como sugerido em outros trabalhos (FRENI et al. 2002; FRUSTERI et al. 2004).

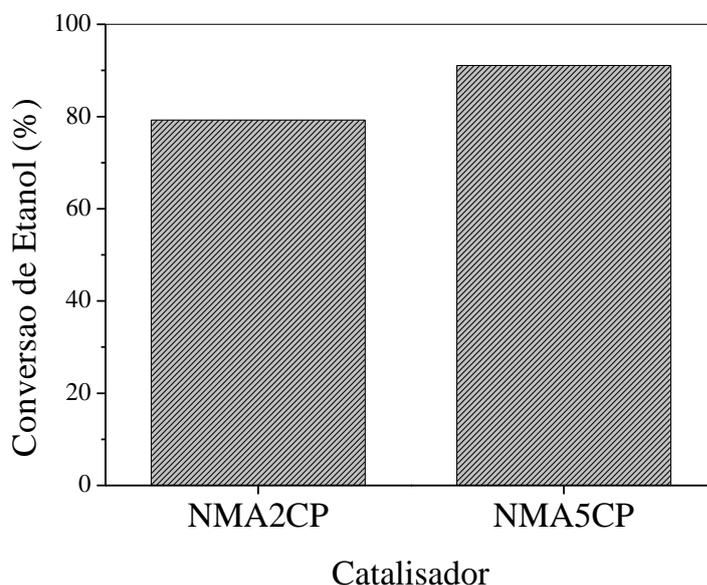


Figura 4.2.3. Conversão de etanol na reforma a vapor (500 °C, vapor d'água/etanol=3) sobre os catalisadores preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, nas razões Al/Mg= 5 (Amostra NMA5CP) e Al/Mg= 2 (Amostra NMA2CP).

Tabela 4.2.1. Relação percentual de seletividade e razão H₂/CO dos produtos obtidos na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol= 3) sobre os catalisadores preparados por coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, nas razões Al/Mg= 5 (Amostra NMA5CP) e Al/Mg= 2 (Amostra NMA2CP).

Catalisadores	Conversão (%)	Produtos						
		Gasosos (% molar)					Razão H ₂ /CO	Razão H ₂ /CO ₂
		Hidrogênio	Monóxido de carbono	Dióxido de carbono	Metano	Eteno		
NMA2CP	79	63	6,7	20	6,3	4,0	9,4	3,2
NMA5CP	91	49	3,6	11	1,6	33	13,6	4,4

A partir desses resultados, pode-se concluir que o catalisador mais pobre em magnésio (Amostra NMA5CP) é mais ativo na conversão de etanol que aquele mais rico em magnésio (Amostra NMA2CP), porém menos seletivo a hidrogênio. Isto foi atribuído à superfície provavelmente mais rica em alumínio, no primeiro caso, favorecendo a conversão de etanol e desfavorecendo a formação a hidrogênio.

4.3. Influência de dopantes nas propriedades de catalisadores de níquel, magnésio e alumínio

Nesse item serão apresentados os resultados e discussão das caracterizações e avaliação dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte baseado em alumínio e magnésio, na razão Al/Mg=5 (Amostra NMA5IP), dopados com cobre (Amostra CN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), com razão Ni/M= 30, em que M representa o metal dopante.

4.3.1. Espectros no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 4.3.1 apresenta os espectros de infravermelho dos catalisadores. Todos os espectros apresentaram uma banda na região de 3600 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos das ligações dos grupos hidroxila (OH) presentes no sólido ou na água adsorvida (AN et al. 2010). Essa banda pode estar relacionada à presença de umidade adsorvida da atmosfera ou de hidróxidos metálicos. Também foi observada uma banda em 2360 cm^{-1} , associada ao estiramento C-O do dióxido de carbono adsorvido da atmosfera (SULKOWSKA et al. 2005). A banda em 1630 cm^{-1} está relacionada à presença de água adsorvida em óxidos (AZEVEDO et al. 2006). Por outro lado, a banda centrada em 1383 cm^{-1} se deve às vibrações de estiramento nos grupos nitrato (GUO et al. 2004; SULKOWSKA et al. 2005). Esta banda, mais intensa nos espectros dos precursores (não mostrados) praticamente desapareceu nos espectros dos catalisadores (Figura 4.2.1), evidenciando a decomposição dessas espécies durante o tratamento térmico. As bandas observadas abaixo de 1040 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações da ligação metal-oxigênio em óxidos metálicos (GUO, 2004; BANACH, 2011).

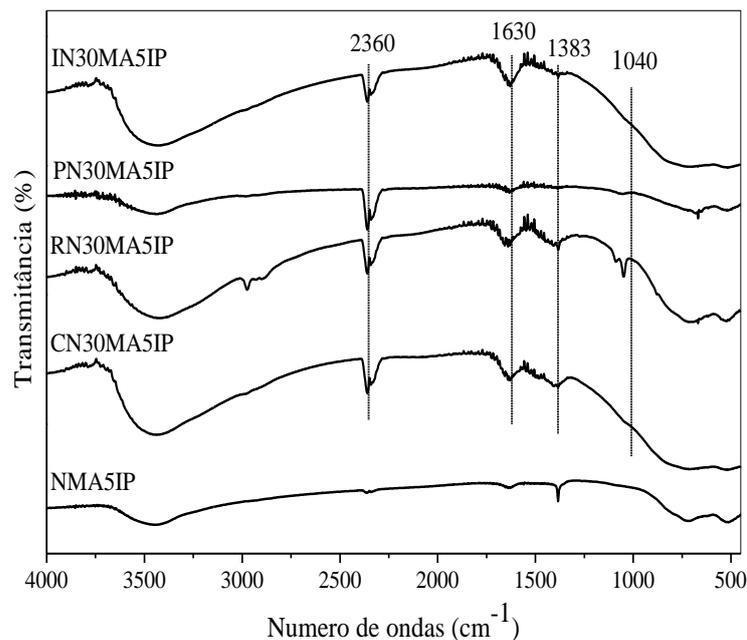


Figura 4.3.1. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

4.3.2 Difratogramas de raios X

A Figura 4.3.2 apresenta os difratogramas das amostras obtidas e a Tabela 4.3.1 mostra as distâncias interplanares correspondentes, obtidos a partir dos difratogramas. O catalisador contendo níquel, magnésio e alumínio apresentou um difratograma com picos típicos da γ -alumina (ICSD 29-0063) e do aluminato de magnésio na fase espinélio (ICSD 21-1152). Os catalisadores contendo cobre e platina exibiram perfis similares. Não foram observados picos característicos de compostos de platina ou de cobre, indicando que a presença de pequenas quantidades desses dopantes não altera a natureza das fases detectáveis por difração de raios X. Isto pode ser devido ao limite de detecção da técnica, impedindo a identificação de fases segregadas contendo esses metais e/ou à elevada dispersão dessas fases no sólido. Além disso, os íons metálicos dopantes podem estar dispersos na rede do suporte.

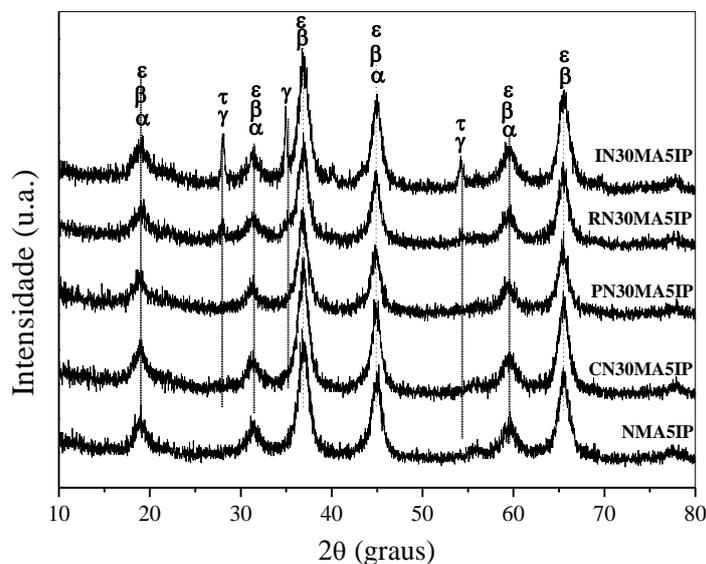


Figura 4.3.2. Difratomogramas de raios X dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP). α : Al_2O_3 , β : MgAl_2O_4 , ϵ : NiAl_2O_4 , γ : IrO_2 e τ : RuO_2 .

As amostras contendo rutênio e irídio apresentaram difratogramas com picos relacionados aos óxidos metálicos correspondentes, tais como óxido de irídio, IrO_2 (ICSD 15-0870) e óxido de rutênio, RuO_2 (ICSD 01-071-2273). O tamanho médio dos cristais, calculados a partir da Equação de Scherrer e usando o pico mais intenso ($2\theta=28,0^\circ$) foi de 15 (IrO_2) e 14 nm (RuO_2).

A partir dos resultados de difração de raios X, pode-se concluir que a impregnação de cobre ou platina não alterou o perfil de difração do catalisador de níquel, magnésio e alumínio. Não foi possível identificar a presença de compostos de platina e cobre, sugerindo que esses metais estão formando fases segregadas altamente dispersas ou esteja dispersos na rede do suporte. Por outro lado, foi identificada a presença de óxidos de rutênio e irídio, indicando que foram formadas fases segregadas com cristais com diâmetro médio de 15 (IrO_2) e 14 nm (RuO_2).

Tabela 4.3.1 Distâncias interplanares X dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

Padrão (ICSD)						Amostra			
γ -Al ₂ O ₃ (29-0063)	MgAl ₂ O ₄ (21-1152)	NiAl ₂ O ₄ (10-0339)	IrO ₂ (15-0870)	RuO ₂ (71-2273)	h k l	CN30MA5IP	RN30MA5IP	PN30MA5IP	IN30MA5IP
d (Å) / 2θ (ângulo)						d (Å) / 2θ (ângulo)			
-	-	-	3,2/ 28,1	3.2 (28,1)	1 1 0	-	-	-	3,2/ 28,1
-	-	-	2,6/ 34,7	-	1 0 1	-	-	-	2,6/ 35,0
2,4/ 37,6	2,4/ 36,9	2,4/ 37,0	-	-	3 1 1	2,4/ 36,8	2,4/ 36,9	2,4/ 36,8	2,4/ 36,9
2,0/ 45,8	2,0/ 44,8	2,0/ 45,0	-	-	4 0 0	2,0/ 44,9	2,0/ 44,9	2,0/ 44,8	2,1/ 44,9
-	-	-	1,7/ 54,0	1.7 (54,0)	2 1 1	-	-	-	1,7/ 54,2
-	1,4/ 65,2	1,4/ 65,5	-	-	4 4 0	1,4/ 65,4	1,4/ 65,4	1,4/ 65,4	1,4/ 65,5

4.3.3. Medida da área superficial específica e de porosidade

A Figura 4.3.3 mostra as isotermas de adsorção e dessorção das amostras obtidas. Nota-se que as isotermas de todos os sólidos apresentaram perfis intermediários entre os Tipos II e IV, típica de sólidos macroporosos contendo mesoporos. Os laços de histerese observados podem ser classificados como do Tipo H4, indicando a existência de mesoporos interparticulares. As curvas de distribuição do tamanho de poros, mostradas

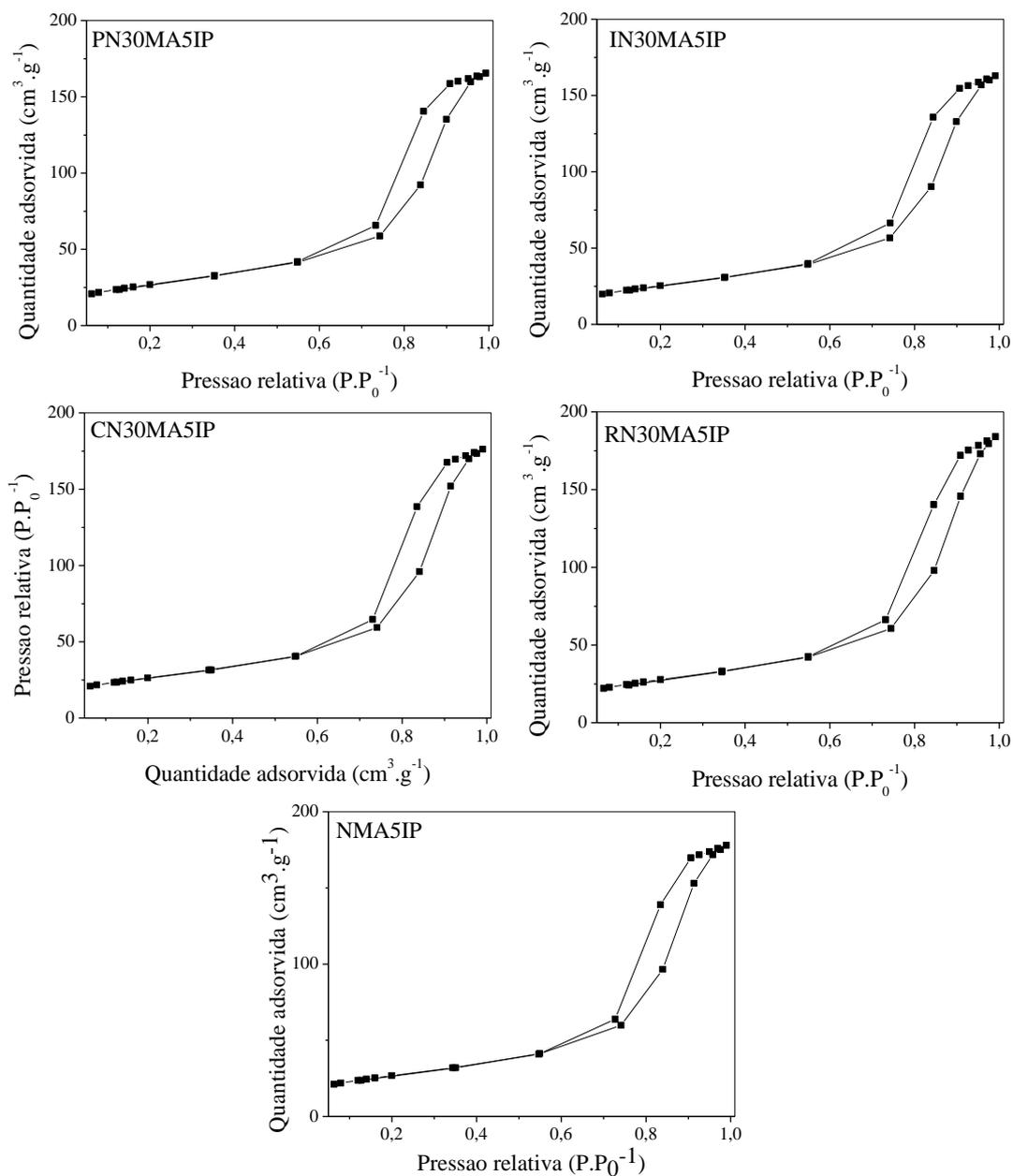


Figura 4.3.3. Isothermas de adsorção e adsorção de nitrogênio dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

na Figura 4.3.4, também não foram alteradas devido à presença de dopantes. Pode-se observar, em todos os casos, que a curva é do tipo unimodal, com um máximo em cerca de 10 nm. Esses resultados mostram que a incorporação dos metais dopantes não alterou a estrutura porosa dos sólidos.

