

Caracterização e aplicação de catalisadores de cobalto suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa de etanol.

Rudye Kleber da Silva Santos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-química).

Orientador: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

**São Carlos
2006**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Santos, Rudy Kleber da Silva
Caracterização e aplicação de catalisadores de cobalto suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa de etanol. Rudy Kleber da Silva Santos. São Carlos, IQSC, 2006. 90p.

Dissertação (Mestrado)—Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo.

Orientador: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Hidrogênio. 2. Reforma vapor. 3. Reforma oxidativa. 4. Etanol, I. Título.

Dedico este trabalho a minha filha Isabela.

Agradecimentos

A Deus, que nas horas difíceis nos mostra o caminho.

A minha mãe agradeço pela sua dedicação, pelo incentivo ao estudo e por sua compreensão em todos os momentos.

Aos meus irmãos, que sempre me incentivaram a finalizar este projeto na minha vida.

A Francine que sempre esteve ao meu lado durante este projeto, com alegria e dedicação.

A professora Elisabete Assaf, pela orientação, compreensão e amizade.

Ao Tiago Reche, pela grande amizade, companheirismo, ensinamentos, conversas e descontrações no laboratório ou mesmo fora dele.

Ao Prof. Mansur, pelo auxílio, orientação e oportunidade de realizar diversas análises na UFSCar.

Ao Jorge, por promover momentos de descontração e auxiliar nos momentos em que não podia comparecer em São Carlos.

A Juliana (Pinga), por ser minha primeira e melhor amiga durante toda minha graduação e mestrado no IQSC.

Aos amigos e colaboradores do laboratório de Catálise Heterogênea, Alessandra, Marina, Janaína, Thaísa, Cecília, Thiago C e o Eurico que proporcionaram momentos de distração e discussão em especial ao amigo Marcelo, por participar ativamente do meu trabalho, sempre me motivando.

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas.

SUMÁRIO

Resumo	
Abstrat	
Lista de Ilustrações	
Lista de Tabelas	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Reforma a vapor do Etanol	7
1.2. Reforma Oxidativa do Etanol	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3. OBJETIVOS	14
4. JUSTIFICATIVA	15
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	16
5.1 Preparação dos Catalisadores	16
5.2 Caracterização dos Catalisadores	18
5.3 Ensaio Catalítico	20
5.3.1 Cálculo da conversão em produtos a partir dos cromatogramas experimentais	23
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
7.1 Experimentos de Caracterizações	26
7.2 Experimentos Reacionais	33
7.2.1 Reforma a Vapor de Etanol	33

7.2.1.1 Análise dos Produtos Líquidos	42
7.2.1.2 Variação da concentração metálica	42
7.2.1.3 Variação da massa do catalisador	45
7.2.1.4 Variação da Temperatura Reacional	46
7.3 Reforma Oxidativa do Etanol	49
7.3.1 Deposição de carbono	55
8. CONCLUSÕES	57
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
10. ANEXOS	62

RESUMO

Neste trabalho foram preparados catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 por impregnação com concentração metálica entre 4,0% e 20,0% e avaliados frente às reações de reforma a vapor e reforma oxidativa de etanol, com o objetivo de avaliar a estabilidade catalítica e o rendimento em hidrogênio. Os catalisadores foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X, espectroscopia Raman, redução a temperatura programada, fisissorção de nitrogênio e análise elementar de carbono. A caracterização das amostras mostrou a formação da fase Co_3O_4 e interações de espécies de cobalto com o suporte. Evidenciou-se que apenas os sítios de Co^0 são ativos para as reações de reforma a vapor e oxidativa de etanol. A produção de hidrogênio variou de 50-70% e a de CO de 0-10%. Alta concentração metálica sobre a superfície do suporte acarretou uma baixa produção de monóxido de carbono. As reações tiveram deposições de carbono nos catalisadores variando de 2,7 a 12,7 (mg. h^{-1}), indicando que a desativação dos materiais é devido a deposição de coque. O uso de oxigênio diminuiu a produção de coque sobre os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 .

ABSTRACT

In this work $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Co/SiO_2 catalysts were prepared by impregnation with metal load between 4,0% and 20,0% and were evaluated in the reactions of ethanol steam reforming and ethanol oxidative reforming to study the catalytic stability and the hydrogen yield. Atomic absorption, X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy, temperature programmed reduction, nitrogen physisorption and elemental analysis of carbon were applied to describe the physical and chemical characteristics of these catalysts. The characterization of the catalysts showed the Co_3O_4 phase and interactions of cobalt species with the support. It was evidenced that only Co^0 sites are active for the steam reforming and oxidative reforming of ethanol. The production of hydrogen was about 50-70% and CO was 0-10%. A high metallic load gave less carbon monoxide production. In the reactions, 2,7-12,7($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$) of carbon was deposited on all catalysts, indicating that the deactivation of the materials is due to coke deposition. The use of oxygen decreases the production of carbon on the catalysts $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Co/SiO_2 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração do sistema de geração e uso do hidrogênio a partir de reforma de álcool.

Figura 2. Ilustração do balanço de CO₂ e energético proveniente do ciclo da cana-de-açúcar utilizando a reforma do etanol para a geração de eletricidade.

Figura 3. Esquema simplificado da linha de Reforma a Vapor de Etanol.

Figura 4. Difratogramas dos catalisadores de cobalto suportados em alumina; o-Co₃O₄ , * γ -Al₂O₃.

Figura 5. Espectros de Raman de Co₃O₄ (referência) e catalisadores Co/Al₂O₃.

Figura 6. Espectros de infravermelho da alumina (A) e dos catalisadores Co(4)Al₂O₃ (B); Co(10)Al₂O₃ (C); Co(18)Al₂O₃ (D).

Figura 7. Ilustração da formação da ligação oxigênio/carbono identificada por infravermelho.

Figura 8. Perfis de RTP dos catalisadores Co/Al₂O₃.

Figura 9. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(4)/Al₂O₃ , W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 10. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(10)/Al₂O₃ , W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 11. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(20)/Al₂O₃ , W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 12. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(8)/SiO₂ , W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 13. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(18)/SiO, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 14. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(10)/Al₂O₃, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 15. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(20)/Al₂O₃, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 16. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(8)/SiO₂, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 17. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(18)/SiO₂, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Figura 18. Resultados catalíticos da reação de H₂ e CO (1000 ppm) a 400 °C na presença e ausência de vapor de água sob o catalisador Co(20)/Al₂O₃.

Figura 19. Resultados catalíticos da reação de H₂ e CO (1000 ppm) a 400 °C na presença e ausência de vapor de água sob o catalisador Co(18)/SiO₂.

Figura 20. Distribuição dos produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando 100 mg de catalisador (conversão de 84,3%).

Figura 21. Distribuição dos produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando 250 mg de catalisador (conversão de 100,0 %).

Figura 22. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(10)\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 23. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 24. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(8)\text{SiO}_2$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 25. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 26. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(10)\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 27. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 28. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(8)\text{SiO}_2$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 29. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Figura 30. Ilustração do funcionamento de uma célula a hidrogênio.

Figura 31. Esquema geral de um espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Figura 32. Processo de absorção de energia pelo átomo no estado fundamental.

Figura 33. Representação da difração de Raios-X em um Cristal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Catalisadores de cobalto preparados com suportes variados para a reação de reforma a vapor a 400 °C.

Tabela 2. Resultados catalíticos obtidos variando-se o tamanho do cristalito de cobalto sobre o suporte.

Tabela 3. Resultados de análise química, de adsorção de nitrogênio e tamanho de cristal para alumina e catalisadores de cobalto.

Tabela 4. Conversão em produtos do catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$ com as temperaturas de 400 °C e 600 °C, após 3 horas de reação de reforma a vapor de etanol, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Tabela 5. Conversão em produtos do catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$ com as temperaturas de 400 °C e 600 °C, após 3 horas de reação de reforma a vapor de etanol, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Tabela 6. Taxa de carbono em mg/h, sobre os catalisadores após 8,0 horas nas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol a 400 e 600 °C.

Tabela 7. Tipos de células a combustível de hidrogênio.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma grande discussão sobre a atual matriz energética mundial, pois os combustíveis fósseis, além de serem não-renováveis, poluidores, concentradores de riquezas, geradores de problemas econômicos, sociais e políticos, são os principais causadores de emissões de gases do efeito estufa, que provocam mudanças climáticas no planeta.

A partir de fevereiro de 2005 entrou em vigor o Protocolo de Quioto, que estabelece metas de redução de emissão de gases do efeito estufa até 2012 e pretende mudar radicalmente a matriz energética mundial.

Diante deste cenário, em todo o mundo, existe um grande esforço e expectativa para o uso das células a combustível em diversos sistemas energéticos. Com isso, a tecnologia de fabricação e aplicação destes equipamentos já deixou os laboratórios dos centros de pesquisa e estão agora sendo desenvolvidas por empresas, grandes multinacionais, com consideráveis investimentos financeiros.

Um processo promissor e alternativo para a geração de energia que utiliza célula a combustível, é a célula de hidrogênio, devido a seu baixo nível de poluição ambiental e a sua boa eficiência em sistemas móveis ou estacionários. Também, existem estudos que vêm procurando minimizar o uso exclusivo do hidrogênio como combustível em células. Isto se deve ao fato que sua geração ainda está baseada nos combustíveis fósseis, podendo ir ao encontro dos atuais problemas ambientais causados pelo petróleo e também devido ao hidrogênio ser um gás à temperatura ambiente, tornando-o difícil de armazenar. No estado líquido, -250°C , levantam-se muitas questões técnicas sobre armazenamento. Assim, uma questão continua em aberto: “Como fornecer o hidrogênio, ecologicamente adequado, ao consumidor e como armazená-lo?”.

A mudança para uma economia baseada no hidrogênio deve passar obrigatoriamente pela solução dos problemas de armazenamento e ambiental, pois processos de geração de hidrogênio, cujos subprodutos sejam gases de efeito de estufa ou que o combustível (fonte geradora de hidrogênio) seja o tradicional, não contribuem em nada para a solução do problema ambiental e energético mundial.

Hoje, grande parte do hidrogênio é produzida através do processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, como metano e nafta, subprodutos do refino de petróleo. A reforma a vapor do metano ou nafta utiliza energia para decompor o combustível em hidrogênio e dióxido de carbono em temperaturas superiores a 500°C. Outro modo de produzir hidrogênio é através da eletrólise da água. Neste processo uma corrente elétrica é utilizada para separar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. A adição de um eletrólito, como um sal, aumenta a condutividade da água e melhora a eficiência do processo. Uma diferença de potencial de 1,24V é necessária para separar os átomos de oxigênio e de hidrogênio da água a uma pressão de 1,03 kgf/cm² e temperatura de 25 °C (Reche, 2004)¹.

Além do estado líquido, o hidrogênio também pode ser armazenado no estado gasoso, onde é necessário um sistema de alta pressão. Este sistema de estocagem é útil para a utilização do hidrogênio como combustível em sistemas estacionários, entretanto, não é o mais adequado para utilização em veículos, devido aos tanques de metal pressurizado serem muito caros e pesados, além do perigo de explosão em uma possível colisão.