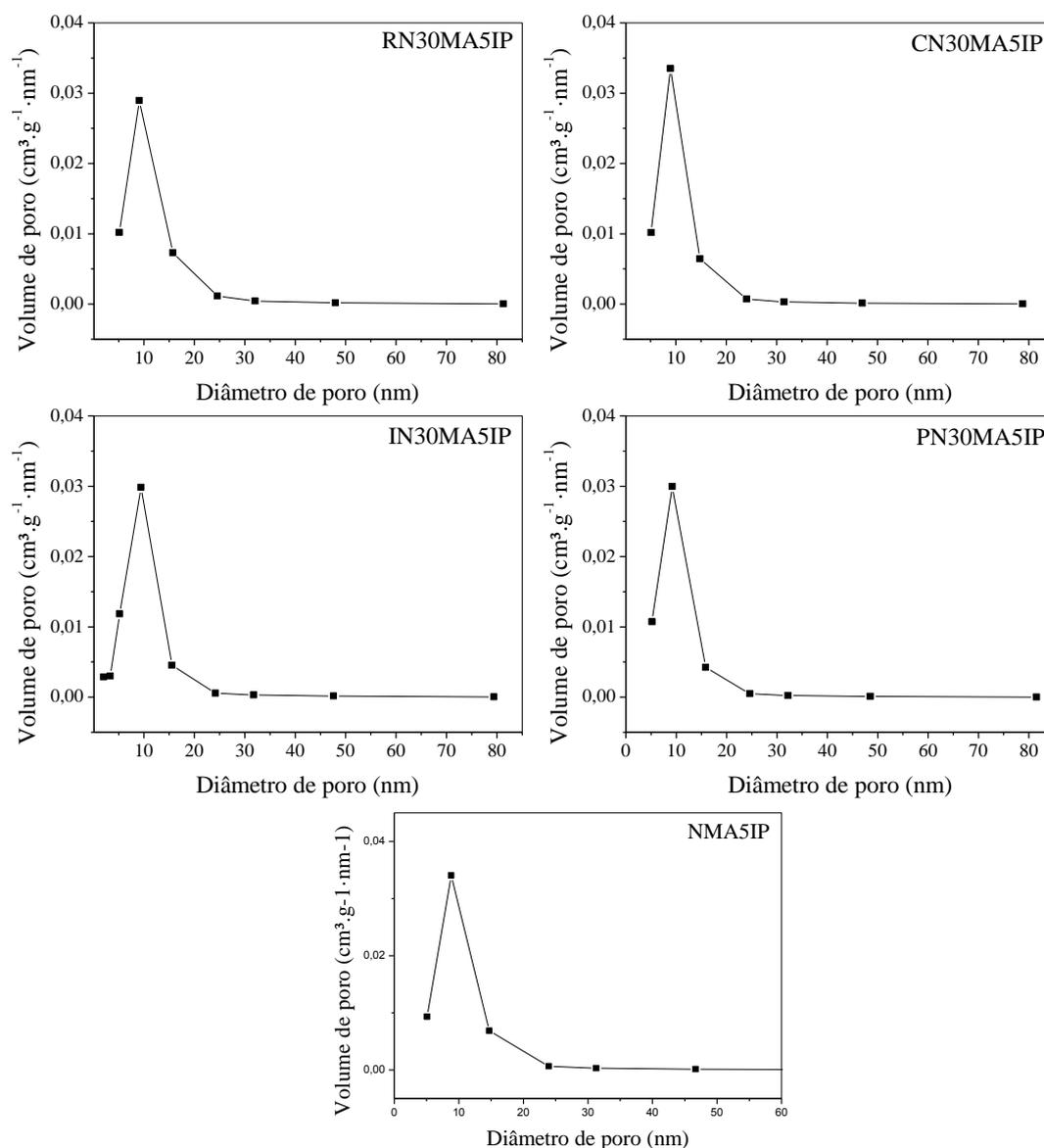


Figura 4.3.4. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP)

A Tabela 4.3.2 apresenta os valores de área superficial específica dos catalisadores de níquel, alumínio e magnésio, impregnados com um segundo metal. Pode-se observar que a incorporação de outro metal, e o subsequente aquecimento do sólido, não alterou as áreas superficiais específicas dos catalisadores, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental das medidas. Todas as amostras impregnadas com um segundo metal apresentaram áreas superficiais específicas com valores entre 90 e 100 m².g⁻¹, que são próximos àquela do catalisador sem dopante.

Tabela 4.3.2. Valores de área superficial específica dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)
NMA5IP	96
CN30MA5IP	94
RN30MA5IP	99
PN30MA5IP	97
IN30MA5IP	91

Esses resultados podem ser associados ao baixo teor de espécies de metais nobres e de cobre incorporado aos sólidos e à estabilidade da Amostra NMA5IP. Durante a etapa de impregnação, pode ocorrer a reconstrução de parte do sólido em função de reações química entre as espécies presentes na solução impregnante e no suporte (BEL'SKAYA, 2008). No caso da impregnação dos precursores de metais nobres, por exemplo, ocorre a reação entre as espécies cloradas desses metais e a superfície do óxido de magnésio. Essa reação pode alterar significativamente as propriedades dos sólidos, em geral, a área superficial específica, a porosidade e o tamanho de partículas (KUMAR et al. 2004; HINZ et al. 2001; MARTINS, 2010).

O fato de não ter ocorrido alteração nos valores de área superficial específica dos sólidos, devido à impregnação dos precursores clorados, sugere que o magnésio está em um estado químico estável, tal como o aluminato de magnésio, cuja presença não pode ser identificada pelos resultados de difração de raios X e de redução à temperatura programada. Além disso, embora a presença do óxido de magnésio não tenha sido detectada por difração de raios X, não se pode excluir a sua presença, em pequenas quantidades, mal cristalizado ou formando pequenas partículas. Os resultados de área superficial específica sugerem que ele deve estar presente em pequenas quantidades e/ou ocluído no sólido, de modo que pouco tenha contribuído para as reações com as espécies cloradas oriundas dos precursores metálicos dos dopantes.

4.3.4. Redução à temperatura programada

A Figura 4.3.5 apresenta as curvas de redução dos catalisadores obtidos. No caso do sólido contendo irídio (Amostra IN30MA5IP), a curva apresentou três picos. O primeiro, em 250 °C, está relacionado à redução de espécies de irídio (CHEN et al. 2009), enquanto o segundo (430 °C) indica a redução de partículas de níquel em fraca interação com o suporte (CHEN et al. 2009; MAZZIERI, 2003). O último pico, em altas temperaturas (820 °C), está relacionado às espécies de níquel em forte interação com o suporte (MAZZIERI, 2003).

De modo similar, o perfil da curva de redução do catalisador contendo platina (Amostra PN30MA5IP) mostrou três picos. O primeiro deles, centrado em 225 °C, pode ser atribuído à redução de espécies de platina (KOH et al. 2009; MARTINS, 2010). O segundo pico, em 435 °C pode ser relacionado à redução de espécies de níquel segregadas em fraca interação com suporte (CARVALHO, 2003). O último pico, centrado em 815 °C, corresponde à redução de espécies de níquel em forte interação com o suporte (MATSUHASHI, 2004).

Por outro lado, o catalisador contendo rutênio (Amostra RN30MA5IP) começou a se reduzir em uma temperatura mais baixa (150 °C) mas também apresentou quatro picos. Os dois primeiros, centrados em 178 e 230 °C, estão relacionados à redução das espécies de rutênio (KOH et al. 2009), enquanto o terceiro (435 °C) indica a redução de espécies de partículas de níquel, em baixa interação com o suporte (BETANCOURT et al. 1998). O último pico pode ser decomposto em dois outros (730 e 820 °C) e estão relacionados à redução das espécies de níquel em forte interação com o suporte (CARVALHO et al. 2009; ELMASIDES et al. 1999).

No caso da amostra contendo cobre (Amostra CN30MAIP), foram observados quatro picos, em 290, 560, 850 e 935 °C, estando os dois últimos sobrepostos. O primeiro pico, em baixas temperaturas, se refere à redução de pequenas partículas de cobre em fraca interação com o suporte (MARINO et al. 2003). O pico em 560 °C corresponde à redução de espécies de cobre estabilizadas pela forte interação com o suporte, possivelmente formando aluminato de cobre (CuAl_2O_4) e/ou de níquel com forte interação com o suporte (KWAK, 2012). Os picos em temperaturas mais altas (850 e 935 °C) podem ser atribuídos à redução de espécies de níquel em forte interação com o suporte, possivelmente formando aluminato de níquel (VIZCAINO, 2007).

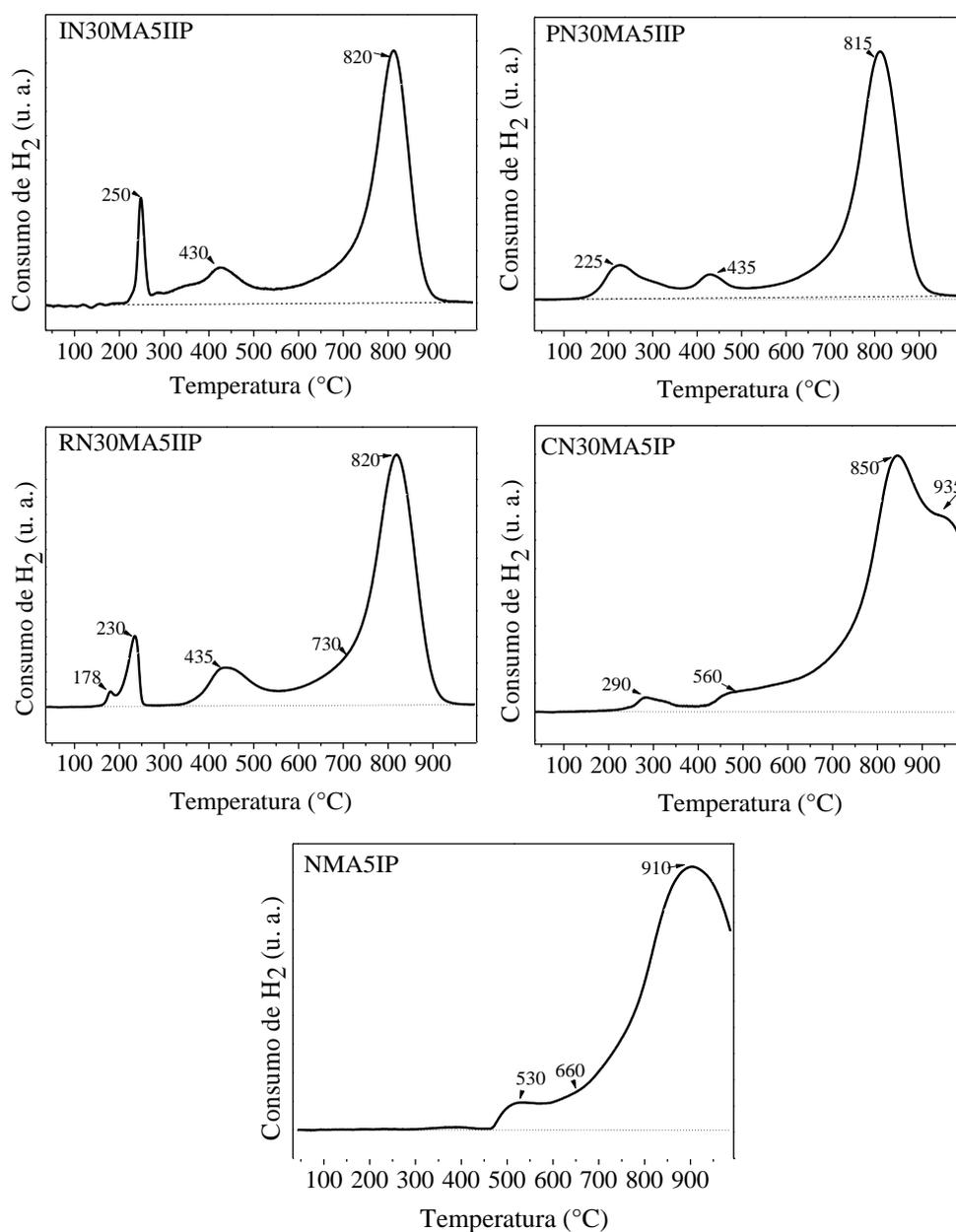


Figura 4.3.5. Perfis das curvas de redução dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

De modo geral, as curvas de redução apresentaram perfis similares, indicando que a incorporação dos metais não alterou a natureza da redução das espécies de níquel. Entretanto, nota-se que os picos referentes à redução das espécies de níquel foram deslocados para temperaturas mais baixas nos catalisadores dopados, indicando que os metais dopantes facilitam a redução do níquel. O efeito promotor de outros metais na

redução dos compostos de níquel já foi relatado por diversos autores. Profeti e colaboradores (2009), por exemplo, empregaram catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio e alumínio ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) modificados com metais nobres (platina e paládio), na reforma a vapor de etanol, observando que o principal efeito promotor dos metais nobres foi facilitar a redução do níquel. Da mesma forma, Sanchez-sanchez e colaboradores (2010), investigando o mecanismo de reforma a vapor sobre catalisadores monometálicos de níquel ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e de platina ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e bimetálicos de platina e níquel suportado em alumina ($\text{Pt-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) observaram que o catalisador de níquel dopado com platina ($\text{Pt-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi o mais redutível, sendo mais estável, ativo e seletivo a hidrogênio.

4.3.5. Dessorção de amônia à temperatura programada

A Figura 4.3.6 apresenta as curvas de dessorção de amônia dos catalisadores obtidos. Os sólidos apresentaram curvas com perfis semelhantes, com um pico largo se estendendo em toda a faixa de temperatura do experimento. No caso da amostra contendo cobre, nota-se um pico em 201 °C, atribuído à dessorção de amônia em centros ácidos fracos, seguido de um pico superposto com o primeiro em 268 °C, atribuído à adsorção em centros ácidos moderados. O terceiro pico, em temperaturas superiores a 400 °C, está relacionado à dessorção da amônia em centros ácidos fortes (HINZ et al. 2001). No caso dos demais sólidos, esses eventos são deslocados para outros valores de temperatura em função da natureza do metal e da temperatura, mas esse efeito não é significativo. Comparando essas curvas com aquela do catalisador sem dopantes, pode-se notar que, em uma tendência geral, os picos são deslocados para temperaturas mais altas, indicando que a presença dos metais aumenta a força dos sítios.

A Tabela 4.3.3 apresenta os valores de acidez total, acidez específica e a distribuição percentual dos centros ácidos em função da temperatura das amostras obtidas. Nota-se que o catalisador contendo cobre apresentou o valor de acidez mais baixo. Essa diminuição ocorreu nos sítios de força fraca, havendo um aumento da quantidade relativa dos sítios moderados e fortes. Este comportamento sugere a deposição dos precursores do cobre sobre os sítios ácidos. No caso dos metais nobres, houve uma diminuição menos acentuada da acidez, provavelmente devido à presença de espécies cloradas residuais, oriundas do precursor

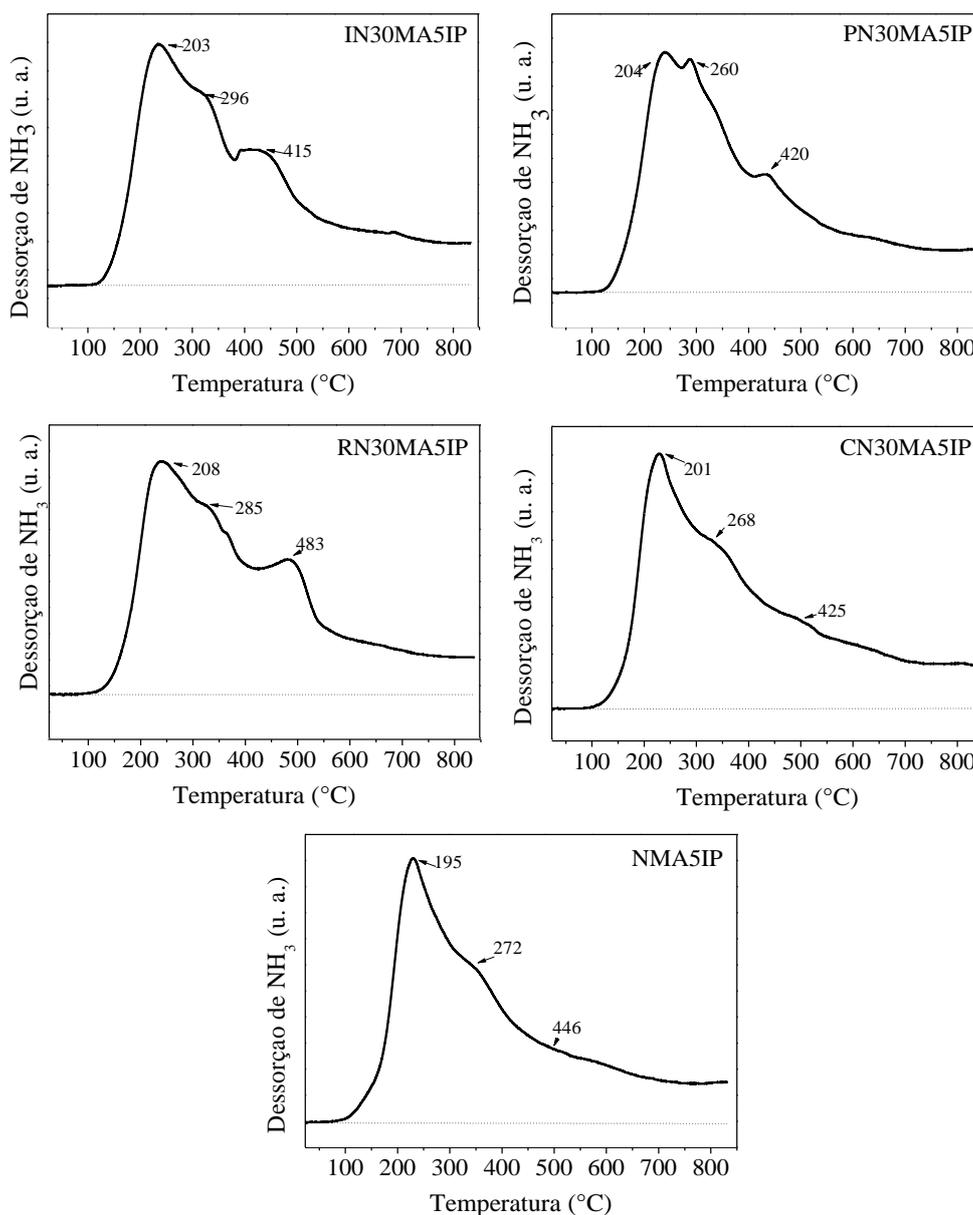


Figura 4.3.6. Curvas de TPD de amônia dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

(MARTINS, 2010; BEL'SKAYA, 2007) . Dentre esses sólidos, o catalisador com platina foi o que apresentou acidez específica mais alta e, também, aquele que apresentou maior quantidade de centros ácidos fortes. Isso pode estar relacionado ao caráter mais ácido do precursor da platina (ácido hexacloroplatínico) comparado aos precursores dos outros metais nobres (cloreto de rutênio e cloreto de irídio) (HINZ,

2001). Além disso, não foram detectadas fases do óxido de platina segregado, pelos difratogramas de raios X, o que pode indicar que as espécies de platina estão mais dispersas e, conseqüentemente, tornando mais expostos os centros ácidos oriundos dos seus precursores.

A partir desses resultados, pode-se concluir que a impregnação de precursores clorados de metais nobres, no catalisador preparado por impregnação de espécies de níquel em um suporte de óxido de alumínio e magnésio, aumenta a acidez específica do sólido, sendo este efeito mais pronunciado no caso do catalisador contendo platina. Por outro lado, a impregnação de nitrato de cobre diminui a quantidade de centros ácidos.

Tabela 4.3.3. Valores de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3$ ads)	Acidez específica ($\mu\text{mol NH}_3$ ads.m ⁻²)	Centros ácidos (%)		
			<300 °C (fracos)	300-500 °C (moderados)	>500 °C (fortes)
NMA5IP	85,4	0,0978	41,3	25,5	33,2
CN30MA5IP	6,51	0,0692	38,8	26,8	34,4
RN30MA5IP	14,0	0,141	62,3	12,3	25,4
PN30MA5IP	18,5	0,191	25,5	31,8	43,3
IN30MA5IP	15,2	0,167	29,3	50,2	20,5

4.3.6. Dessorção em temperatura programada de dióxido de carbono

A Figura 4.3.7 apresenta as curvas de dessorção de dióxido de carbono em função da temperatura das amostras impregnadas com níquel e um segundo metal (cobre, rutênio, platina e irídio) no suporte preparado por precipitação de alumínio e magnésio. A Tabela 4.2.6 mostra a distribuição dos centros básicos em função da faixa de temperatura, obtida a partir das curvas decompostas.

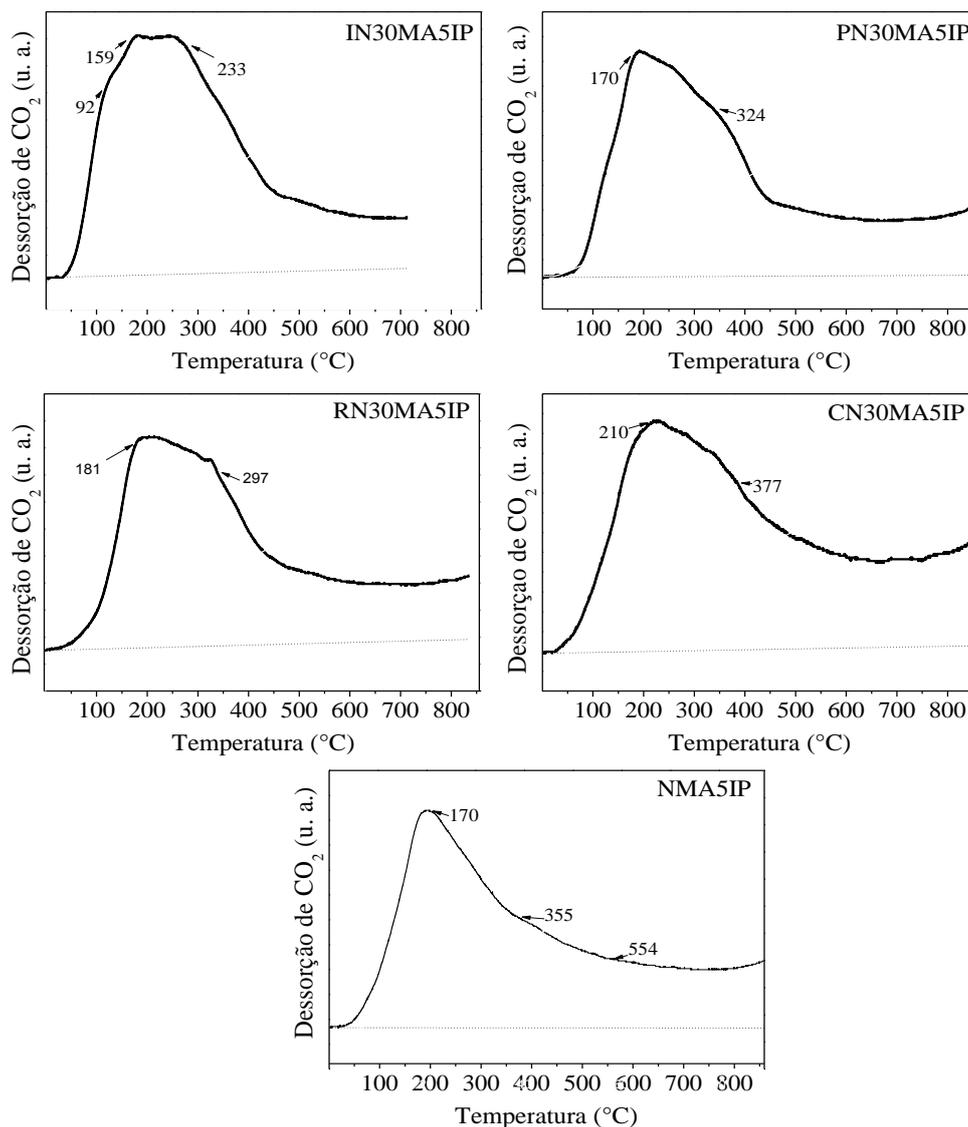


Figura 4.3.7. Curvas de TPD de dióxido de carbono dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

Pode-se observar que todos os sólidos apresentaram curvas com um pico largo que se estendeu, e não completou, na faixa de temperatura dos experimentos. De modo geral, a adição dos dopantes causou o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas, indicando que houve uma diminuição da força básica dos sítios. De acordo com a Tabela 4.3.4, isso foi devido à diminuição da quantidade dos sítios básicos fortes, em detrimento dos sítios fracos e moderados, cuja concentração relativa aumentou com a presença dos dopantes. Isto sugere que os dopantes se ligaram preferencialmente aos

Tabela 4.3. 4. Distribuição percentual de centros básicos dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

Amostra	Distribuição de centros básicos (%)		
	<300 °C (fracos)	300<500 °C (moderados)	>500 °C (fortes)
NMA5IP	16,7	12,8	70,6
CNMA5IP	25,5	47,8	26,5
RNMA5IP	21,1	56,4	22,6
PNMA5IP	45,9	30,0	24,1
INMA5IP	51,3	21,4	27,3

sítios básicos fortes dos sólidos. Nota-se que os catalisadores contendo cobre e irídio apresentaram as mais altas concentrações de sítios básicos fortes, seguido da platina e do irídio.