Um método de estocagem de hidrogênio eficiente é na forma de hidretos metálicos. Os hidretos metálicos são compostos químicos formados por átomos de hidrogênio ligados a um metal. Entretanto, os hidretos estocam pouca quantidade de energia por unidade de massa. Atualmente procuram-se compostos que sejam

capazes de armazenar grande quantidade de hidrogênio e que possam liberá-lo como combustível, além de possuírem um custo acessível (Reche, 2004)¹.

Dentre os métodos de obtenção de hidrogênio, a reforma a vapor de álcoois é bastante promissora, pois permite produzir o gás “in situ” eliminando a necessidade de armazenamento e saindo do ciclo do petróleo, sendo este um processo alternativo aos atuais existentes. Se, uma célula eletroquímica, for acoplada ao reformador, poderá gerar energia elétrica, conforme ilustra a Figura 1.

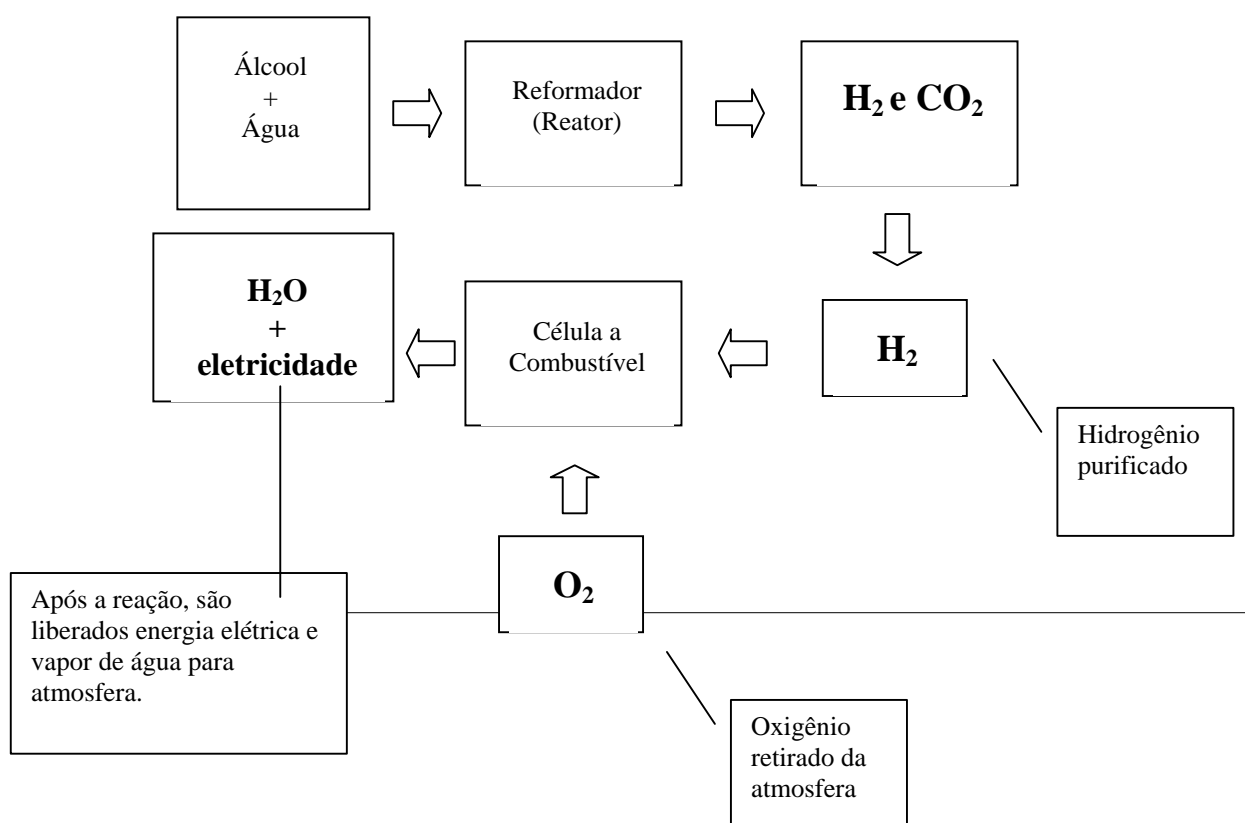


Figura 1. Ilustração do sistema de geração e uso do hidrogênio a partir de reforma de álcool.

Um dos álcoois que pode ser utilizado na geração de hidrogênio é o etanol (C_2H_5OH), onde a reação de reforma consiste em fazê-lo reagir com água em estado vapor. O álcool é solúvel em água e estas substâncias não reagem em condições ambientes, por isso são necessárias altas temperaturas (reação endotérmica) e catalisadores para que estes reagentes atinjam o complexo ativo da reação.

Para o Brasil com a produção de 386 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2004/2005, considerado um dos maiores produtores mundiais, é de ampla importância o desenvolvimento do processo de geração de hidrogênio através do etanol, cuja produção da safra de 2004/2005 foi em torno de 15,4 bilhões de litros, a maior produção desde a safra 1990/1991 (Revista Unica 2006)². A reação 1 representa este processo.



Através desta reação, pode-se verificar que 1 mol de etanol será capaz de gerar 6 mols de hidrogênio gasoso. E também, devido ao etanol provir de uma fonte renovável de energia (biomassa), criar-se-á um sistema fechado de carbono, devido ao gás carbônico liberado durante o processo de colheita, fermentação e reforma, ser consumido na renovação da nova safra da cana, conforme ilustrado na Figura 2.

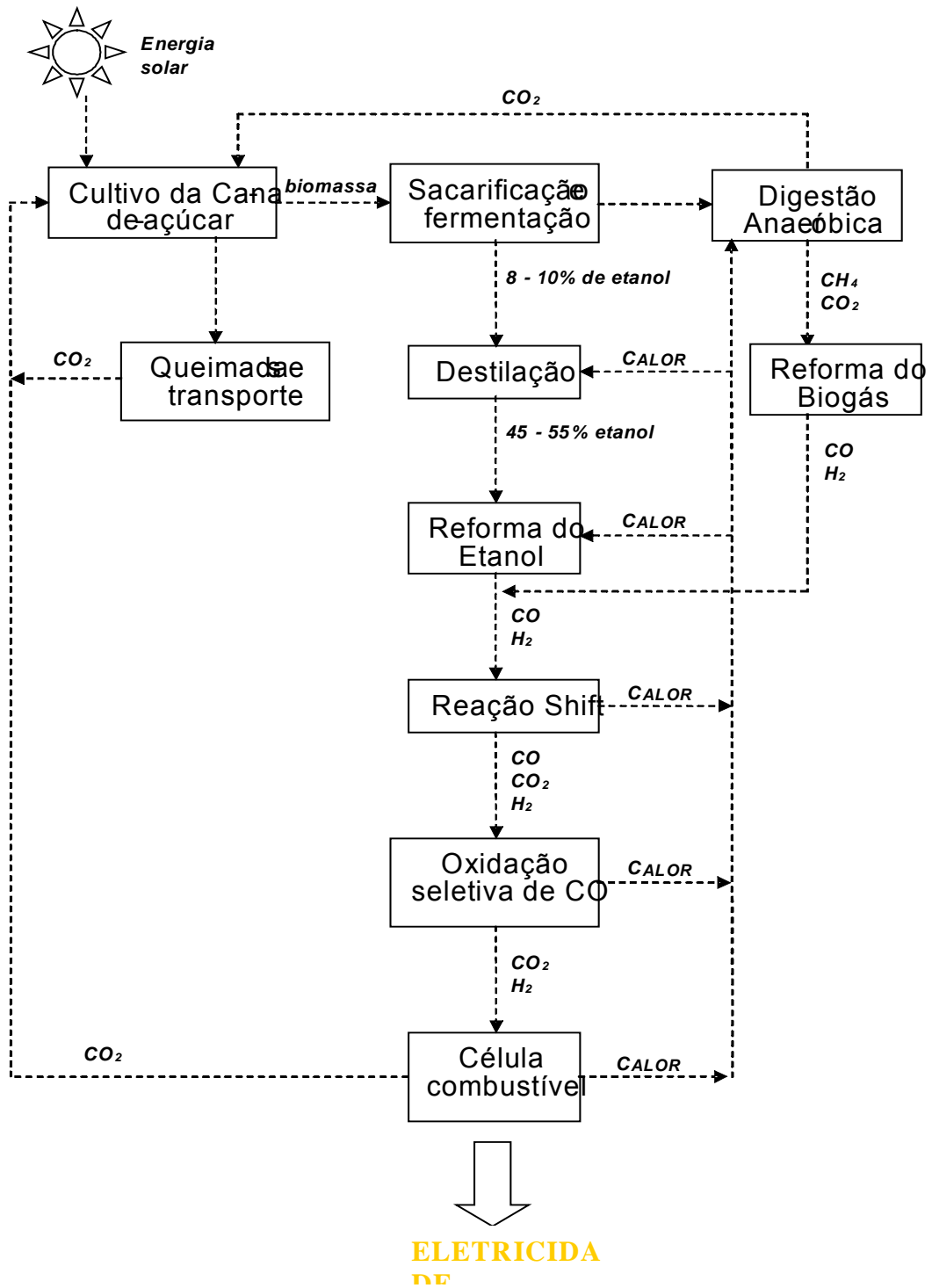


Figura 2. Ilustração do balanço de CO_2 e energético proveniente do ciclo da cana-de-açúcar utilizando a reforma do etanol para a geração de eletricidade (Fatsikostas et al., 2002)³.

Entretanto, a utilização do etanol em larga escala não irá abrandar a quantidade de CO_2 na atmosfera, porém, também, não irá aumentá-la progressivamente como as fontes do petróleo. Além disso, outra vantagem na utilização do etanol, é que o Brasil já possui a tecnologia de produção, linhas de distribuição e armazenamento bem estabelecidas.

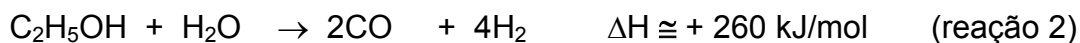
Com uma aplicação do etanol mais bem explorada, o Brasil teria uma evolução econômica e tecnológica, como também haveria uma maior demanda de mão de obra direta e indireta, diminuindo o índice de desemprego.

Contudo, a reforma a vapor do etanol somente será viável no momento em que os catalisadores permitirem reduzir a temperatura da reação e possuírem alta estabilidade e seletividade para o gás hidrogênio.

É neste contexto que a catálise química se enquadra, buscando estudar materiais que sirvam como base de estudos para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de catalisadores e ou suportes que possuam alta eficiência de conversão e seletividade para o produto desejado.

1.1 Reforma a vapor do Etanol

O processo de reforma a vapor de etanol pode ser representado pelas reações 2 e 3.



O álcool reage com vapor de água na presença de um catalisador, gerando como produtos gasosos CO e H₂. Simultaneamente, a esta reação de reforma, ocorre a reação de deslocamento gás-água (reação 3), onde o CO e a H₂O reagem entre si, formando CO₂ e H₂. O monóxido de carbono também pode reagir com o hidrogênio formando metano e água, reação de metanação do CO (reação 4) Fatsikostas et al., (2002)³; Comas et al., (2003)⁴; Frusteri et al., (2004)⁵; Diagne et al. (2004)⁶; Goula et al., (2003)⁷; Benito et al., (2005)⁸.