4.3.7. Reforma a vapor de etanol

A Figura 4.3.8 apresenta as curvas de conversão do etanol sobre os sólidos obtidos, na reforma a vapor. Observa-se que todos os catalisadores dopados com metais nobres foram mais ativos que a amostra sem dopante (Amostra NMA5IP), com exceção daquele contendo cobre, que levou a um valor mais baixo de conversão de etanol. Os catalisadores contendo platina (Amostra PN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP) levaram a conversões quase completas do reagente. Devido às várias reações que ocorrem paralelamente à reforma a valor do etanol, esse comportamento pode estar associado a reações catalisadas pelos metais e pelo suporte.

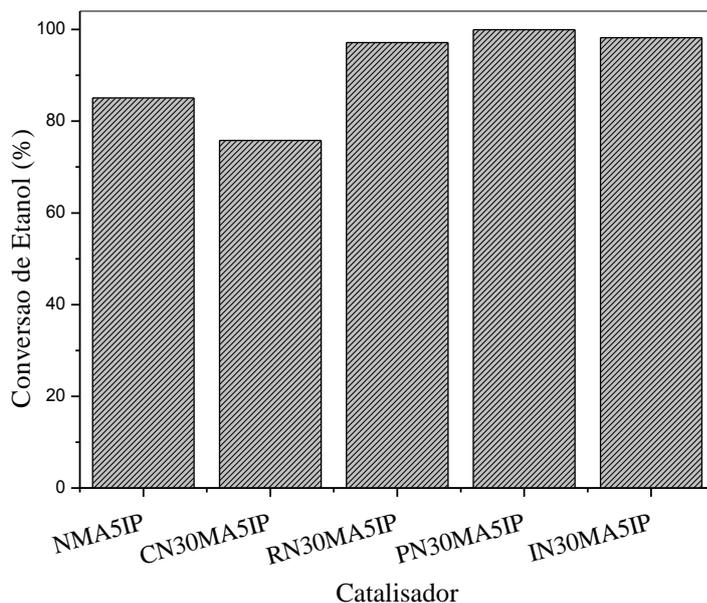


Figura 4.3.8. Conversão do etanol na reforma a vapor (500 °C, vapor d'água/etanol=3) sobre os catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

O aumento da atividade dos catalisadores, devido à adição de metais nobres, evidencia o efeito promotor desses metais sobre catalisadores de níquel suportado em óxidos de alumínio e magnésio. Os resultados de redução termoprogramada indicaram a formação de aluminato de níquel no suporte, que é uma fase de difícil redução, mas que favorece a dispersão das espécies de níquel. Uma vez que a presença de metais nobres contribui para a redução dessas espécies, é possível que os catalisadores com esses metais apresentem uma dispersão de níquel mais alta, como observado em outros trabalhos (PROFETI et al. 2008; DUAN, 2005a). Além disso, esses metais contribuem para a conversão do etanol, uma vez que, eles próprios catalisam a reação.

Por outro lado, o catalisador contendo cobre apresentou atividade inferior à do catalisador não dopado. Isso pode ter ocorrido devido à baixa participação do suporte na reação. Neste caso, as espécies oriundas dos precursores metálicos (nitrato) são pouco reativas e, conseqüentemente, alteram menos as propriedades superficiais do sólido que antecedeu a impregnação (Amostra MA5P) (MARINO et al. 2003). Os catalisadores com metais nobres, por outro lado, foram impregnados com precursores ácidos ou

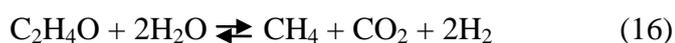
clorados, facilitando a permanência de espécies catiônicas e aniônicas na superfície do catalisador e, conseqüentemente, produzindo um suporte mais reativo (BEL'SKAYA et al. 2008; SPIEKER et al. 2002). Isso está de acordo com os resultados de dessorção de amônia e dióxido de carbono, que indicam que o catalisador com cobre é o menos ácido.

A Tabela 4.3.5 apresenta os valores de conversão de etanol e de rendimento dos produtos gasosos (hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno), assim como os valores totais de produtos líquidos obtidos da reação (acetaldeído, éter etílico e propanona).

A formação de hidrogênio foi mais favorecida sobre os catalisadores contendo cobre e rutênio. Por outro lado, os catalisadores contendo irídio e platina conduziram a rendimentos similares, que foram inferiores àquele obtido sobre o catalisador sem dopante.

O efeito promotor do cobre sobre o catalisador de níquel também pode ser relacionado à maior facilidade de redução de espécies de níquel, devido ao cobre, como observado pelos resultados de redução à temperatura programada (MARINO et al. 2003). Além disso, a mais baixa reatividade do suporte desse catalisador desfavorece reações paralelas à produção de hidrogênio. A alta produção de hidrogênio pode ser atribuída, ainda, à atividade do cobre na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, como observado em outros trabalhos (FUENTES, 2006).

No caso do catalisador contendo rutênio, a mais alta produção de hidrogênio pode ser, também, relacionada à contribuição desse metal em facilitar a redução das espécies de níquel e promover a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (PROFETI et al. 2008b; LU, 2011; LIGURAS et al. 2004; CARVALHO et al. 2009). Por outro lado, a presença de rutênio pode ter promovido a reforma do acetaldeído (Equação 2.16), favorecendo também a formação de metano e dióxido de carbono (VAIDYA, 2006).



Embora o irídio e platina também favoreçam a redução do níquel, eles apresentaram seletividade a hidrogênio mais baixa que as demais amostras. Isso ocorreu possivelmente devido a mais alta acidez da superfície desses sólidos promovendo reações indesejáveis, tais como a produção de eteno (Tabela 4.2.7). Além disso, no caso

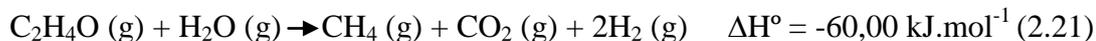
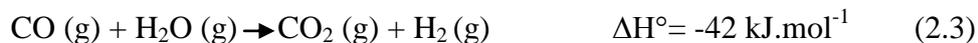
do catalisador com irídio, a segregação do óxido irídio (detectada por difração de raios X) sugere que o metal nobre desfavoreceu a interação com o níquel na superfície do catalisador.

Tabela 4.3.5. Conversão de etanol e quantidades de produtos gasosos e líquidos formados na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol=3) sobre os catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

Catalisadores	Conversão (%)	Produtos									
		Gasosos (%)					Líquidos (mol/mol etanol)			Razão H ₂ /CO	Razão H ₂ /CO ₂
		Hidrogênio	Monóxido de carbono	Dióxido de carbono	Metano	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico	Propanona		
NMA5IP	85	50	5,7	12	2,4	30	0,16	0,00	0,01	8,8	4,2
CN30MA5IP	76	64	7,2	15	7,3	6,5	0,26	0,01	0,00	8,9	4,3
RN30MA5IP	97	51	4,2	17	4,4	24	0,04	0,00	0,00	12,1	3,0
PN30MA5IP	99	44	3,5	14	2,5	37	0,01	0,01	0,10	12,6	3,1
IN30MA5IP	98	48	3,7	15	3,0	30	0,08	0,00	0,00	13,0	3,2

Os catalisadores dopados com metais nobres foram menos seletivos a monóxido de carbono que o sólido sem dopante. Por outro lado, o catalisador com cobre foi o mais seletivo a monóxido de carbono e a metano. A baixa seletividade a monóxido de carbono deve estar relacionada à reação de deslocamento do monóxido de carbono por vapor d'água sobre os catalisadores com metais nobres, sendo especialmente o rutênio e a platina ativos nessa reação (Equação 2.3) (CARVALHO et al. 2009; BISPO et al. 2005). A mais alta seletividade a metano sobre o catalisador com cobre, por outro lado,

deve estar relacionada à formação de acetaldeído sobre cobre e sua posterior reforma (Equação 2.21) (DAVDA et al. 2005; ALONSO et al. 2009; CARRERO et al. 2007).



O catalisador contendo platina foi aquele que mais promoveu a formação de eteno, seguido do catalisador sem dopante e daqueles contendo irídio e rutênio. Como a formação de eteno é promovida por superfícies ácidas, a sua produção mais alta sobre os catalisadores contendo metais nobres é atribuída à acidez desses sólidos. De acordo com os resultados de dessorção de amônia à temperatura programada, o catalisador com platina foi o que apresentou acidez mais elevada. Em um trabalho anterior (MARTINS, 2010) foi observado que parte do precursor da platina pode permanecer na superfície do catalisador na forma de espécies cloradas mesmo após calcinação a 450 °C, o que pode justificar a acidez residual do sólido.

O principal produto líquido formado sobre os catalisadores dopados foi o acetaldeído. O catalisador com cobre (Amostra CN30MA5IP) foi o mais ativo na produção desse composto. A formação de acetaldeído ocorre sobre o cobre através da desidrogenação do etanol (Equação 2.17), precedendo a formação de espécies etoxi na superfície do catalisador, conforme observado em outros trabalhos (MAIA, 2007; RODRIGUES et al. 2009).

Os resultados de rendimento a produtos líquidos (acetaldeído, éter etílico e propanona), obtidos sobre os catalisadores contendo metais nobres, indicaram que eles inibiram a formação de acetaldeído e/ou promovem a formação de produtos gasosos a partir de acetaldeído. Sobre o catalisador contendo platina, também se formou éter etílico, propanona e éster em baixas quantidades. A produção de compostos orgânicos oxigenados tem sido observada quando a reação ocorre em baixas temperaturas ou por efeito da acidez do catalisador (PROFETI et al. 2009; RODRIGUES, 2009); de acordo com os resultados de dessorção de amônia, o catalisador com platina é o mais ácido.

A razão hidrogênio/monóxido de carbono foi aumentada devido à presença de metais nobres, mas não foi alterada pelo cobre. Entretanto, não se observou uma variação significativa desses valores em função da natureza dos dopantes. Por outro lado, as razões entre o hidrogênio e o dióxido de carbono produzidos foram mais

próximas da razão apresentada na reação principal (Equação 2.2) sobre os catalisadores com metais nobres.

A Figura 4.3.9 apresenta as curvas de rendimento a hidrogênio em função do tempo sobre os catalisadores obtidos. Podem ser observadas curvas com diferentes perfis, em função da presença e do teor de dopantes. Com exceção do catalisador contendo platina, todas as amostras mostraram curvas com um decréscimo dos valores de rendimento, que pode ser associado à sinterização das partículas metálicas, no meio reacional. No caso da amostra contendo cobre, a formação de hidrogênio aumentou após esse período, indicando a ativação dos centros ativos desse catalisador no meio reacional. De acordo com os resultados de redução à temperatura programada, o cobre foi o dopante menos eficiente em promover a redução das espécies de níquel, entre as amostras dopadas. Dessa forma, a redução dos íons níquel residuais pode estar ocorrendo durante a reação, em concordância com trabalho anterior, conduzido com catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio, na reforma a vapor do metano (LIMA, 2007). Além disso, não se pode descartar a formação de espécies de cobre na fase espinélio (CuAl_2O_4) dispersas e, portanto, não detectáveis por difração de raios X. Essa fase pode estar sendo ativada durante a reação devido ao *spillover* do hidrogênio produzido na reação (PAJONK, 2000; PROFETI et al. 2008a) e contribuindo para a ativação do níquel. No caso da amostra contendo platina, observou-se que os valores de rendimento a hidrogênio foram mantidos constantes durante a reação, indicando estabilidade dos centros ativos. Por outro lado, nas curvas das amostras contendo irídio e rutênio, assim como aquela do catalisador sem dopantes, houve uma diminuição inicial do rendimento a hidrogênio, seguido de valores estáveis.