Com isso, verifica-se pela reação 3 que um dos grandes problemas do processo de reforma de etanol é a produção de CO, considerado um veneno tanto para o catalisador desta reação, quanto para a célula combustível, pois este se liga no centro reativo do catalisador da célula, diminuindo a eficiência de conversão (Fierro et al., 2002)⁹. Assim estudam-se substâncias e procedimentos que transformem rapidamente o CO em CO₂ ou em CH₄, evitando tal efeito.

O hidrogênio é a substância almejada na reforma do etanol, pois pode ser utilizado em células a combustível, onde é necessário que o gás reformado seja o mais puro possível, contendo apenas hidrogênio e gás carbônico.

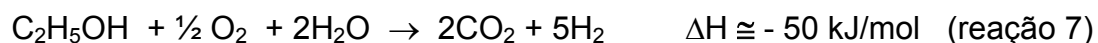
1.2 Reforma Oxidativa do Etanol

A reforma oxidativa do etanol, fruto da combinação da reação de reforma a vapor e da oxidação parcial do etanol, tem por finalidade uma maior produção de hidrogênio e redução na produção de monóxido de carbono e na deposição de carbono (Deluga et al., 2004)¹⁰.

A energia fornecida ao processo é proveniente, basicamente, da combinação das reações de oxidação parcial do etanol (reação levemente endotérmica) e oxidação total (reação exotérmica), conforme ilustrado nas reações 5 e 6.



Então, a combinação das reações de reforma com as reações de oxidação resulta numa reação exotérmica, reação 7, em que a adição de excesso de água ao sistema provoca aumento na produção de hidrogênio e redução na produção monóxido de carbono (Deluga et al., 2004)¹⁰.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na literatura referente à reforma catalítica de etanol já se verificou a viabilidade termodinâmica do processo. Também, a análise desta literatura auxilia na fixação de alguns parâmetros, como temperatura de reação, razão da alimentação água/etanol e composição do catalisador, bem como apresenta possíveis interferentes e agentes desativantes, formados durante a reação. Porém, ainda não foi possível delinear as características dos catalisadores como cristalinidade, estrutura e mecanismo que favoreçam a reação do etanol liberando hidrogênio.

Fierro et al., (2002)⁹, estudaram o efeito da adição de oxigênio na alimentação durante o processo de reforma do etanol a 700 °C e encontraram que a adição de O₂ na razão molar O₂/EtOH de 0,4 provocou, na distribuição dos produtos gasosos, aumento na seletividade em hidrogênio, decorrente do decréscimo da produção de metano, também encontraram uma maximização na razão molar CO₂/CO de 0,6 para 0,9 e uma diminuição na deposição de carbono sobre o catalisador. Em razões molares O₂/EtOH acima de 0,8 ocorreu uma diminuição da seletividade em hidrogênio. Outras observações incluem que o etanol e o oxigênio foram totalmente convertidos independente da razão molar O₂/EtOH de alimentação e que houve uma diminuição muito rápida na conversão de água com o aumento na vazão de O₂. Também, neste trabalho foi observado que, utilizando o catalisador Cu/Ni/SiO₂, o etanol foi totalmente convertido num intervalo de temperatura de 300 a 600⁰C na reação de reforma a vapor. Em baixas temperaturas, 300 a 400⁰C, as principais reações que ocorreram foram a desidrogenação do etanol em acetaldeído e a metanação, decorrente das reações de CO e CO₂ com hidrogênio. Observou-se também que o aumento na temperatura de reação de reforma provocou um

decréscimo na seletividade de formação de carbono, metano e acetaldeído e acréscimo na seletividade de formação de hidrogênio. A temperatura de 600°C parece ser apropriada para esta reação de reforma devido a produção de hidrogênio ser favorecida e a razão CO_2/CO ser alta suficiente para o progresso da reação. Em geral, os autores observaram que a seletividade para a formação de hidrogênio aumentou com o acréscimo de temperatura e diminuiu com o decréscimo da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Também, a utilização de O_2 na alimentação do gás favoreceu a produção de hidrogênio, enquanto limitou a formação de metano e deposição de carbono sobre o catalisador.

Vasudeva et al., (1995)¹¹ estudaram a viabilidade termodinâmica do processo de reforma a vapor do etanol e verificaram ser termodinamicamente possível. Os autores realizaram a reação com uma razão água/etanol variando entre 1:1 e 80:1, em várias temperaturas. Primeiramente, observaram que da razão 20:1 até 80:1 não havia variação relevante em produção de hidrogênio e carbono formado. Os resultados também mostraram que na razão 20:1 conseguia-se conversão praticamente total do etanol e a concentração molar do hidrogênio era praticamente a estequiométrica. Levando-se em consideração que os autores não estudaram a reforma catalítica, mas sim a térmica, verificou-se que a temperatura de conversão máxima em hidrogênio foi de 900K e a formação de monóxido de carbono aumentou com o aumento da temperatura. A formação do metano e do dióxido de carbono diminuiu com o aumento da temperatura.

Haga et al., (1997a)¹², estudaram algumas propriedades dos catalisadores de cobalto suportados em vários materiais, entre eles Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 e carvão ativo ©. Os autores analisaram a influência do suporte sobre a formação de CO_2 , CO , CH_4 e H_2 , como também verificaram a área superficial de cada um deles. A

formação de hidrogênio diminuiu na seguinte ordem: $\text{Co/Al}_2\text{O}_3 > \text{Co/ZrO}_2, \text{Co/MgO} > \text{Co/SiO}_2 > \text{Co/C}$. Em compensação, a formação de CO aumentou na ordem inversa. Isso pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Catalisadores de cobalto preparados com suportes variados para a reação de reforma a vapor a 400 °C.

Catalisador suportado	CO ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	H ₂ (%)	Área (m ² /g)
Co/Al ₂ O ₃	19	7,9	6,0	67	130
Co/ZrO ₂	23	3,1	8,9	65	13
Co/MgO	23	2,5	9,2	65	18
Co/SiO ₂	24	2,0	11	63	159
Co/C	23	2,4	16	58	659

Estes autores também relataram que a reação de metanação [$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$] ocorreu em menor quantidade sobre o catalisador de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, mostrando novamente a potencialidade deste catalisador, visto que o principal objetivo da reação de reforma é a geração de hidrogênio. E, se ocorrer uma grande formação de metano, uma menor produção de hidrogênio será observada, visto que há uma competição entre as reações. Apesar da área do catalisador suportado em carvão ativo ser cinco vezes maior do que a área daquele suportado em alumina, sua eficiência é de apenas 85% em formação de hidrogênio, segundo os autores.

Haga et al., (1997b)¹³, em outro trabalho, estudaram o efeito do tamanho do cristalito de cobalto suportado em alumina para reforma a vapor do etanol a 400°C. Neste trabalho, os autores utilizaram os sais CoCl_2 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Co(OOCH}_3\text{C)}_2$ e Co(CO)_4 como precursores do metal. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos. Eles verificaram que o aumento do tamanho do cristalito, exceto para o CoCl_2 , provoca um decréscimo na razão molar $\text{CO/C}_{\text{total}}$, onde ($\text{C}_{\text{total}} = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$). As maiores seletividades encontradas para os gases CO_2 , CH_4 e H_2 , como as menores

para o CO ocorrerem sobre o catalisador de cobalto impregnado a partir do sal de nitrato de cobalto.

Tabela 2. Resultados catalíticos obtidos variando-se o tamanho do cristalito de cobalto sobre o suporte

Catalisador em Al_2O_3	CO_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	H_2 (%)	Cristalito (Å)
$\text{Co}(\text{CO})_4$	5,1	26,5	5,5	62,9	72
$\text{Co}(\text{OOH}_3\text{C})_2$	6,5	24,7	5,6	63,2	82
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	16,7	11,1	7,2	65,1	123
CoCl_2	4,7	27,0	5,2	63,1	191

Este resultado é relevante, pois se procura sempre minimizar a formação de CO, visto que este se liga fortemente aos sítios ativos do catalisador diminuindo sua taxa de conversão, como também, seria um reagente indesejado na célula a combustível.

Alexander et al., (2001)¹⁴, estudaram as propriedades dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concluíram que uma das causas de sua desativação é o fato das espécies de Co^0 presentes na superfície octaédrica da alumina, serem oxidadas para Co^{+2} na presença de água. Assim, utilizaram os metais Mg^{+2} e Zn^{+2} como promotores e observaram um aumento no grau de redutibilidade das espécies Co^{+2} . Outra observação foi que a presença destes metais provocou aumento no tamanho das partículas metálicas de cobalto.

Diagne et al., (2002)¹⁵, estudaram catalisadores de ródio (2%*m/m*) suportados em CeO_2 , ZrO_2 e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e observaram elevada atividade e seletividade para produção de hidrogênio (maior que 5 mols por mol de etanol alimentado) realizando reações de reforma a vapor de etanol nas temperaturas entre 400 e 500 °C. Destacou-se o catalisador $\text{Rh}(2,0\%)/\text{CeO}_2$ por apresentar maior seletividade na produção de gás carbônico à temperatura de reação de 500°C.

Cavallaro et al., (2003)¹⁶, estudaram um catalisador com 5%Rh/Al₂O₃ e verificaram que aumentando a temperatura 550 para 650°C diminuía a seletividade do catalisador para CO₂ e CH₄, enquanto que a seletividade para o CO aumentava. Os autores também mostraram que quando a reforma do etanol é realizada com oxigênio na razão 0,4 mol O₂/mol EtOH, a conversão de etanol é maior, mas concomitantemente a seletividade para acetaldeído também aumenta. A vantagem da reforma oxidativa é a diminuição da formação de carbono, em torno de 28 vezes, porém foi observada uma desativação do metal, causada provavelmente por processos de sinterização. Então, a adição de pequenas quantidades de O₂ durante a reação diminuiu a desativação do catalisador, mas promoveu a sinterização, provavelmente como consequência de um aumento na temperatura da superfície catalítica, provocada pelo calor liberado durante a oxidação pelo oxigênio alimentado.

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo preparar, caracterizar e aplicar os catalisadores de cobalto suportados em alumina e sílica nas reações de reforma a vapor do etanol e reforma oxidativa do etanol, visando diminuir a deposição de carbono sobre o catalisador, aumentar sua estabilidade e seletividade na formação de hidrogênio, maximizando a razão molar CO_2/CO produzida, tornando o gás produzido o mais puro possível para ser usado diretamente em células a combustível e gerar energia elétrica.

Para atingir tais objetivos o trabalho foi realizado através das seguintes etapas:

- Preparação dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 ;
- Caracterização dos sólidos através de técnicas físicas e químicas, que visam analisar a estrutura e a superfície dos catalisadores. As técnicas utilizadas foram: Análise Química, Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infra-Vermelho, Espectroscopia Raman, Fisissorção de N_2 , Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio e Análise Elementar de Carbono.
- Ensaios Catalíticos, realizados em reator de laboratório, verificando o desempenho dos catalisadores nas reações de Reforma a Vapor do Etanol e Reforma Oxidativa do Etanol, ambas a 400 e 600°C.

4. JUSTIFICATIVA

Trabalhos encontrados na literatura mostram a viabilidade da produção de energia através de célula a combustível alimentada com hidrogênio, produzido através do etanol. Essa forma alternativa de obtenção de energia de baixa emissão de poluentes, não contribui com o efeito estufa e minimiza a dificuldade de estocagem do hidrogênio, sendo um processo promissor para o Brasil, tendo em vista sua disponibilidade e infra-estrutura em produção de etanol já estabelecida.

Dentre os catalisadores encontrados na literatura para o processo de reforma do etanol, destacam-se os de cobalto metálico suportado, que apresentaram seletividade satisfatória para hidrogênio e baixo custo. Porém a formação de monóxido de carbono e a baixa estabilidade, devido à deposição de carbono, são problemas a serem resolvidos. Neste trabalho, pretendeu-se aprofundar os estudos de aplicações de cobalto em reações de reforma e com o objetivo de diminuir a deposição de carbono e maximizar a razão molar CO_2/CO foi adicionado oxigênio na alimentação do reator.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Reagentes

- | | |
|---|-----------------|
| • γ -alumina (γ -Al ₂ O ₃) | Degussa |
| • Sílica (SiO ₂) | Degussa |
| • Nitrato de cobalto Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | Riedel-del-Haën |
| • Etanol | Baker |
| • Ar sintético (ultrapuro) | AGA |
| • Hidrogênio (ultrapuro) | AGA |
| • Nitrogênio (ultrapuro) | AGA |
| • Hélio | AGA |

5.1 Preparação dos Catalisadores

A preparação dos catalisadores envolveu as seguintes etapas:

1. O suporte, γ -Al₂O₃, foi triturado e selecionado o tamanho da partícula entre 60-80 Mesh (diâmetro: 0,208 – 0,175 mm)..
2. As partículas de γ -Alumina e Sílica passaram por um tratamento térmico a 550⁰C por um período de 5 horas.
3. Pesou-se a quantidade apropriada de sal de cobalto, Co(NO₃)₃.6H₂O, para se obter teores de cobalto de 4,0; 10,0 e 20,0 % de concentração m/m, a qual foi solubilizada em água destilada.

4. A solução foi adicionada ao suporte (massa calculada) em rotaevaporador e mantida sob agitação a 65⁰C até secagem (processo de impregnação com excesso de solvente).
5. O sólido foi retirado, seco em estufa a 60⁰C por 24 horas e calcinado em mufla a 650⁰C com rampa de 10⁰C/min com fluxo de ar sintético de 80 mL/min, durante um período de 5 horas.

5.2 Caracterização dos catalisadores

Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

Para as análises químicas dos sólidos, utilizou-se o equipamento Hitachi Z-8100 operando com corrente de lâmpada 12,5 mA, comprimento de onda 240,7 nm, chama N_2O / C_2H_2 com fluxo de 1,7 L/min.

As amostras dos catalisadores foram dissolvidas em solução “água régia” (ácido clorídrico e ácido nítrico 3:1) a quente e diluídas em 100 mL, de tal forma que o teor nominal do metal, ficasse em torno de 4 ppm. A curva analítica levantada possuía concentração de 1, 2, 3, 5 e 10 ppm para todos os metais.

Fisissorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial específica (BET), do volume de poros e do raio médio dos poros foi realizada no equipamento Quantachrome Nova 2.0, através do método volumétrico estático.

Difração de Raios-X (DRX)

A análise das fases cristalinas presentes na estrutura dos catalisadores foi realizada em Difratorômetro de Raios-X modelo URD-6-Carl Zeiss-JENA, utilizando radiação $Cu-K\alpha$, velocidade de varredura de 2° min^{-1} entre 3° e 80° e potência de 40 kV. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os dados da literatura (Powder Diffraction, 1994)¹⁷.

Espectroscopia Raman

A análise das espécies de cobalto presentes na superfície do catalisador foi realizada em espectrofotômetro Renishaw, operando em 0,070 mW. Os espectros foram coletados entre 150 e 850 cm^{-1} , usando um laser de hélio-neon em temperatura ambiente.

Espectroscopia de Infra-Vermelho

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de infra-vermelho com o intuito de verificar os estiramentos das ligações Metal-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio. Para isso, pesou-se 10 mg de amostra, previamente seca em estufa a vácuo, e misturou-se com 1000 mg de brometo de potássio (KBr). A mistura foi mantida em estufa a vácuo por 12 h, depois de retirada, foi acondicionada em dessecador. As amostras foram empastilhadas para realização da análise de infravermelho. O espectrofotômetro de infravermelho utilizado foi o BOMEM modelo MB -102 com 21 scan/min.

Redução a Temperatura Programada (RTP)

Utilizou-se a técnica de Redução à Temperatura Programada para avaliar as fases oxidas metálicas presentes, através da redução dos óxidos utilizando a passagem de uma mistura gasosa contendo um gás redutor.

A Redução à Temperatura Programada foi realizada em um equipamento Micromeritics Chemisorb 2705 com detector TCD. Introduziu-se em um reator de quartzo, tipo “U”, uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito e uma amostra de 50 mg de catalisador foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

5.3. Ensaio Catalíticos

Para avaliação dos catalisadores foram realizados testes em micro-reator tubular de leito fixo, construído em quartzo, com o objetivo de analisar a seletividade para hidrogênio, velocidade de formação do carbono e a distribuição de produtos.

O reator localiza-se verticalmente no interior de um forno tubular equipado com programação de temperatura de aquecimento e alimentado continuamente com os reagentes vaporizados.

A análise dos produtos foi feita por cromatografia a gás, com a coleta de amostras em linha, através de válvulas pneumáticas de injeção e com estação de trabalho para armazenar e processar os cromatogramas. Foi utilizado um cromatógrafo Varian CP-3800 com dois detectores de condutividade térmica (TCD) no sistema de detecção. O primeiro canal possuía duas colunas em série, uma Porapak-N de 2 m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3 m de comprimento, ambas com 1/8" de diâmetro interno e utilizava hélio como gás de arraste. A Porapak-N era destinada a separação do CO₂ e eteno, enquanto que a peneira molecular 13X foi utilizada para a separação de N₂, CO e CH₄. No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e este foi utilizado somente para separação do H₂, sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em ambos os canais, os detectores utilizados foram de condutividade térmica (TCD).

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, utilizando-se razão molar etanol/água de 1:3, com fluxo total de 2,5 mLh⁻¹, obtido com auxílio de uma bomba dosadora. As reações foram realizadas em 400, 500 e 600°C, com e sem atmosfera oxidante, utilizando-se massa de catalisador de 150 mg (W/F=0,16 g/s.cm³). Antes da reação, o catalisador foi ativado com 40 mL/min de H₂ a 650°C

por 2 h. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha através do cromatógrafo a gás operando simultaneamente. O cromatógrafo apresentou limite de detecção para o monóxido de carbono da ordem de 200 ppm (menor que 1%). Os efluentes líquidos, contendo o reagente não convertido e os produtos reacionais, foram condensados e, posteriormente, analisados por cromatógrafo a gás HEWLETT PACKARD 5890 com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FFAP (25m; di = 0,2 mm). A temperatura de início da corrida foi 30°C e a temperatura final foi 200°C, com aquecimento de 5°C/min, sendo H₂ o gás de arraste.

A Figura 3 mostra um esquema simplificado do sistema utilizado nos ensaios catalíticos.

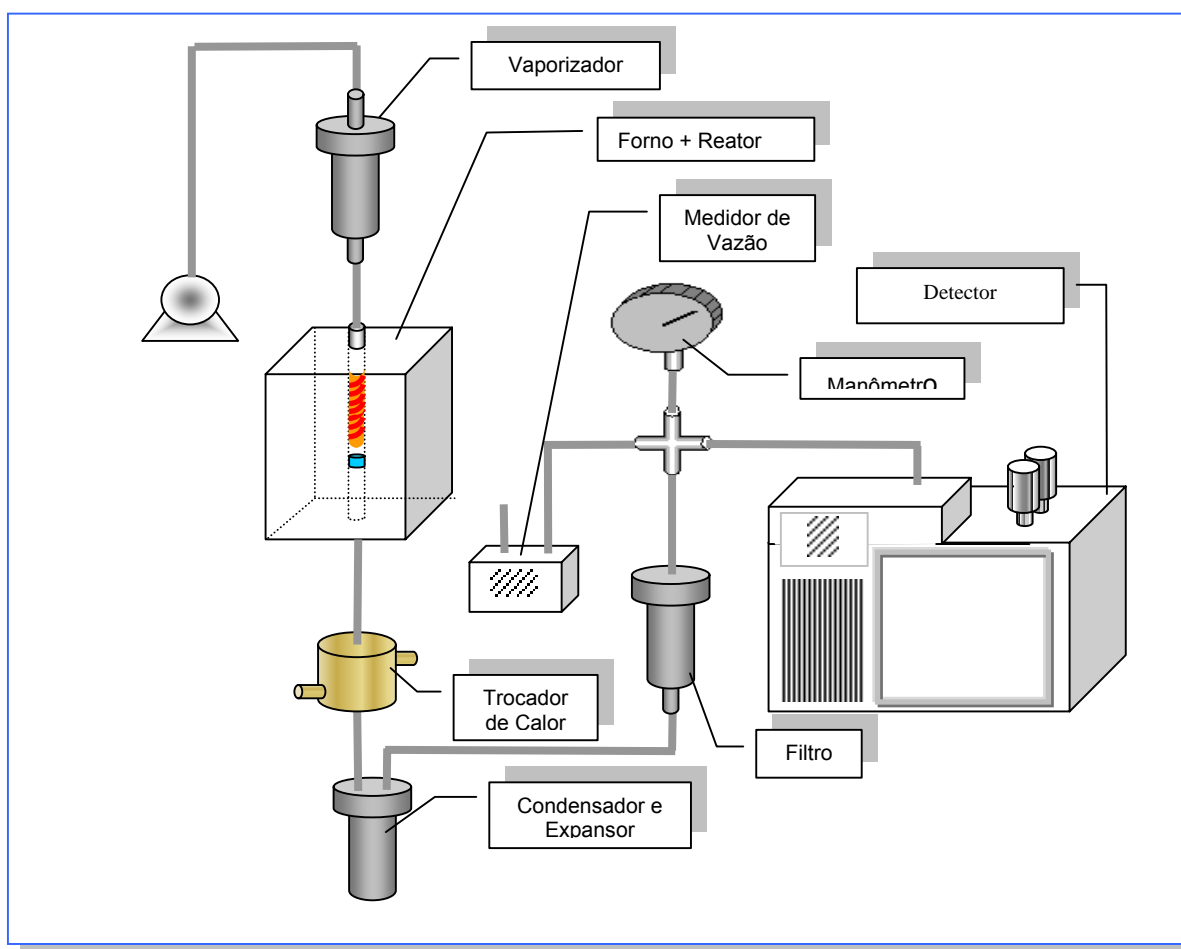


Figura 3. Esquema simplificado da linha de Reforma a Vapor de Etanol.