Em relação à formação de monóxido de carbono em função do tempo de reação, houve uma diminuição da sua produção com o tempo, em todos os casos, com exceção do catalisador de platina, sobre o qual o rendimento a hidrogênio manteve-se constante ao longo da reação. O aumento observado que pode estar relacionado à ativação de centros ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono por vapor d'água (Equação 2.3). Este comportamento também está de acordo com as curvas de produção de dióxido de carbono. Sobre todos os catalisadores, exceto aquele contendo platina, a sua produção aumentou ao longo da reação, indicando o favorecimento da reação de deslocamento de monóxido de carbono por vapor d'água (Equação 2.3). Esses resultados também estão de acordo com o perfil da curva de rendimento a hidrogênio, cuja

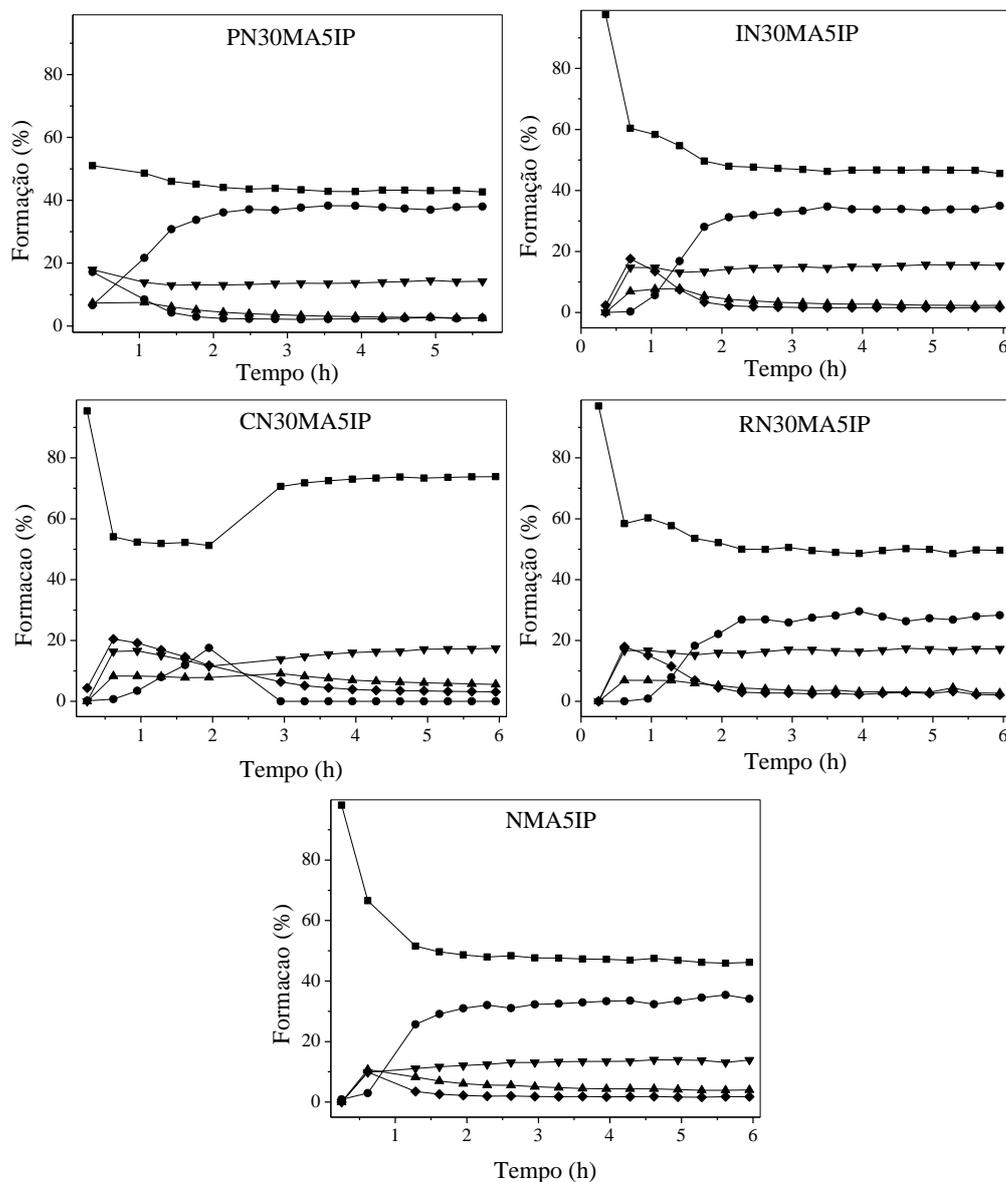


Figura 4.3.9. Formação de H₂ (■), CO (▲), CO₂ (▼), CH₄ (◆) e C₂H₄ (●) em função do tempo, na reforma a vapor de etanol (500 °C, vapor d'água/etanol= 3), sobre os catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP).

produção aumentou à medida que a formação de monóxido de carbono era diminuída, ao longo da reação.

Após 3 h de reação, a produção de metano sobre todos os catalisadores diminuiu, provavelmente devido ao aumento da atividade dos catalisadores na reforma a vapor do

etanol e/ou o próprio consumo desse pela reforma a vapor do metano, o que também indica maior ativação dos centros metálicos (OAKLEY e HOADLEY, 2010).

Sobre todos os catalisadores, observou-se um aumento da produção de eteno nas primeiras horas de reação seguido de uma produção estável, com exceção da amostra contendo cobre, que mostrou um decréscimo após 2 h de reação. Esse aumento pode indicar a diminuição da área metálica do catalisador, por formação de coque e/ou crescimento de partículas (o que é favorecido em presença de água) e/ou crescimento dos centros ácidos de Brønsted na superfície do catalisador, em função de interações com a água (MADRIDEJOS, 2007; VAIDYA,, 2006). Isto também justifica a diminuição do rendimento de hidrogênio, nas primeiras horas de reação. Por outro lado, o catalisador contendo cobre apresentou uma diminuição brusca na produção de eteno após 3 h de reação, sugerindo que o catalisador com cobre foi mais eficiente na ativação de centros metálicos de níquel, devido ao *spillover* do hidrogênio produzido durante a reação e, dessa forma, favorecendo a reação de reforma (PROFETI et al. 2008a).

A partir desses resultados, pode-se concluir que a presença do dopante, independente da sua natureza, aumenta a conversão do etanol, com exceção do cobre, que causa uma diminuição. A conversão mais alta sobre o catalisador contendo platina e a mais baixa sobre aquele contendo cobre estão relacionadas à diferença de acidez desses sólidos; a superfície mais ácida do catalisador com platina favoreceu as reações indesejáveis e desfavoreceu aquelas que produzem hidrogênio, enquanto, o catalisador menos ácido (contendo cobre), foi o mais seletivo a hidrogênio. Os catalisadores dopados conduziram a rendimentos a hidrogênio na ordem: CN30MA5IP > RN30MA5IP > IN30MA5IP > PN30MA5IP o que tem sido atribuído à presença de maior quantidade de centros reativos na superfície.

4.3.8. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos catalisadores, após a reforma do etanol, são apresentados na Figura 4.3.10. Em todos os espectros, pode-se observar uma banda em 1330 cm^{-1} e outra em 1597 cm^{-1} . A banda de mais baixa intensidade (1330 cm^{-1}) é atribuída às espécies de carbono na estrutura gráfica desordenada, sendo conhecida como banda D

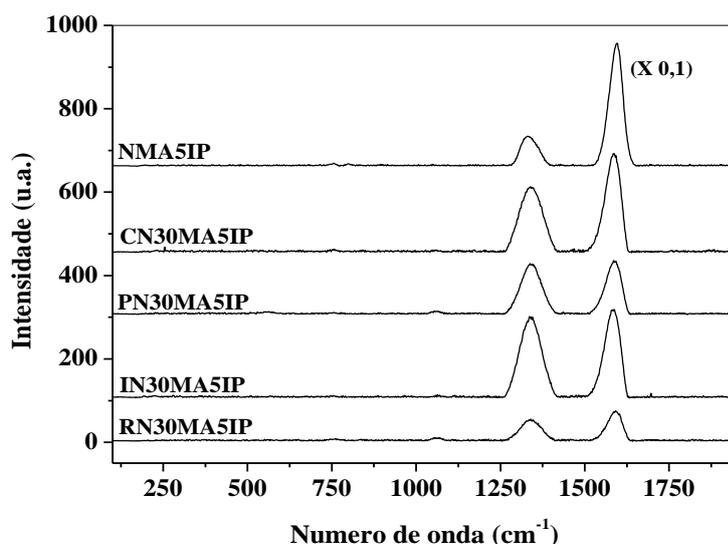


Figura 4.3.10. Espectros Raman dos catalisadores obtidos por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma do etanol.

(desordem). A banda de mais alta intensidade em 1550 cm^{-1} , chamada de banda G, é atribuída às espécies de carbono com estrutura mais organizada. Todas as bandas apresentaram larguras superiores a 100 cm^{-1} , o que também é associado à presença de carbono amorfo (CRUZ, 2006; LOBO, 2004).

A razão das intensidades dessas bandas (I_D/I_G) é utilizada para inferir sobre o grau de grafitação das espécies de carbono presentes na amostra (LOBO et al. 2004). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3.6, ocorreu um aumento significativo da razão de intensidades das bandas após a adição do segundo metal. De acordo com esses resultados, a presença de cobre e de metais nobres, no catalisador de níquel, favoreceu a formação de carbono com estrutura grafítica mais desordenada, carbono mais amorfo (polimérico) e/ou com filamentos defeituosos. Dessa forma, esses dopantes favorecem a formação de carbono mais reativo e, conseqüentemente, mais facilmente oxidável (CARRERO, 2010; PROFETI, 2008).

A reforma a vapor de etanol, nas condições de reação utilizadas (500 °C e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}$ 3), pode favorecer a formação de carbono filamentos, que pode ocorrer na superfície do níquel especialmente pela reação de Boudouard, além de carbono amorfo ou polimérico, oriundo da polimerização do eteno formado principalmente nos centros ácidos do suporte. Além disso, podem ser formadas espécies de carbono mais

oxigenadas devido ao meio reacional e à presença de material alcalino (DAMYANOVA e BUENO, 2003). O coque, formado nessas condições, é menos prejudicial e menos estável podendo sofrer oxidação durante a reação (ALBERTON, 2006; LIBERATORI, RIBEIRO, 2007). Isso está de acordo com os resultados de estabilidade, observados no presente trabalho. A maioria dos catalisadores apresentou curvas de conversão e seletividade estáveis, indicando a resistência dos catalisadores à desativação por depósito de coque, durante a reação.

Tabela 4.3.6. Relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), obtidas dos espectros Raman dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma a vapor de etanol.

Amostra	I_D/I_G
NMA5IP	0,277
CNMA5IP	0,681
RN30MA5IP	0,733
PN30MA5IP	0,945
IN30MA5IP	0,925

A desordem estrutural do coque variou com a natureza química do segundo metal na ordem Cu<Ru<Ir<Pt. Dessa forma, o catalisador com platina promoveu a formação de coque com estrutura mais desordenada e, conseqüentemente, menos estável, enquanto o catalisador com cobre favoreceu a formação de coque mais estável. De acordo com os resultados de seletividade, o catalisador com platina foi o que mais produziu eteno, o que pode significar que o coque foi produzido a partir da polimerização de eteno nos centros ácidos do suporte (VAIDYA, 2006). O catalisador de cobre, por outro lado, foi o que menos produziu eteno; por conseguinte, o coque pode ter sido formado principalmente pela reação de Boudouard, na superfície das partículas de níquel.

4.3.9. Oxidação à temperatura programada dos catalisadores após a reação

A Figura 4.3.11 apresenta as curvas de oxidação à temperatura programada dos catalisadores, após a reforma a vapor do etanol. Observou-se a que o início da oxidação das espécies de carbono depositadas na superfície dos catalisadores, assim como da oxidação do níquel metálico, diminuiu com a presença do metal dopante e variou de acordo com a sua natureza. No material sem dopante, a oxidação começou em 500 °C.

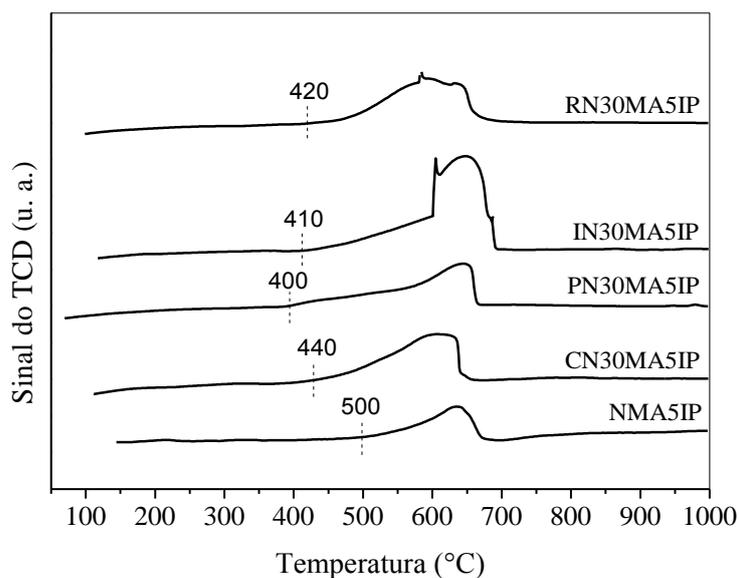


Figura 4.3.11. Perfis de oxidação à temperatura programada dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma a vapor de etanol.

No caso do catalisador contendo cobre, o pico foi deslocado para 440 °C, enquanto na curva do sólido contendo platina, ele foi deslocado para 400 °C. Nas curvas das amostras contendo irídio e rutênio, nota-se que esse pico foi deslocado para 410 e 420 °C, respectivamente. Essa facilidade de queima do coque está em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia Raman, ilustrando a relação entre a facilidade de queima e a estrutura do coque.