O processo preparatório utilizado para os ensaios catalíticos foi:

1. Pesou-se a massa de catalisador em quantidade padronizada, 150 mg, a qual foi introduzida no reator tubular de leito fixo confeccionado em quartzo.
2. O reator foi inserido no forno tubular com um termopar acoplado adequadamente para medir a temperatura do leito catalítico.
3. Iniciava-se o procedimento de ativação “in situ” do catalisador passando hidrogênio com alto grau de pureza com vazão controlada ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 2 horas e temperatura do leito em 650°C .
4. Após ativação dava-se início a passagem de hélio para remover vestígios de hidrogênio no sistema reacional;
5. Após total remoção de hidrogênio do sistema, verificado “on line” por cromatografia, dava-se início ao procedimento de reação, iniciando-se pelo aquecimento do vaporizador até uma temperatura de 180°C , quando então era introduzida a mistura água/etanol com vazão controlada, mantendo o forno na temperatura desejada.
6. Os produtos gasosos formados eram analisados no cromatógrafo acoplado em linha, com método de injeções seqüenciais, por um período de 8 horas para cada ensaio.

Nos ensaios catalíticos foram avaliados alguns parâmetros reacionais, como segue abaixo:

1. Variação de teor metálico do catalisador: Foram preparados catalisadores com teores de 4,0; 10 e 20% teor mássico de cobalto suportados em alumina e ou sílica.

2. Temperatura de reação: Foram realizados ensaios catalíticos nas temperaturas de 400 e 600^oC;
3. Alimentação de oxigênio no leito reacional;
4. Utilização de alumina e sílica como suporte do catalisador;
5. W/F: variou-se a massa do catalisador em relação ao fluxo de reagente, utilizando para isso 150 a 250 mg de catalisador no leito reacional.

Os resultados dos produtos gasosos das reações serão, posteriormente, apresentados na forma de conversão em produtos versus o tempo reacional. A composição dos produtos gasosos foi acompanhada em linha durante toda a reação, resultando em curvas instantâneas de distribuição de produtos minuto a minuto por cromatografia gasosa.

5.3.1. Cálculo da conversão em produtos a partir dos cromatogramas experimentais

O cálculo da conversão em produtos se baseou numa calibração, para cada gás, em que se media a área fornecida quando o “looping” do cromatógrafo estava totalmente preenchido pelo gás puro, sendo este considerado o valor de área máxima. Então, a partir do valor de área máxima, da área relativa do gás, obtida em cada injeção cromatográfica, da vazão total dos produtos gasosos na saída e do fluxo molar de etanol alimentado, se obtinha a conversão em produtos, conforme mostra a *Equação 1*.

$$\chi_{\text{GÁS}} = \frac{\frac{\text{Área}_{\text{gás-cromatograma}}}{\text{Área}_{\text{máxima}}} \times F_{\text{molar saída}}}{F_{\text{mol}_{\text{etanol}} \text{ alimentado}}} = \frac{F_{\text{mol}_{\text{gás}}}}{F_{\text{mol}_{\text{etanol}}}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde :

$\chi_{GÁS}$ = conversão em produtos

Área_{máxima} = área do cromatograma obtida com “looping” totalmente preenchido de um determinado gás;

Área_{gás-cromatograma} = área de cada gás no cromatograma obtido durante a reação;

$$F_{\text{molar saída}} = \frac{\text{vazão}_{\text{volumétrica de gás na saída}} \times P_{\text{ATM}}}{R \times T_{\text{saída}}}$$

O cálculo da conversão do etanol foi realizado através da *Equação 2*.

$$\chi_{\text{etanol}} = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

n_{total} = número de mol de etanol alimentado por hora;

n_{residual} = número de mol de etanol não reagido por hora.

A análise dos produtos líquidos formados ocorreu após o término de cada reação. A determinação do número de mols produzidos de cada líquido foi realizada através da técnica de cromatografia a gás. Utilizaram-se padrões externos, onde foram preparadas soluções de concentração conhecida para obter as curvas analíticas para cada um dos produtos formados, dentre eles, pode-se citar o etanol, éter etílico, acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético. Com base na curva analítica, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em molL⁻¹ e multiplicando esta concentração pelo volume total de líquidos condensado, determinou-se o número de mols de cada produto líquido formado

durante o tempo total de reação. Finalmente, este volume dividido pelo tempo total de reação fornecia o número de mols de um produto por hora. O cálculo da formação dos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado está descrito como *Equação 3*.

$$N^{\circ} \text{ mols produzidos} = \frac{F_{\text{mol}_{\text{produto líquido}}}}{F_{\text{mol}_{\text{etanol alimentado}}}} \quad (\text{Equação 3})$$

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Experimentos de Caracterizações

Os resultados da análise química e adsorção de nitrogênio estão apresentados na Tabela 3, onde se verifica que não houve diferença significativa entre o teor nominal e o real obtido experimentalmente. Os catalisadores foram identificados como: Co (4)/Al₂O₃, Co (10)/Al₂O₃ e Co (20)/Al₂O₃. Nesta Tabela também pode se observar que o aumento do teor de cobalto provoca uma diminuição na área específica e volume dos poros e não influencia significativamente no raio médio dos poros dos catalisadores, que ficou em torno de 50 Å, caracterizando-os como sólidos mesoporosos.

Tabela 3. Resultados de análise química, de adsorção de nitrogênio e tamanho de cristal para alumina e catalisadores de cobalto

Catalisador (%Co)	Teor de Co (%)	S _{BET} (m ² /g)	Volume Poros (cm ³ /g)	Raio Médio (Å)	Tamanho de cristal (Å)
Al ₂ O ₃	0	232	0,54	45,0	-
Co(4)/Al ₂ O ₃	3,7	147	0,39	51,8	114
Co(10)/Al ₂ O ₃	10,0	128	0,34	51,4	157
Co(20)/Al ₂ O ₃	20,6	112	0,28	51,1	152

* Determinado por DRX e equação de Scherrer

Os resultados dos ensaios de Difração de raios-X dos catalisadores estão apresentados na Figura 4. De acordo com a *literatura*, os picos de difração em 31,42°; 36,97°; 45,00°; 59,34° e 65,27° podem ser atribuídos tanto ao Co₃O₄ de estrutura espinélica, quanto ao CoAl₂O₄ (Powder Diffraction, 1994)¹⁷. Os picos em 46,24° e 66,98° são atribuídos à estrutura da alumina (Powder Diffraction, 1994)¹⁷. Como esperado, um aumento no teor de cobalto provocou um aumento na

intensidade do pico principal de difração ($2\theta = 36,97^\circ$) sugerindo a melhor formação do cristal.

Verificou-se, também, que os picos da alumina tornaram-se menos intensos com o aumento do teor de cobalto, desaparecendo para o catalisador de maior teor metálico, evidenciando que este aumento acarretou maior grau de recobrimento da superfície. Na Tabela 3 pode-se observar que o aumento do teor metálico nos catalisadores conduz a um aumento no tamanho médio dos cristalitos, determinados a partir da equação de Scherrer (Cienfuegos, 2000)¹⁸, juntamente com os dados experimentais de difração, evidenciando a melhor formação do cristal para os catalisadores Co (10)/Al₂O₃ e Co (20)/Al₂O₃.

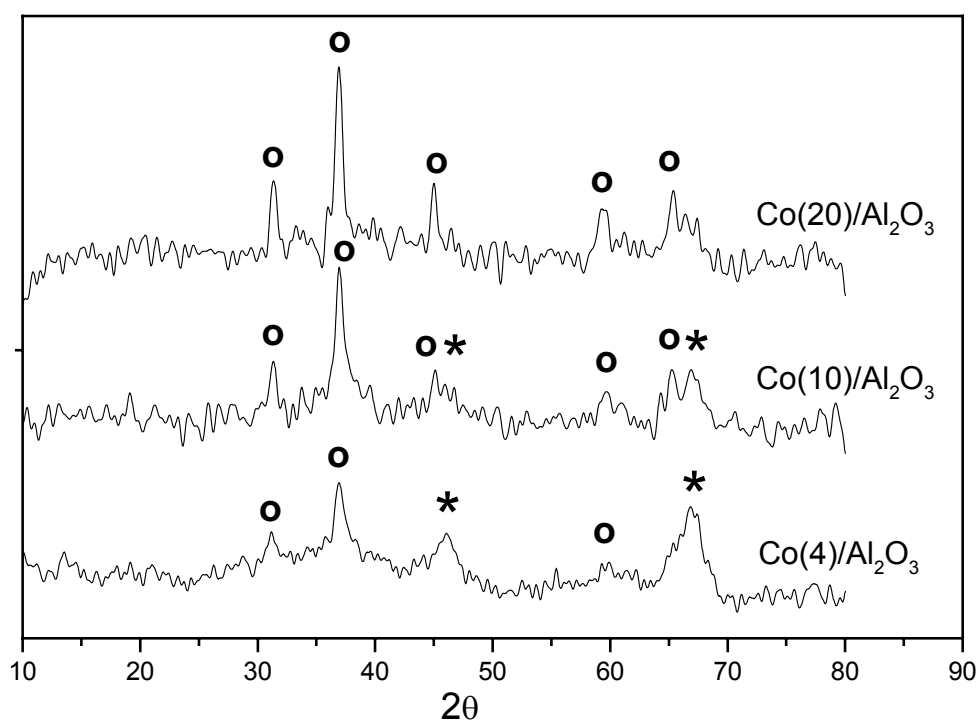


Figura 4. Difratogramas dos catalisadores de cobalto suportados em alumina; o-Co₃O₄, *γ-Al₂O₃.

Tendo-se em vista que com os resultados de DRX não foi possível estabelecer a estrutura cristalina de cobalto presente nas amostras, estes foram submetidos à análise de espectroscopia Raman, cujos resultados estão mostrados na Figura 5. As bandas nas regiões de 690, 620, 524, 484 e 197 cm^{-1} são atribuídas à fase Co_3O_4 , presente na superfície dos catalisadores (Jongsomjit et al., 2002)¹⁹. Os espectros obtidos para os catalisadores estão de acordo com o espectro do Co_3O_4 , usado como referência, bem como com o espectro apresentado por Jongsomjit et al., (2002)¹⁹. A ausência de bandas de absorção na região de 410 e 750 cm^{-1} denota que não está presente a estrutura do aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) na superfície do catalisador. Portanto, a junção das técnicas de DRX e Raman evidenciou que a estrutura presente na superfície dos catalisadores é a do Co_3O_4 .

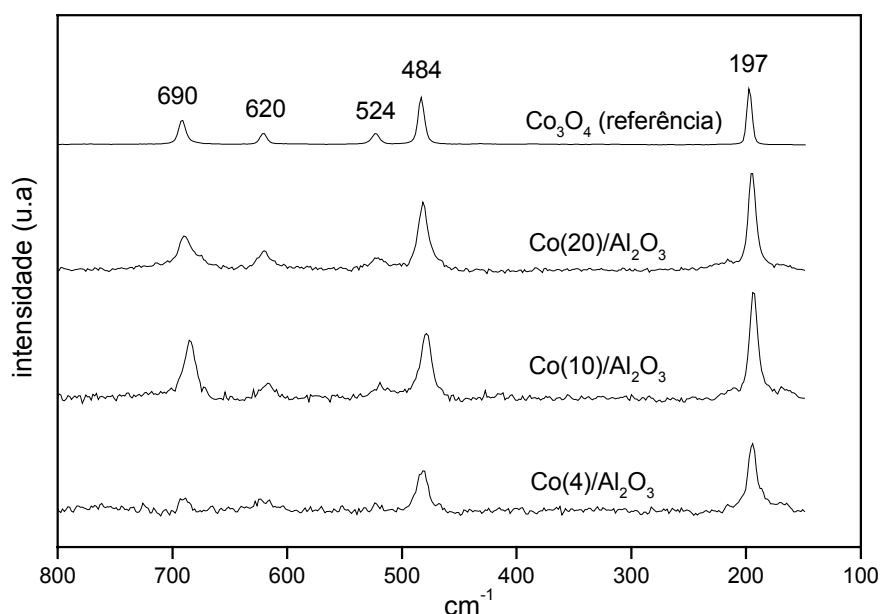


Figura 5. Espectros de Raman de Co_3O_4 (referência) e catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados das análises espectroscópicas na região de infravermelho (FTIR) das amostras dos catalisadores de cobalto suportados em alumina. Nota-se uma banda intensa na região de 3425 cm^{-1} , atribuída a estiramentos vibracionais de grupamentos O—H da superfície da alumina (Ji et al., 2000)²⁰.

O grupamento OH possui um momento dipolar alto, devido ao estiramento axial, sendo então esta técnica eficiente para determinar sua presença. No entanto, as amostras foram tratadas em estufa a vácuo com o objetivo de remoção de moléculas de água da superfície da alumina que pudesse dificultar a interpretação dos resultados. Com isso, os estiramentos O—H presentes foram atribuídos a grupamentos OH da estrutura de alumina (Ji et al., 2000)²⁰.

Observa-se também que o aumento na concentração de cobalto no catalisador acarreta um decréscimo de intensidade da banda relacionada ao estiramento O—H da superfície da alumina. Isso pode ser explicado devido ao cobalto se ligar ao oxigênio da hidroxila, Figura 7, diminuindo o número de estiramentos O—H. As bandas na região de 663 e 568 cm^{-1} confirmam a presença de estiramentos vibracionais Metal—Oxigênio, atribuídos à estrutura Co_3O_4 , onde se observa, também, que os catalisadores com maiores teores de cobalto apresentaram melhores definições destas bandas. Estes resultados concordam com os observado na literatura (Ji et al., 2000)²⁰.

A banda referente ao estiramento da molécula de água pode ser observada em todas as amostras na região de 1630 cm^{-1} , tendo maior intensidade no espectro da alumina.

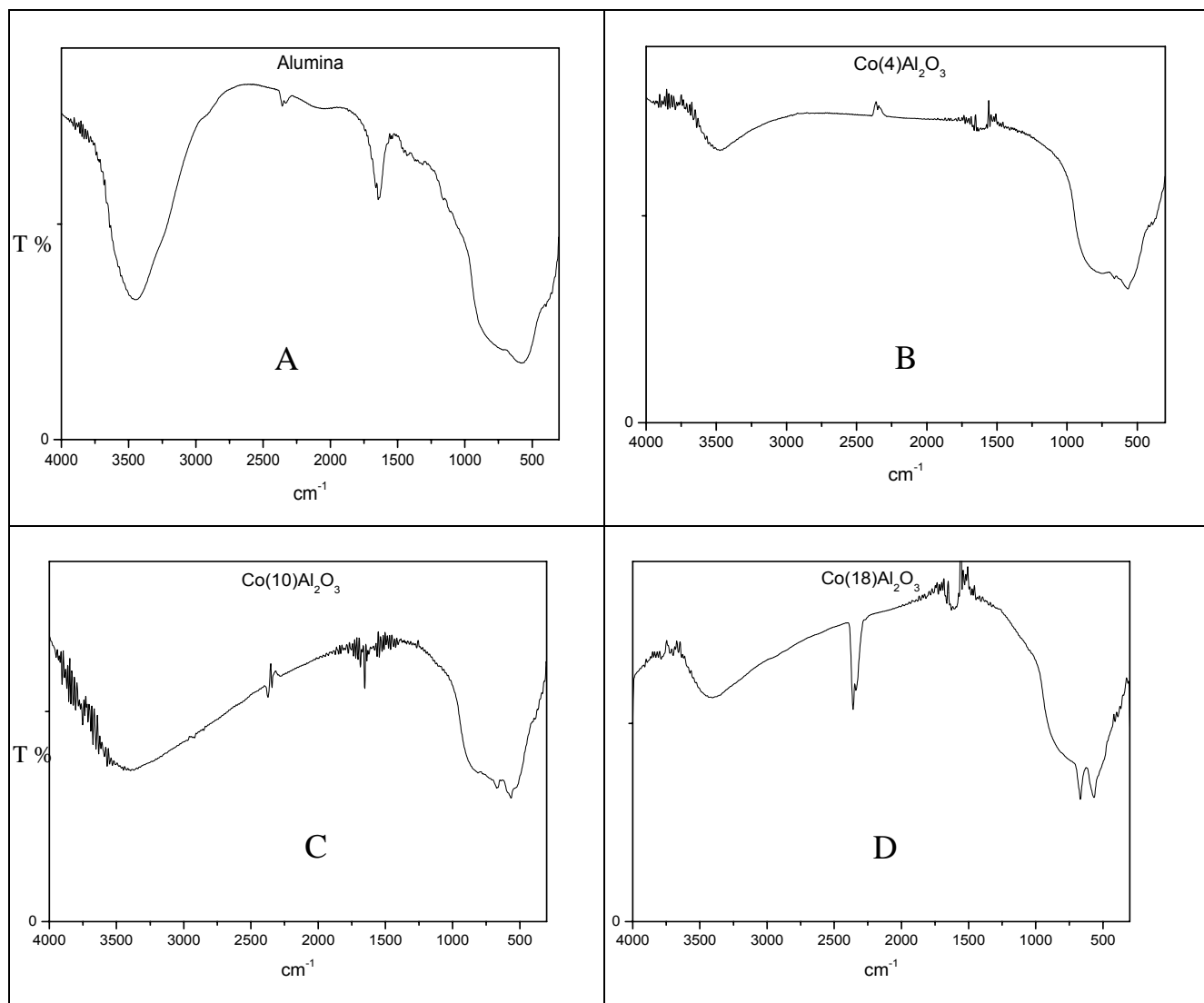


Figura 6. Espectros de infravermelho da alumina (A) e dos catalisadores Co(4)Al₂O₃ (B); Co(10)Al₂O₃ (C); Co(20)Al₂O₃ (D).

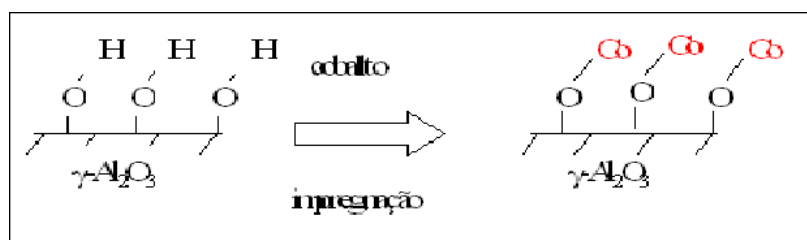
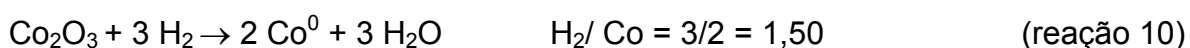
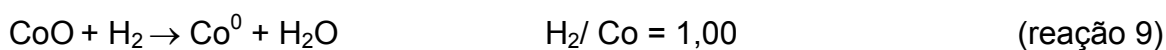
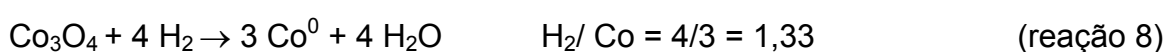


Figura 7. Ilustração da formação da ligação oxigênio/cobalto identificada por infravermelho.

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores, apresentados na Figura 8, mostram que o tratamento térmico usado foi capaz de decompor todo o nitrato proveniente do sal precursor, pois não se observa a existência de picos em temperaturas menores que 300°C (Ji et al., 2000)²⁰. Neste gráfico, pode-se verificar, para os catalisadores Co (10)/Al₂O₃ e Co (20)/Al₂O₃, a existência de três fases redutíveis, sendo a primeira iniciada em 450°C referente à redução dos cristalitos Co₃O₄, a segunda fase tem início em 500°C referente à redução de espécies Co⁺³ e outra à 620°C, referente à redução de espécies Co⁺², ambas interagidas com a alumina. Segundo Arnoldy et al., (1984)²¹ estas espécies podem ser Co₃AlO₆ (Co₃O₄-AlO₂) e CoO-Al₂O₃, respectivamente.

Para o catalisador Co (4)/Al₂O₃, foi observada a presença de duas fases redutíveis, uma com início em 500°C referente à redução de espécies Co⁺³ e outra à 620°C, referente à redução de espécies Co⁺², ambas interagidas com a alumina. Assim, verifica-se que o baixo teor de cobalto não leva à formação dos cristalitos Co₃O₄ dispersos sobre o suporte. Verifica-se que o aumento no teor de cobalto leva a um maior consumo de hidrogênio no processo de redução. Obteve-se razão molar H₂/Co entre 1,25 e 1,44 para os catalisadores Co/Al₂O₃. Estes resultados confirmam, juntamente com DRX e Raman, a presença da fase Co₃O₄ que é uma mistura de óxidos de cobalto, CoO e Co₂O₃ e, que teoricamente apresenta relação H₂/Co entre 1,0 e 1,5. As reações de redução estão mostradas abaixo.



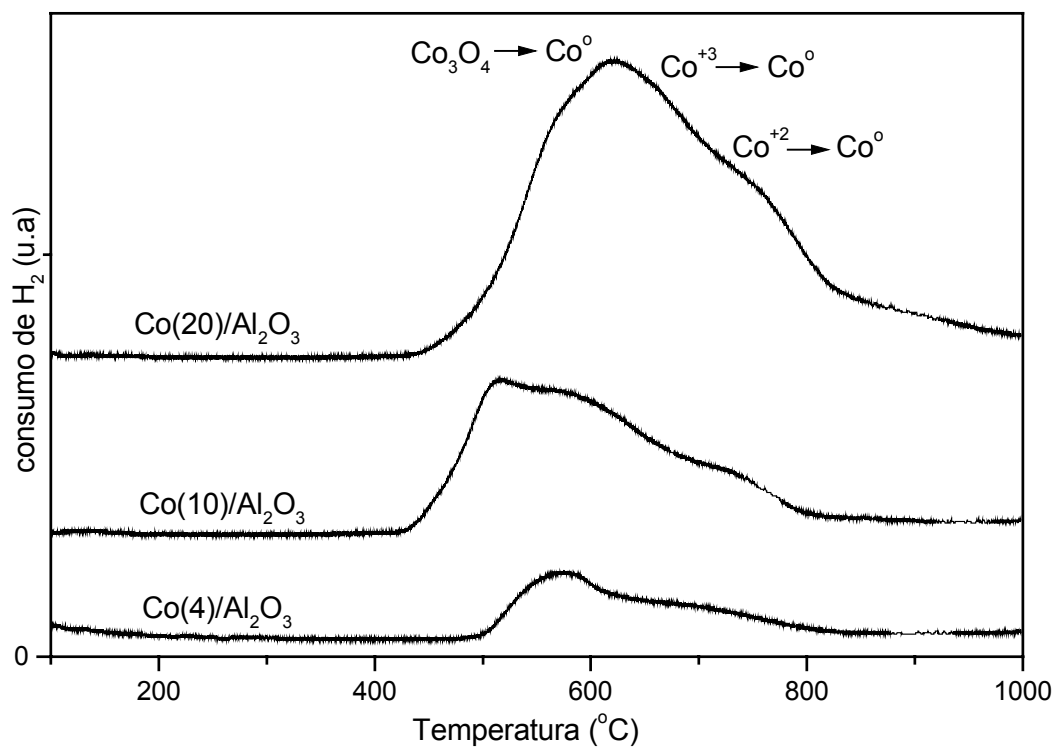


Figura 8. Perfis de RTP dos catalisadores Co/Al₂O₃ .