4.3.10. Termogravimetria

A Figura 4.3.12 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura dos catalisadores com coque. A perda de massa nas curvas

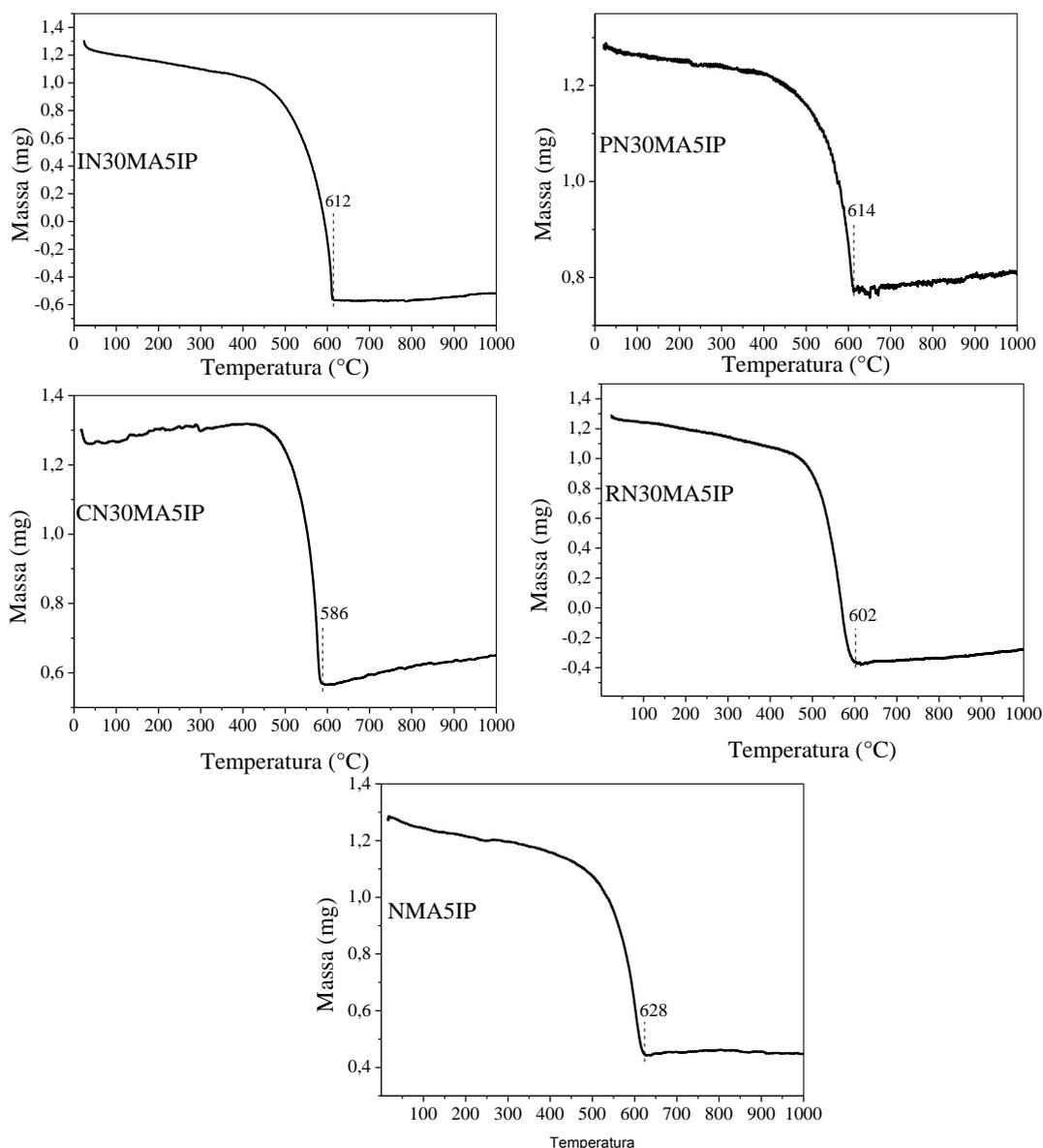


Figura 4.3.12. Curvas termogravimétricas dos catalisadores preparados por impregnação de níquel no suporte de óxido de alumínio e magnésio (Amostra NMA5IP), contendo cobre (Amostra CN30MA5IP), platina (Amostra PN30MA5IP), rutênio (Amostra RN30MA5IP) e irídio (Amostra IN30MA5IP), após a reforma a vapor de etanol.

termogravimétricas é inicialmente atribuída à desidratação do sólido (abaixo de 100 °C) e, em seguida, às reações de decomposição e oxidação das espécies de carbono depositadas na superfície do catalisador durante a reação (CHEN et al. 2011; LI et al.

2011a), assim como à oxidação do níquel metálico. Com exceção da amostra com cobre, todos os sólidos apresentaram uma lenta perda de massa desde o início do experimento, seguida de uma diminuição brusca a partir de 400 °C, indicando que houve aumento da velocidade da reação de oxidação do coque (SANCHEZSANCHEZ et al. 2007). Pode-se observar que a os dopantes aumentaram a velocidade de queima do coque na ordem: Pt (614°C) > Ir (612°C) > Ru (602 °) > Cu (586 °C), em relação ao catalisador sem dopante (628 °C). Esses resultados mostram o efeito dos dopantes de facilitar a queima do coque depositado na reforma vapor do etanol, sendo o cobre o dopante mais eficiente (ZHANG, 2009b).

5. Conclusões

5.1 Catalisadores baseados em níquel (15%), magnésio e alumínio (Al/Mg= 5), podem ser obtidos por diferentes métodos de preparação: impregnações (i) simultâneas ou (ii) sucessivas de magnésio e níquel em alumina, (iii) impregnação de níquel no suporte baseado em alumínio e magnésio e (iv) coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel. Independente do método de preparação, todos os sólidos são constituídos por γ -alumina contendo magnésio, aluminato de níquel, óxido de níquel e, possivelmente, aluminato de magnésio. Em todos os casos, são obtidos sólidos macroporosos, com mesoporos interparticulares, na faixa de 5 a 25 nm. Entretanto, os diferentes métodos de preparação levam à formação de sólidos com diferentes áreas superficiais específicas, variando na faixa de 96 a 148 m²g⁻¹. A coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel é o método mais adequado para obter sólidos com as áreas superficiais específicas mais elevadas. O método de preparação também influenciou as propriedades redutoras do níquel, observando-se que a facilidade de redução das amostras variou na ordem: NMA5II > NMA5CI \cong NMA5CP > NMA5IP. Isto indica que o método de impregnações sucessivas de magnésio e níquel em alumina é o mais eficaz para produzir catalisadores de níquel de mais fácil redução. A acidez específica dos catalisadores também variou com o método de preparação, observando-se que as impregnações sucessivas de magnésio e níquel em alumina conduz ao sólido com o valor mais elevado e a coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel leva ao sólido com mais baixa acidez específica. A distribuição dos sítios de diferentes forças variou com o método de preparação, notando-se que o catalisador obtido por impregnações simultâneas de magnésio e níquel sobre alumina apresentou a maior quantidade relativa de sítios fortes, enquanto aquele preparado pela coprecipitação de compostos de níquel, magnésio e alumínio apresentou a maior quantidade relativa de sítios fracos, não possuindo sítios fortes. Por outro lado, o método de impregnação de níquel no suporte com alumínio e magnésio conduziu à formação do sólido com a maior quantidade relativa de centros básicos fortes, enquanto o sólido obtido por impregnações simultâneas de magnésio e níquel levou à produção do sólido com o maior percentual de sítios básicos fortes. Todos os catalisadores foram ativos na reforma do etanol, conduzindo a elevados valores de conversão, que variaram com o método de preparação. A amostra preparada por impregnações sucessivas de magnésio e níquel na alumina levou ao mais alto valor (95%), enquanto aquele preparado por

impregnação de níquel no suporte de alumínio e magnésio levou ao mais baixo valor. Esses resultados podem ser associados à reforma a vapor do etanol como também a reações paralelas catalisadas pelo metal e/ou pelo suporte. Todas as amostras levaram a elevados rendimentos a hidrogênio, especialmente aquelas obtidas por impregnações sucessivas (84%) e simultâneas (78%) de magnésio e níquel sobre alumina. Esses catalisadores também conduziram aos mais baixos rendimentos de monóxido e dióxido de carbono, metano e eteno, quando comparados às demais amostras. Este comportamento foi associado à maior disponibilidade de sítios ativos de níquel, causada pela maior facilidade de redução dessas amostras. Todos os catalisadores mostraram baixos rendimentos a eteno e a acetaldéido. A amostra obtida por impregnações sucessivas de magnésio e níquel sobre alumina foi o catalisador mais promissor para a reforma a vapor do etanol levando ao mais elevado rendimento de hidrogênio (161).

5.2. Na obtenção de catalisadores através da coprecipitação de compostos de alumínio, magnésio e níquel, variando-se a razão molar alumínio/magnésio (5 e 2), observou-se a formação da γ -Al₂O₃, aluminato de níquel, óxido de níquel e, possivelmente, aluminato de magnésio. O aumento do teor de magnésio provocou uma diminuição da área superficial específica de 120 (Al/Mg= 5) para 96 (Al/Mg= 2) m²/g, provavelmente devido à segregação do óxido de magnésio, disperso na superfície do sólido, que é um material menos poroso e de mais baixa área superficial específica. O aumento do teor de magnésio também favoreceu a redução das espécies de níquel, o que pode ser associado às interações de espécies de níquel segregadas na forma de óxido e de niquelato de magnésio. Por outro lado, o catalisador com o teor mais baixo de magnésio conduziu à conversão mais elevada (91%) de etanol, mas levou ao mais baixo rendimento de hidrogênio e ao mais alto rendimento de monóxido e dióxido de carbono, metano e eteno. A atividade mais elevada do catalisador mais rico em alumínio pode ser relacionada à sua superfície, provavelmente pobre em magnésio e cataliticamente mais ativa nas reações paralelas à reforma, formando produtos indesejáveis. Este catalisador produziu o valor mais elevado da razão H₂/CO (13,6), sendo mais promissor para a reforma a vapor do etanol, em relação à outra amostra. Todos os catalisadores mostraram baixos rendimentos a eteno e a acetaldéido.

5.3 No estudo do efeito da adição de um segundo metal (Ni/M= 30; M= cobre, rutênio, platina e irídio) sobre as propriedades de catalisadores preparados por impregnação de níquel (15%) no suporte baseado em alumínio e magnésio (Al/Mg= 5),

observou-se que a impregnação de cobre ou platina não alterou a natureza das fases presentes no sólido (óxido de alumínio contendo magnésio inserido na rede, aluminato de níquel e óxido de níquel). Não foram identificados compostos de platina ou cobre, sugerindo que esses metais estão formando fases segregadas altamente dispersas ou estejam dispersos na rede do suporte. Por outro lado, foi detectada a presença de óxidos de rutênio e irídio, indicando que foram formadas fases segregadas com cristais com diâmetro médio de 15 (IrO₂) e 14 nm (RuO₂). Em todos os casos, foram obtidos sólidos macroporosos, contendo mesoporos interparticulares. Observou-se que a incorporação de outro metal não alterou as áreas superficiais específicas dos catalisadores, que permaneceram na faixa de 90 a 100 m².g⁻¹, que são próximos àquela do catalisador sem dopante. Entretanto, esses dopantes facilitaram a redução do níquel. A incorporação de metais nobres, no catalisador de níquel, magnésio e alumínio, aumentou a acidez específica do sólido, sendo este efeito mais pronunciado no caso do catalisador contendo platina. Por outro lado, a impregnação de nitrato de cobre diminuiu a acidez específica. De modo geral, a adição dos dopantes causou a diminuição da força básica dos sítios, provavelmente devido à diminuição da quantidade dos sítios básicos fortes, em detrimento dos sítios fracos e moderados, cuja concentração relativa aumentou com a presença dos dopantes. Os catalisadores contendo cobre e irídio apresentaram as mais altas concentrações de sítios básicos fortes, seguido da platina e do ródio. Observou-se, ainda, que a presença dos dopantes, independente da sua natureza, aumentou a conversão do etanol sobre os catalisadores, com exceção do cobre, que causou uma diminuição, o que foi relacionado aos sítios de diferentes forças ácidas. Os catalisadores dopados conduziram a rendimentos a hidrogênio na ordem: CN30MA5IP > RN30MA5IP > IN30MA5IP > PN30MA5IP o que tem sido atribuído à presença de maior quantidade de centros reativos na superfície, resultante do aumento da redutibilidade do níquel pelos dopantes e da atividade catalítica desses metais. A presença dos metais nobres diminuiu o rendimento de monóxido de carbono sobre os catalisadores, enquanto o cobre conduziu a um aumento. Por outro lado, todos os dopantes levaram a um aumento da produção de dióxido de carbono. Quando comparado ao catalisador sem dopantes, o rendimento a eteno diminuiu sobre os catalisadores contendo cobre e rutênio e aumentou sobre a amostra dopada com platina, permanecendo inalterado no caso do material contendo irídio. Todos os catalisadores mostraram baixos rendimentos a eteno e a acetaldeído. Esse comportamento foi

associado à natureza dos dopantes e à distribuição de sítios ácidos e básicos de diferentes forças nos sólidos. Os catalisadores dopados com os metais nobres conduziram a valores da razão H_2/CO próximos entre si (cerca de 12) e inferiores ao catalisador contendo cobre e isento de dopantes. Todos os catalisadores formaram coque, durante a reforma a vapor do etanol, cuja desordem estrutural do coque variou com a natureza química do segundo metal na ordem $Cu < Ru < Ir < Pt$. Esta ordem reflete a facilidade de queima e, então, o coque depositado sobre o catalisador contendo platina queima mais facilmente que aquele formado sobre o catalisador de cobre.

5.4 No estudo do efeito do (i) método de preparação, (ii) teor de magnésio e (iii) teor de dopantes ($Ni/M = 30$; $M =$ cobre, rutênio, platina e irídio) sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel (15%), alumínio e magnésio ($Al/Mg = 5$), observou-se que essas variáveis não afetam a natureza das fases formadas e as propriedades texturais dos sólidos. Em todos os casos, são formados sólidos macroporosos contendo mesoporos interparticulares e com áreas superficiais específicas próximas, constituídos por γ -alumina contendo magnésio, aluminato de magnésio, óxido de níquel e, possivelmente, aluminato de magnésio. Entretanto, as propriedades redutoras, ácidas e básicas são alteradas por essas variáveis, bem como a atividade e seletividade dos catalisadores na reforma a vapor do etanol. Entre elas, o método de preparação é a variável mais relevante, produzindo as modificações mais marcantes nos catalisadores. Entre os catalisadores obtidos, o mais promissor foi aquele obtido por impregnações sucessivas do magnésio e níquel sobre alumina, que produziu o valor da razão H_2/CO mais elevado (161) e mostrou baixa formação de subprodutos. A elevada razão H_2/CO torna-o adequado à produção de hidrogênio de alta pureza, especialmente para uso em células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEM), na qual a presença de monóxido de carbono é indesejável.

6. Perspectivas

A partir dos estudos realizados nesta tese, sugere-se a realização dos seguintes trabalhos:

6.1 Estudo do efeito do método de preparação sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio, empregando amostras com diferentes teores de magnésio.

6.2 Avaliação do efeito do teor dos dopantes sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio.

6.3 Estudo do efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio.

6.4 Avaliação do efeito de outros dopantes, tais como o zircônio e o zinco sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio.