7.2 Experimentos Reacionais

7.2.1 Reforma a Vapor de Etanol

Nas reações de reforma a vapor do etanol, foram avaliadas as conversões em produtos, em função da composição química dos catalisadores e da temperatura reacional. Nas Figuras 9 a 13 estão ilustrados os resultados de ensaios sobre os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 para a reação de reforma a vapor do etanol a 400°C utilizando 150 mg de catalisador.

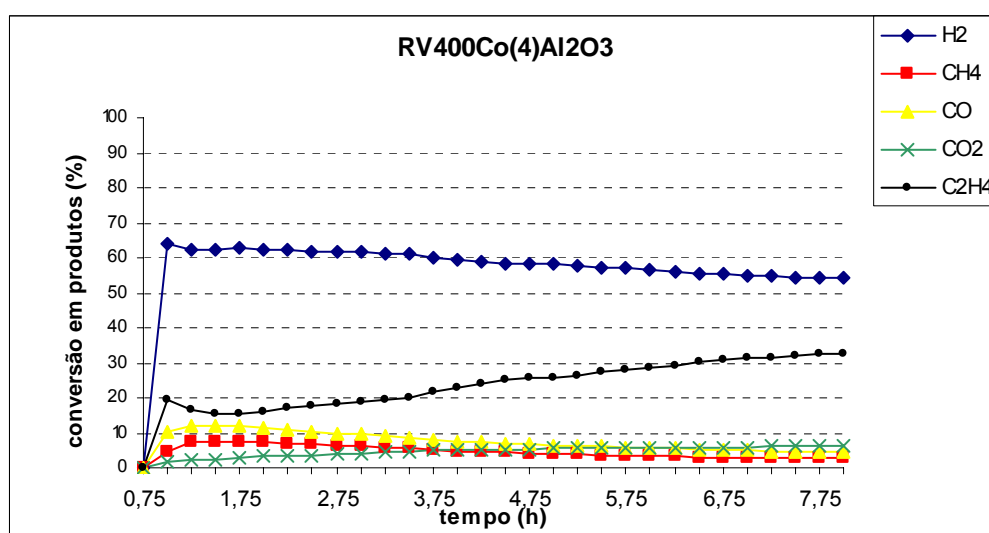
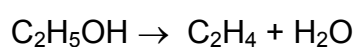


Figura 9. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400°C utilizando o catalisador $\text{Co}(4)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Na Figura 9, pode-se observar que nas primeiras 3,0 horas reacionais o catalisador $\text{Co}(4)/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou conversão média de 60 % em hidrogênio, 18 % em eteno, 10 % em monóxido de carbono e 8 % de metano. A partir deste tempo, o catalisador iniciou seu processo de desativação, ilustrado pela queda de conversão em hidrogênio. Neste período se observa aumento na conversão em eteno, produto da reação de desidratação do etanol sobre sítios ácidos da superfície da alumina

(reação 11). Com a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, na taxa de 10,1 mg/h, os sítios metálicos foram tornando-se indisponíveis, o que não aconteceu com a superfície ácida da alumina e o etanol iniciou o processo de desidratação, formando eteno e diminuindo a conversão nos produtos da reação de reforma a vapor do etanol. A conversão do etanol nesta reação foi de 47,42 % no período de 8,0 horas.



(reação 11)

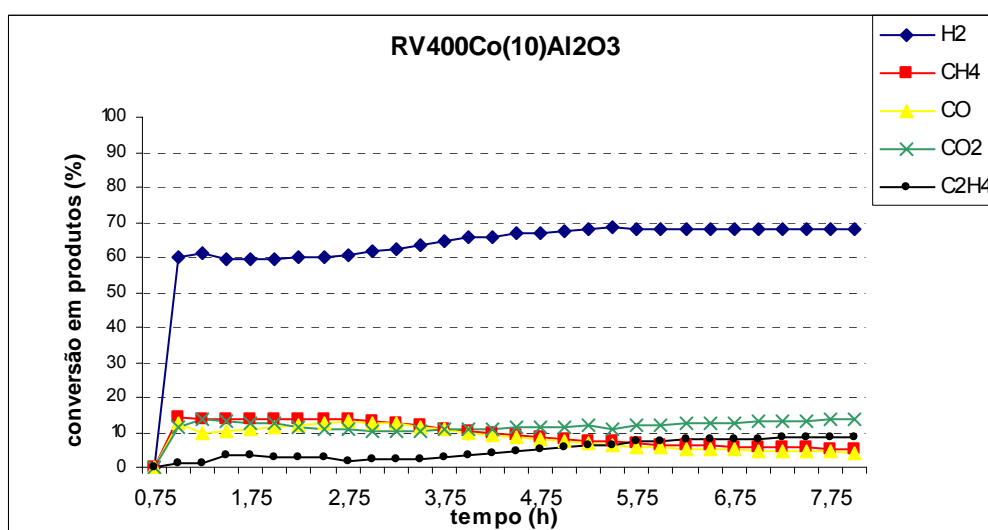


Figura 10. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador $\text{Co}(10)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

De acordo com a Figura 10, pode-se verificar que o catalisador $\text{Co}(10)/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou excelente estabilidade após as 3,0 horas iniciais do ensaio catalítico, com conversão de 69,0% para hidrogênio, 14,0% para dióxido de carbono, 5,0% de monóxido de carbono, 5,0-12,0% de metano e 10,0% para eteno. Verifica-se ainda, que após 4,0 horas reacionais, mesmo com satisfatória estabilidade, o catalisador

começou a apresentar um pequeno aumento na conversão em eteno, embora bem menor do que o obtido com o catalisador $\text{Co(4)/Al}_2\text{O}_3$, porém com uma taxa de deposição de carbono de 10,6 mg/h. A conversão do etanol foi de 100,0% no período de 8,0 horas de reação.

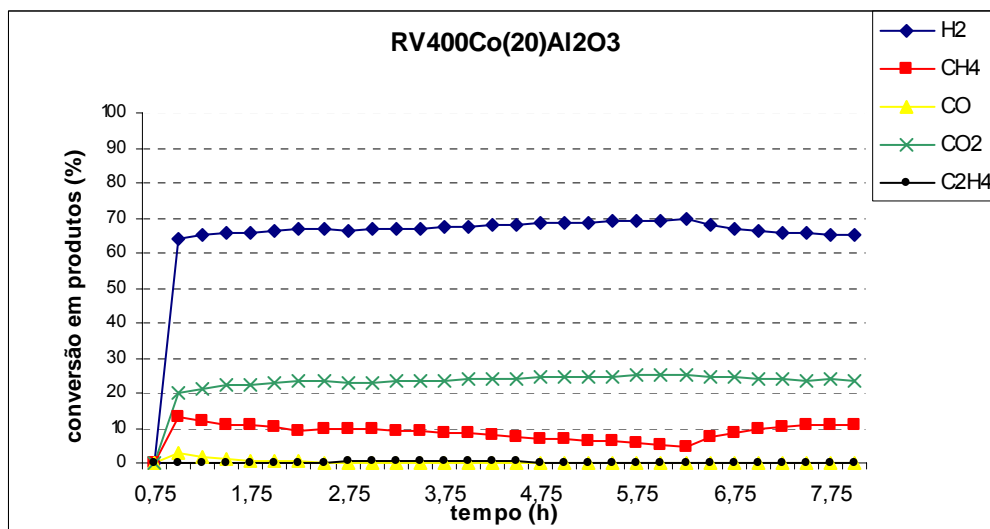


Figura 11. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador $\text{Co(20)/Al}_2\text{O}_3$, $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Pela análise do comportamento reacional, apresentado na Figura 11, verifica-se que o catalisador $\text{Co(20)/Al}_2\text{O}_3$ apresentou excelente conversão em hidrogênio (68-70%), gás carbônico (23-25%) e metano (10%) durante as 6,5 horas iniciais de reação de reforma a vapor do etanol. Este catalisador promoveu a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água (reação 3), mostrada pela maior produção de H_2 e CO_2 , com apenas traços de CO. Após a 6,5 horas de reação, ocorreu um aumento na formação de metano com um decréscimo na formação de hidrogênio, evidenciando que pode ser devido à formação de carbono no processo. Este catalisador apresentou a maior taxa de deposição de

carbono, 12,0 mg/h, entre os demais catalisadores suportados em alumina, porém a reação de reforma a vapor de etanol se desenvolveu normalmente, no período de 8,0 horas, nestas condições reacionais, apresentando conversão de 100 % de etanol.

Em particular, este catalisador apresentou conversão em monóxido de carbono abaixo de 0,1% (1000 ppm), considerada muito boa, para o posterior acoplamento com a célula a combustível. Neste ensaio pode-se também verificar que a superfície do suporte com maior concentração de sítios metálicos de cobalto, favorece primordialmente, a reação de reforma a vapor de etanol e os produtos formados são exclusivamente da reação de reforma (hidrogênio, gás carbônico e metano), evidenciado pela presença apenas de traços de eteno e monóxido de carbono na composição dos seus produtos gasosos.

Na reação sobre o catalisador de cobalto suportado em sílica, conforme Figura 12, foi verificada estabilidade e atividade. A conversão em hidrogênio de 69,0%, foi semelhante à obtida com os catalisadores $\text{Co}(10)/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}(20)/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém a conversão em dióxido de carbono (<10%) foi menor e a conversão em monóxido de carbono (>10%) acabou sendo maior. Ainda, em relação à composição gasosa do efluente desta reação, pode-se verificar a não seletividade deste catalisador para a formação de eteno.

Este catalisador apresentou taxa de deposição de carbono 10,2 mg/h, um pouco mais favorável do que com o catalisador $\text{Co}(10)/\text{Al}_2\text{O}_3$. A conversão do etanol foi de 98,1 % no período de 8,0 horas reacionais.