6.5 Estudo do efeito a variação da ordem de impregnação dos íons metálicos sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel, alumínio e magnésio.

7. Referências

- AKANDE, A. J. *Production of Hydrogen by Reforming of Crude Ethanol*. Tese de doutorado. Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan, 2005a.
- AKANDE, A. J., IDEM, R. O., DALAI, A. K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis*, 287, 159–175, 2005b.
- ALBERTON, A. L. *Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- ALBERTON, A. L., SOUZA, M. M. V. M., & SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃. *Catalysis Today* 123, 257–264, 2007.
- ALONSO, C. G., FURTADO, A. C., CANTÃO, M. P., ANDREO DOS SANTOS, O. A., & CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3333–3341, 2009.
- AN, D., DING, X., WANG, Z., & LIU, Y.. Synthesis of ordered arrays of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 356, 28–31, 2010.
- ARENA, F., FRUSTERI, F., & PARMALIANA, A. Alkali promotion of Ni/MgO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 187, 127–140, 1999.
- AUPRETRE, F., DESCORME, C., & DUPREZ, D. Steam Reforming Catalysts for H₂ Production from Ethanol. *Science And Technology*, 2, 303–306, 2003.
- 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*, 233, 464–477, 2005.
- AZEVEDO, C. A., GARRIDO, F. M. S., & MEDEIROS, M. E. The Effect Of Mechanochemical Activation On The Reactivity In The MgO–Al₂O₃–SiO₂ System. *Journal of Thermal Analysis*, 83, 649–655, 2006.

- BANACH, B., MACHOCKI, A., RYBAK, P., DENIS, A., GRZEGORCZYK, W., & GAC, W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol. *Catalysis Today*, 176, 28–35, 2011.
- BARROSO, M. N., GALETTI, A. E., & ABELLO, M. C. Ni catalysts supported over MgAl₂O₄ modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 394, 124–131, 2011.
- BARROSO, M. N., GOMEZ, M. F., ARRÚA, L. A., & ABELLO, M. C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 304, 116–123, 2006.
- BASAGIANNIS, A. C., & VERYKIOS, X. E. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 127, 256–264, 2007.
- BASAGIANNIS, A. C., & VERYKIOS, X. E. Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 77–88, 2008.
- BEL'SKAYA, O. B., & DUPLYAKIN, V. K. Molecular mechanism of formation of supported platinum catalysts of the Pt/Al₂O₃ family. *Russian Journal of General Chemistry*, 77, 2232–2242, 2007.
- BEL'SKAYA, O. B., KARYMOVA, R. K., KOCHUBEY, D. I., & DUPLYAKIN, V. K. Genesis of the active-component precursor in the synthesis of Pt/Al₂O₃ catalysts: I. Transformation of the [PtCl₆]₂-complex in the interaction between chloroplatinic acid and the γ -Al₂O₃ surface. *Kinetics and Catalysis*, 49, 720–728, 2008.
- BETANCOURT, P., RIVES, A., HUBAUT, R., SCOTT, C. E., & GOLDWASSER, J. A study of the ruthenium alumina system. *Applied Catalysis*, 170, 307–314, 1998.
- BION, N., DUPREZ, D., & EPRON, F. Design of nanocatalysts for green hydrogen production from bioethanol. *Distribution*, 76–84, 2012.
- BISPO, R. C., RANGEL, C., & QUERINO, P. S. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO₂ catalysts in the WGS. *Catalysis Today*, 108, 920–925, 2005.
- BISWAS, P., & KUNZRU, D. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂ - ZrO₂ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 136, 41–49, 2008.

- BSHISH, A., YAAKOB, Z., NARAYANAN, B., RAMAKRISHNAN, R., & EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chemical Papers*, 65, 251–266, 2011.
- BUSCA, G., COSTANTINO, U., MONTANARI, T., RAMIS, G., RESINI, C., & SISANI, M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni–Co–Zn–Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5356–5366, 2010.
- CAI, W., WANG, F., ZHAN, E., VEEN, A. C. VAN, MIRODATOS, C., & SHEN, W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. *Journal of Catalysis*, 257, 96–107, 2008.
- CARRERO, A., CALLES, J. A., & VIZCAÍNO, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 163, 395–402, 2010.
- CARRERO, A., CALLES, J. A., & VIZCAÍNO, A. J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation, *Appl. Applied Catalysis A: General*, 327, 82–94, 2007.
- CARRERO, A., CALLES, J. A., & VIZCAÍNO, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu –Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 163, 395–402, 2010.
- CARVALHO, L. S. *Avaliação do desempenho de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na reforma do n-octano*. Tese de doutorado. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2003.
- CARVALHO, L. S., MARTINS, A. R., REYES, P., OPORTUS, M., ALBONAZ, A., VICENTINI, V., & RANGEL, M. C. Preparation and characterization of Ru/MgO–Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today*, 142, 52–60, 2009.
- CASADOS, Â., RAMÕ, J., KLIMOVA, T., & SOLÕ, D. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃ ± MgO (x) mixed oxides. *Catalysis Today*, 43, 135–146, 1998.
- CAVALLARO, S. F. Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell. *Journal Hydrogen Energy*, 21, 6, 1996.

- CHEN, H., YU, H., TANG, Y., PAN, M., YANG, G., PENG, F., ... YANG, J. Hydrogen production via autothermal reforming of ethanol over noble metal catalysts supported on oxides. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18, 191–198, 2009.
- CHEN, M., ZHANG, D., THOMPSON, L. T., & MA, Z. Catalytic properties of Ag promoted ZnO/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production by steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7516–7522, 2011.
- CHOONG, C. K. S., ZHONG, Z., HUANG, L., WANG, Z., PENG, T., BORGNA, A., ... CHEN, L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. *Applied Catalysis A, General*, 407, 145–154, 2011.
- CHORKENDORFF, I., & NIEMANTSVERDIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Editora da USP, 1981.
- CRUZ, I. O. *Catalisadores a base de hidrotalcitas*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- CRUZ, I. O., RIBEIRO, N. F. P., ARANDA, D. A. G., & SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Catalysis Communications*, 9, 2606–2611, 2008.
- DAMYANOVA, S., & BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 253, 135–150, 2003.
- DANTAS, S. C. *Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador Ni/CeZrO₂ nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- DAVDA, R. R., SHABAKER, J. W., HUBER, G. W., CORTRIGHT, R. D., & DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 171–186, 2005.

DAVDA, R., SHABAKER, J., HUBER, G., CORTRIGHT, R., & DUMESIC, J. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 171–186, 2005.

DELUGA, G. A. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal. *Science*, 993, 2004.

DENIS, A., GRZEGORCZYK, W., GAC, W., & MACHOCKI, A. Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications. *Catalysis Today*, 137, 453–459, 2008.

DÍEZ, V. K., APESTEGUÍA, C. R., & COSIMO, J. I. D. I. Effect of the acid-base properties of mg-al mixed oxides on the catalyst deactivation during aldol condensation reactions. *Latin American Applied Research*, 86, 2003.

DJAIDJA, A., LIBS, S., KIENNEMANN, A., & BARAMA, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catalysis Today*, 113, 194–200, 2006.

DONG, T., WANG, Æ. Z., & YUAN, Æ. L. Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol on Potassium-Doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst. *Catalysis Letters*, 29–39, 2007.

DUAN, S., & SENKAN, S. Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial. *Society*, 6381–6386, 2005a.

DUAN, S., & SENKAN, S. Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 6381–6386, 2005b.

ELMASIDES, C., KONARIDES, D. I., GRÜNERT, W., & VERYKIOS, X. E. XPS and FTIR Study of Ru/ Al_2O_3 and Ru/ TiO_2 Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane–Oxygen Mixture. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 5227–5239, 1999.

ERDO, A., RASKO, J., KECSKES, T., TOTH, M., KORNEMO, & BAAIAN. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 116, 367–376, 2006.

- FAJARDO, H., & PROBST, L. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 306, 134–141, 2006.
- FATSIKOSTAS, A. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 225, 439–452, 2004.
- FATSIKOSTAS, A. N., KONDARIDES, D. I., & VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, 75, 145–155, 2002.
- FIERRO, V., AKDIM, O., PROVENDIER, H. M., & C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today*, V., 75p, 141–144, 2002.
- FIERRO, V., AKDIM, O., PROVENDIER, H., & MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources*, 145, 659–666, 2005.
- FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO, N., SPADARO, L., & FRUSTERI, F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC. *Journal of Power Sources*, 108, 53–57, 2002.
- 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*, 31, 2193 – 2199, 2006.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., SPADARO, L., BONURA, G., & CAVALLARO, S. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for. *Journal of Power Sources*, 132, 139–144, 2004.
- FUENTES, E. M. *Avaliação de catalisadores na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.
- GALVITA, V. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 220, 123–127, 2001.

- GARCIA, E., & LABORDE, M. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16, 307–312, 1991.
- GARCÍA, V., FERNÁNDEZ, J. J., RUÍZ, W., MONDRAGÓN, F., & MORENO, A. Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane. *Catalysis Communications*, 11, 240–246, 2009.
- GRASCHINSKY, C., LABORDE, M., AMADEO, N., VALANT, A. LE, BION, N., EPRON, F., & DUPREZ, D. Ethanol Steam Reforming over Rh (1%) MgA₂O₄/Al₂O₃: A Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 12383–12389, 2010.
- GRECCO, S. T. F., GOMES, L. P., REYES, P., OPORTUS, M., & RANGEL, M. C. Effect of platinum on the activity of zeolite-based catalysts. *Surface Science*, 158, 6–8, 2005.
- GUARIDO, C. E. M. *Catalisadores para geração de hidrogênio a partir do etanol*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- GUIL-LÓPEZ, R., NAVARRO, R. M., PEÑA, M. A., & FIERRO, J. L. G. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6, 2010.
- GUO, J., LOU, H., ZHAO, H., WANG, X., & ZHENG, X. Novel synthesis of high surface area MgAl₂O₄ spinel as catalyst support. *Materials Letters*, 58, 1920–1923, 2004.
- HAGEMEYER, A., JANDELEIT, B., LIU, Y., POOJARY, D. M., TURNER, H. W., JR, A. F. V., & WEINBERG, W. H. Applications of combinatorial methods in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 221, 23–43, 2001.
- HAGEN, J. *Industrial Catalysis*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
- HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., & ADHIKARI, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*, 19, 2098–2106, 2005.

- HINZ, A., LARSSON, P., SKÅRMAN, B., & ANDERSSON, A. Platinum on alumina , titania , and magnesia supports for the combustion of methanol in a waste gas with trace amount of ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34, 161–178, 2001.
- HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., & WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 244–260, 2009.
- HOTZA, D., & COSTA, J. C. D. DA. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4915–4935, 2008.
- HUANG, L., LIU, Q., CHEN, R., & HSU, A. T. Hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol: The role of iron. *Applied Catalysis A: General*, 393, 302–308, 2011.
- HUANG, L., XIE, J., CHEN, R., CHU, D., CHU, W., & HSU, A. Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7448–7456, 2008.
- HUANG, T.-J., YU, T.-C., & JHAO, S.-Y. Weighting Variation of Water–Gas Shift in Steam Reforming of Methane over Supported Ni and Ni–Cu Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 150–156, 2006.
- COLEMAN, J. I. L. *Preparation, characterization, and evaluation of Mg-Al mixed oxide supported nickel catalysts for the steam reforming of ethanol*. Tese de doutorado. University of Waterloo, 2008.
- JILEI, Y. E., YANG, W., & YUAN, L. I. U. Steam reforming of ethanol. *Journal of Rare Earths*, 26, 831–835, 2008, 2008.
- FIGUEIREDO, J. L., F. RIBEIRO, F. R., JOSÉ MELO ÓRFÃO, FRANCISCO LEMOS, M. G. *Catálise Heterogénea* (p. 548). Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- JR, F. L. C., COSTA, M. A. S.; SANTA MARIA, L. C. DE; COUTINHO, F. M. B. Emprego de catalisadores à base de níquel para homo- e copolimerização de estireno. *Química Nova*, 27, 925–933, 2004.
- KLOUZ, V. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. *Journal of Power Sources*, 105, 26–34, 2002.

- KOBAYASHI, Y., HORIGUCHI, J., KOBAYASHI, S., YAMAZAKI, Y., & OMATA, K. Effect of NiO content in mesoporous NiO – Al₂O₃ catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas. *Applied Catalysis A: General*, 395, 129–137, 2011.
- KOH, A. C. W., CHEN, L., LEONG, W. K., ANG, T. P., JOHNSON, B. F. G., KHIMYAK, T., & LIN, J. Ethanol steam reforming over supported ruthenium and ruthenium–platinum catalysts: Comparison of organometallic clusters and inorganic salts as catalyst precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5691–5703, 2009.
- KOO, K. Y., ROH, H.-S., SEO, Y. T., SEO, D. J., YOON, W. L., & PARK, S. BIN. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. *Applied Catalysis A: General*, 340, 183–190, 2008.
- KUGAI, J., VELU, S., & SONG, C. Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. *Catalysis Letters*, 101, 255–264, 2005.
- KUMAR, M., ABERUAGBA, F., GUPTA, J. K., RAWAT, K. S., SHARMA, L. D., & DHAR, G. M. Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO–Al₂O₃ and their correlation with catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis*, 213, 217–223, 2004.
- KWAK, B. K., PARK, D. S., YUN, Y. S., & YI, J. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol–gel method for the hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Communications*, 24, 90–95, 2012.
- KWAK, B. S., KIM, J., & KANG, M. Hydrogen production from ethanol steam reforming over core-shell structured Ni_xO_y e , Fe_xO_y e , and Co_xO_y e Pd catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 11829-11843, 2010.
- LI, S., LI, M., ZHANG, C., WANG, S., MA, X., & GONG, J. Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2940–2949, 2011.
- LIBERATORI, J., RIBEIRO, R., ZANCHET, D., NORONHA, F., & BUENO, J. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 327, 197–204, 2007.

- LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. New York: Former Director, Standard Reference Data National Institute of Standards and Technology, 2003.
- LIGURAS, D. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 345–354, 2003.
- LIGURAS, D. K., GOUNDANI, K., & VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts. *Journal of Power Sources*, 130, 30–37, 2004.
- LIMA, S. M. DE, O, I., JACOBS, G., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V, & NORONHA, F. B. Steam reforming , partial oxidation , and oxidative steam reforming of ethanol over Pt / CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, 257, 356–368, 2008.
- LIMA, S. P. *Efeito do Alumínio nas Propriedades de Catalisadores de Níquel suportado em óxido de Lantânio*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.
- LIMA, S. P. DE, VICENTINI, V., FIERRO, J. L. G., & RANGEL, M. C. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts, *Catalysis Today* 925, 133-135, 2008.
- LLORCA, J., PISCINA, P. R. D. LA, SALES, J., & HOMS, N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. *Chemical Communications*, 641–642, 2001.
- LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., & CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24, 98-103, 2005.
- MADRIDEJOS, A. J. V. *Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de cu-ni soportados*. Tese de doutorado. Universidad Rey Juan Carlos, 2007.
- MAIA, T. A. *Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al₂O₃, CeO₂, e ZrO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol* . Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2007.

- MARIA A. GOULA, SOTIRIA K. KONTOU, P. E. T. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 135–144, 2004.
- 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*, 26, 665–668, 2001.
- MARINO, F., BARONETTI, G., JOBBAGY, M., & LABORDE, M. Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction. *Applied Catalysis A: General*, 238, 41–54, 2003.
- MARIÑO, F., BARONETTI, G. M. L. Steam reforming of ethanol using Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010–2010, 2000.
- MARIÑO, F. J., CERRELLA, E. G., DUHALDE, S., JOBBAGY, M., & LABORDE, M. A. (1998, December). Hydrogen from steam reforming of ethanol. characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 1095-1101, 1998.
- MARTINS, A. R. *Desenvolvimento de catalisadores de platina suportada em óxido de alumínio e magnésio para reforma a vapor do gás natural*. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- MAS, V., KIPREOS, R., AMADEO, N., & LABORDE, M. Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 21–28, 2006.
- MATHURE, P. V., GANGULY, S., PATWARDHAN, A. V., & SAHA, R. K. Steam Reforming of Ethanol Using a Commercial Nickel-Based Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8471–8479, 2007.
- MATSUHASHI, H. Effect of preparation conditions on platinum metal dispersion and turnover frequency of several reactions over platinum-supported on alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 272, 329–338, 2004.
- MATTOS, L. V, JACOBS, G., DAVIS, B. H., & NORONHA, F. B. Production of Hydrogen from Ethanol : Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *Chemical Reviews*, 2012.

- MATTOS, L. V., & NORONHA, F. B. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 233, 453-463, 2005.
- MAZZIERI, V. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. *Applied Surface Science*, 210, 222–230, 2003.
- MITRA, N., UMASANKAR, P., VASUDEVA, K., & DHINGRA, S. C. Steam reforming ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21, 13–18, 1996.
- MORALES, R., BARBERO, B. P., & CADU, L. E. Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation : Influence of copper content. *Fuel*, 87, 1177–1186, 2008.
- MOURA, J. S., SOUZA, M. O. G., DAVID, J., BELLIDO, A., ASSAF, E. M., RANGEL, C., & OPPORTUS, M. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts : Effect of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3213-324, 2012.
- MUROYAMA, H., NAKASE, R., MATSUI, T., & EGUCHI, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1575–1581, 2010.
- NAVARRO, R. M., ESPARTERO, I., ISMAIL, A. A., & FIERRO, J. L. G. Role of Pt in the Activity and Stability of PtNi/CeO₂–Al₂O₃ Catalysts in Ethanol Steam Reforming for H₂ Production. *Topics in Catalysis*, 1672–1685, 2013.
- NETO, C. N. Á. *Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2009.
- NI, M., LEUNG, D. Y. C., & LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3238–3247, 2007.
- NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*. (W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.). The Netherlands, 2007.
- NUERNBERG, G., FOLLETO, E., PROBST, L., CAMPOS, C. E. M. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) particles using metal–chitosan complexation method. *Chemical Engineering Journal*, 193, 211-214, 2012

- NURUNNABI, M., KADO, S., SUZUKI, K., & FUJIMOTO, K. Synergistic effect of Pd and Ni on resistance to carbon deposition over NiO–MgO solid solution supported Pd catalysts in oxidative steam reforming of methane under pressurized conditions. *Catalysis Communications*, 7, 488–493, 2006.
- NURUNNABI, M., LI, B., KUNIMORI, K., SUZUKI, K., FUJIMOTO, K., & TOMISHIGE, K. Promoting Effect of Pt on Self-activation over NiO–MgO Solid Solution in Oxidative Steam Reforming of Methane. *Catalysis Letters*, 103, 277–281, 2005.
- OAKLEY, J. H., & HOADLEY, A. F. A. Industrial scale steam reforming of bioethanol: A conceptual study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8472–8485, 2010.
- PAJONK, G. M. Contribution of spillover effects to heterogeneous catalysis. *Science*, 202, 157–169, 2000.
- PEI-JEN LU, TAI-SHANG CHEN, J.-M. C. Reaction network and kinetic analysis of ethanol steam reforming over a. *Catalysis Today*, 174, 17–24, 2011.
- PENKOVA, A., BOBADILLA, L., IVANOVA, S., DOMÍNGUEZ, M. I., ROMERO-SARRIA, F., ROGER, A. C., ... ODRIOZOLA, J. A. General Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO–Al₂O₃ catalysts: The role of MgO addition. *Applied Catalysis A: General*, 392, 184–191, 2011.
- PEREIRA, E., HOMS, N., MARTI, S., FIERRO, J., & RAMIREZDELAPISCINA, P. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co–Rh/SiO₂ and Co–Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. *Journal of Catalysis*, 257, 206–214, 2008.
- PETRE, A. L., PERDIGON-MELON, J. A., GERVASINI, A., & AUROUX, A. Acid-base properties of alumina-supported M₂O₃ (M=B, Ga, In) catalysts. *Topics in Catalysis*, 19, 3-9, 2002.
- FREITAS, I. C., MARQUES, C. M. P., BUENO, J. M. C. Desidrocoplamento do etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: caracterização da superfície por XPS e DRIFTS-CO. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, CAT-078, 2010.

- PRAKASH PARTHASARATHY, K. S. N. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield: a review. *Renewable Energy*, 570–579, 2014.
- PROFETI, L. P. R., DIAS, J. A. C., ASSAF, J. M., & ASSAF, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. *Journal of Power Sources*, 190, 525–533, 2009.
- PROFETI, L. P. R., TICIANELLI, E. A., & ASSAF, E. M. Co/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming. *Fuel*, 87, 2076–2081, 2008a.
- PROFETI, L. P. R., TICIANELLI, E. A., & ASSAF, E. M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. *Journal of Power Sources*, 175, 482–489, 2008b.
- RODRIGUES, C. P. *Oxidação parcial do etanol em monolito com catalisadores de cobre e cobalto*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- RODRIGUES, C. P., TEIXEIRA, V., & SCHMAL, M. Partial oxidation of ethanol on Cu/Alumina/cordierite monolith. *Catalysis Communications*, 10, 1697–1701, 2009.
- ROH, H., KOO, Y., JEONG, H., SEO, T., SEO, J., & SEO, Y. Combined reforming of methane over supported Ni catalysts. *Catalysis Letters*, 117, 85-90, 2007.
- ROMERO, A., JOBBÁGY, M., LABORDE, M., BARONETTI, G., & AMADEO, N. Ni(II)–Mg(II)–Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. *Applied Catalysis A: General*, 470, 398–404, 2014.
- ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., K. S. W. S. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications (p. 467). Academic Press, 1998.
- RUCKENSTEIN, E., & HU, Y. H. Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 133, 149–161, 1995.
- SÁNCHEZ, M. C., NAVARRO, R. M., & FIERRO, J. L. G. Ethanol Steam Reforming over Ni/MxOy-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) Catalysts: Influence of Support on the Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 10–11, 2007.

- SANCHEZ-SANCHEZ, M. C., YERGA, R. M. N., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., & FIERRO, J. L. G. Mechanistic Aspects of the Ethanol Steam Reforming Reaction for Hydrogen Production on Pt, Ni, and PtNi Catalysts Supported on γ -Al₂O₃. *J. Physical Chemistry A*, 114, 3873–3882, 2010.
- SANTUCCI, A., ANNESINI, M. C., BORGOGNONI, F., MARRELLI, L., REGA, M., & TOSTI, S. Oxidative steam reforming of ethanol over a Pt/Al₂O₃ catalyst in a Pd-based membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1503–1511, 2011.
- SATO, A. G., VOLANTI, D. P., FREITAS, I. C. DE, LONGO, E., MARIA, J., & BUENO, C. Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. *Catalysis Communications*, 26, 122–126, 2012.
- SATO, A. G., VOLANTI, D. P., MEIRA, D. M., DAMYANOVA, S., LONGO, E., & BUENO, J. M. C. Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. *Journal of Catalysis*, 307, 1–17, 2013.
- SEHESTED, J., CARLSSON, A., JANSSENS, T. V. W., HANSEN, P. L., & DATYE, A. K. Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports. *Journal of Catalysis*, 209, 200–209, 2001.
- SEYEDEYN-AZAD, F., SALEHI, E., ABEDI, J., & HARDING, T. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts. *Fuel Processing Technology*, 92, 563–569, 2011.
- SILVA, A. M., DE SOUZA, K. R., JACOBS, G., GRAHAM, U. M., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V., & NORONHA, F. B. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 94–109, 2011.
- SPIEKER, W. A., LIU, J., MILLER, J. T., KROPF, A. J., & REGALBUTO, J. R. An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate (IV) Speciation in aqueous solution, *Applied Catalysis A: General*, 232, 219–235, 2002.
- SUŁKOWSKA, D., CHMIELARZ, L., RAFALSKA-ŁASOCHA, 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*, 78, 11–22, 2005.

- SUN, J., QIU, X., WU, F. E. Z. H. U., & W. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 437–445, 2005.
- SUN, S., YAN, W., SUN, P., & CHEN, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy*, 44, 911–924, 2012.
- SZIJJÁRTÓ, G. P., TOMPOS, A., & MARGITFAVI, J. L. Applied Catalysis A: General High-throughput and combinatorial development of multicomponent catalysts for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis*, 391, 417–426, 2011.
- TANABE, E. Y. *Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., DUMESIC, J. A., & LU, G. Q. Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts — A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. *Journal of Catalysis*, 258, 366–377, 2008.
- TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., & LU, G. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 166–182, 2010a.
- TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., & LU, G. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 166–182, 2010b.
- TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, 49, 1999.
- VAIDYA, P. D., & RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 117, 39–49, 2006.
- VAIDYA, P. D., & RODRIGUES, A. E. Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al₂O₃ Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 6614–6618, 2006b.
- VALANT, A. LE. *Production d'hydrogene par vaporeformage du bioethanol brut*. Recherche. Tese de doutorado. Universite de Poitiers, Poitiers, 2008.

- VALLE, B., ARAMBURU, B., REMIRO, A., BILBAO, J., & GAYUBO, A. G. Applied Catalysis B: Environmental Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 402–410, 2014.
- VELU, S., SATOH, N., GOPINATH, C. S., & SUZUKI, K. Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production. *Catalysis Letter*, 82, 145-152, 2002.
- VELU, S., SUZUKI, K., VIJAYARAJ, M., BARMAN, S., & GOPINATH, C. In situ XPS investigations of CuNiZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 287–299, 2005.
- VIZCAINO, A, CARRERO, A, & CALLES, J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1450–1461, 2007.
- WANG, F., LI, Y., CAI, W. J., ZHAN, E., MU, X., & SHEN, W. J. Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts. *Catalysis Today*, 146, 31–36, 2009.
- WANG, H., CONG, Y., & YANG, W. Investigation on the partial oxidation of methane to syngas. *Catalysis Today*, 82, 157–166, 2003.
- WANG, H., GUAN, H., DUAN, L., & XIE, Y. Dispersion of MgO on Pt/Al₂O₃ and the threshold effect in NO_x storage. *Catalysis Communications*, 7, 802–806, 2006.
- WANG, J.-H., LEE, C. S., & LIN, M. C. Mechanism of Ethanol Reforming: Theoretical Foundations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6681–6688, 2009.
- WANG, Y., LIU, H., & XU, B. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal–support interaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299, 44–52, 2009.
- WU, X., & KAWI, S. Rh/Ce-SBA-15: Active and stable catalyst for CO₂ reforming of ethanol to hydrogen. *Catalysis Today*, 148, 251–259, 2009.
- YOUN, M. H., SEO, J. G., CHO, K. M., JUNG, J. C., KIM, H., LA, K. W., ... SONG, I. K. Effect of support on hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol

over supported nickel catalysts. *Korean Journal Chemistry Engineer.* 25, 236–238, 2008.

ZHANG, L., WANG, X., TAN, B., & OZKAN, U. S. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 297, 26–34, 2009a.

ZHANG, L., LIU, J., & LI, W. Ethanol steam reforming over Ni-Cu/Al₂O₃-M_yO_z (M = Si , La , Mg , and Zn) catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18, 55–65, 2009b.

ZHANG, D., NIU, F., LI, H., SHI, L., & FANG, J. Uniform ceria nanospheres: Solvothermal synthesis , formation mechanism , size-control and catalytic activity. *Powder Technology*, 207, 35–41, 2011.