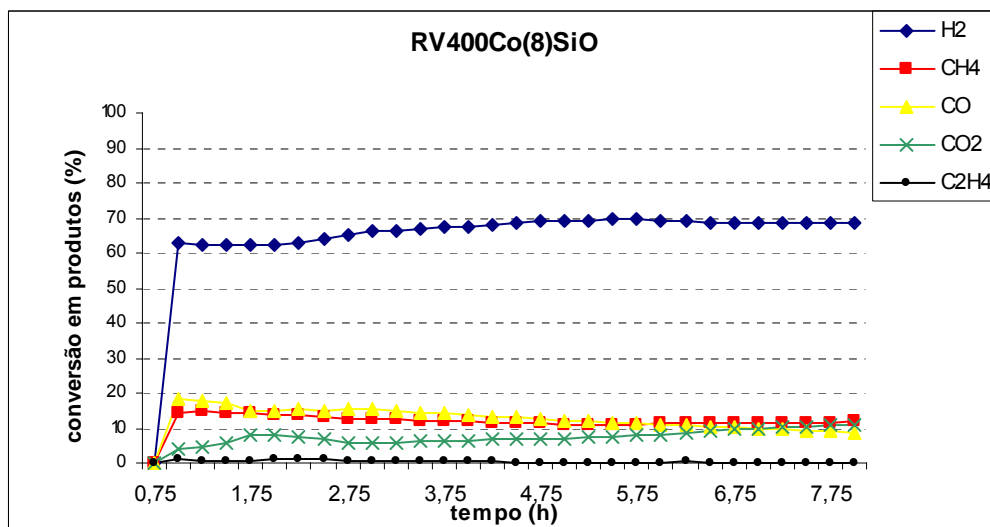


Figura 12. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(8)/SiO₂, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

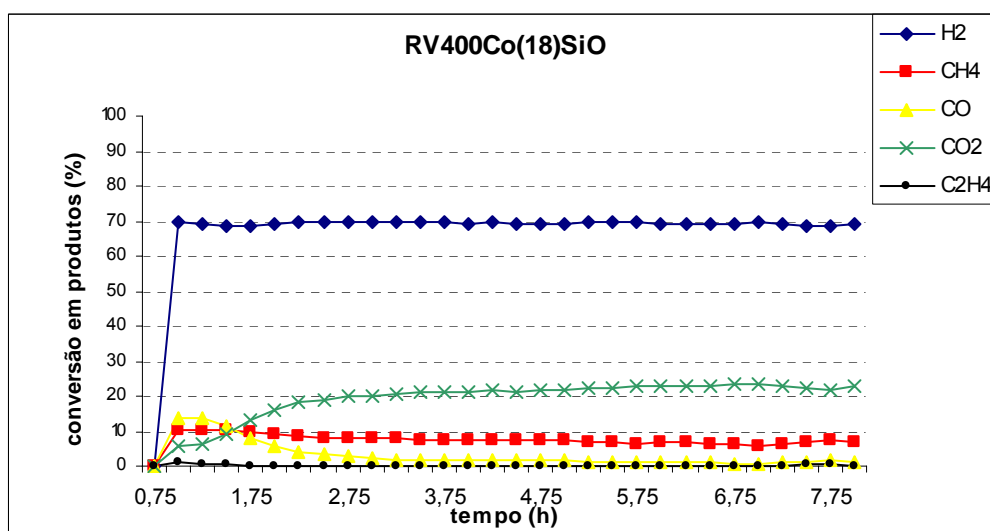


Figura 13. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando o catalisador Co(18)/SiO₂, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Pela análise da Figura 13, pode-se observar elevado grau de estabilidade do catalisador Co(18)/SiO₂, no período de 8,0 horas, frente a reação de reforma a vapor de etanol. Na composição dos produtos gasosos se destacam as altas conversões em hidrogênio (70,0%) e dióxido de carbono (>20,0%), baixa conversão em

monóxido de carbono (<2,0%) e traços de eteno. A desprezível seletividade em formação de eteno é justificada pela ausência de sítios ácidos no suporte sílica. Também, sobre este catalisador pode-se observar menor seletividade para metano, (~8,0%) em relação ao catalisador Co(20)/Al₂O₃ (10,0%). Este catalisador apresentou taxa de deposição de carbono 11,8 mg/h e a conversão do etanol foi de 100,0 % no período de 8,0 horas reacionais.

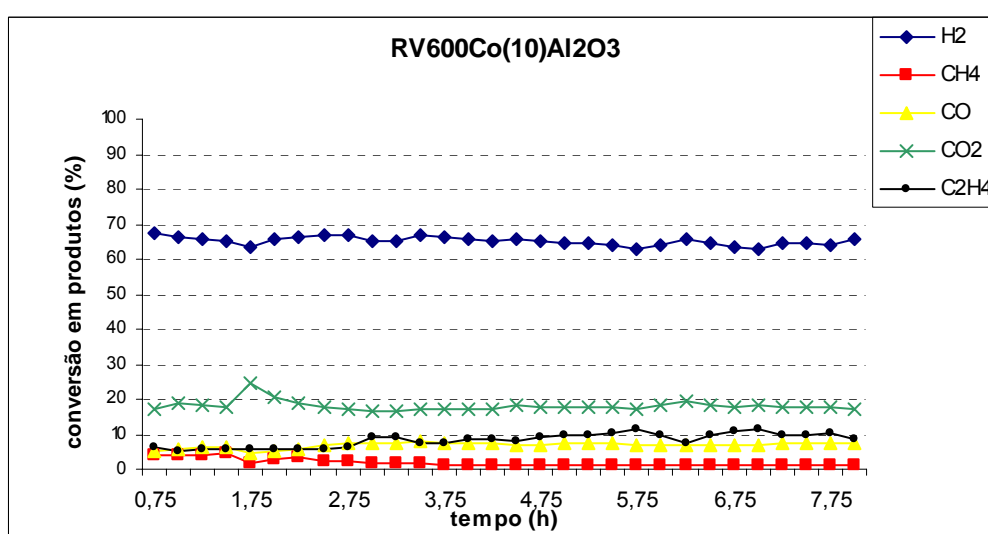


Figura 14. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(10)/Al₂O₃, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Através da Figura 14, pode-se verificar que o catalisador Co(10)/Al₂O₃ apresentou estabilidade e atividade para a reação de reforma a vapor de etanol a 600°C. A conversão em produtos gasosos ficou entre 65,0 e 70,0% em hidrogênio, 20,0% em dióxido de carbono, 5,0 e 9,0% de monóxido de carbono e traços de metano. Também, o mesmo apresentou conversão em eteno de 5,0-10,0%, evidenciando ainda a competição da reação de desidratação do etanol em sítios ácidos da alumina e reforma do etanol Este catalisador apresentou taxa de

deposição de carbono 8,2 mg/h, mais favorável que o mesmo catalisador sob reação de reforma a 400⁰C. Esta reação apresentou conversão do etanol de 100%.

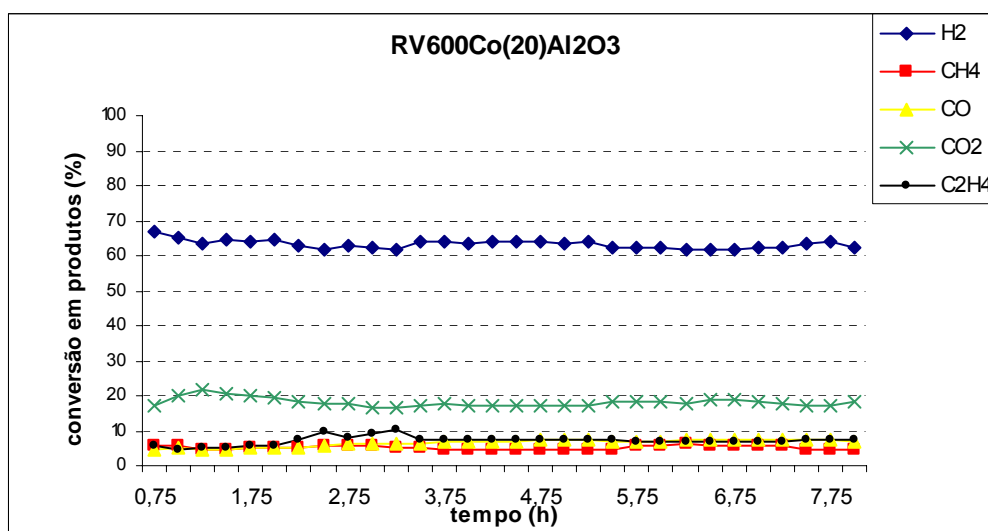


Figura 15. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600⁰C utilizando o catalisador Co(20)/Al₂O₃, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

O catalisador Co(20)/Al₂O₃ apresentou excelente estabilidade e atividade para a reação, conforme mostra a Figura 15. A conversão em produtos gasosos foi de 60,0-65,0% para hidrogênio, aproximadamente 19,0% para dióxido de carbono, 5,0% para monóxido de carbono e de 5,0-8,0% para metano. Este catalisador apresentou conversão em eteno entre 5,0 e 8,0% evidenciando que o aumento da temperatura reacional favorece a reação de desidratação do etanol em sítios ácidos da alumina, pois o mesmo catalisador na mesma reação a temperatura menor, apresentou apenas traços de eteno entre os produtos gasosos.

A reação apresentou taxa de deposição de carbono de 6,1 mg/h, mais favorável que o mesmo catalisador sob reação de reforma a 400⁰C. A conversão do etanol foi de 100,0% no período de 8,0 horas reacionais.

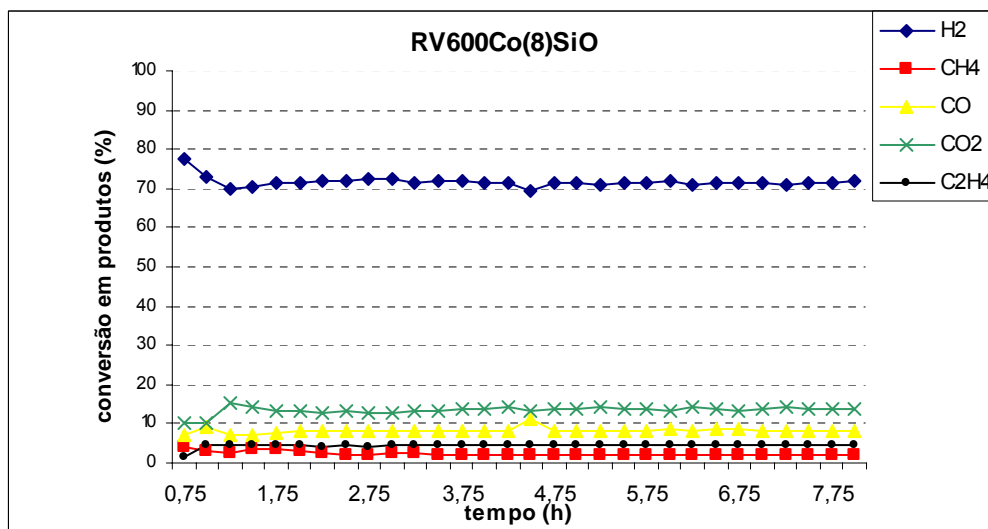


Figura 16. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(8)/SiO₂, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Através dos resultados reacionais para o catalisador Co(8)/SiO, Figura 16, pode-se verificar que, nestas condições, o catalisador apresentou elevado grau de atividade e estabilidade. A composição dos produtos gasosos apresentou conversão superior a 70,0% em hidrogênio, 15,0% de dióxido de carbono, 8,5% de monóxido de carbono, 2,5% de metano e 4,0% de eteno. A formação de eteno se dá devido à desidratação do etanol em elevada temperatura (600°C), evidenciando que o aumento da temperatura reacional favorece a reação de desidratação do etanol, mesmo na ausência de sítios ácidos do suporte.

Este catalisador apresentou taxa de deposição de carbono de 10,7 mg/h, semelhante ao mesmo catalisador sob reação de reforma a 400°C. A conversão do etanol foi de 100,0 % no período de 8,0 horas reacionais.

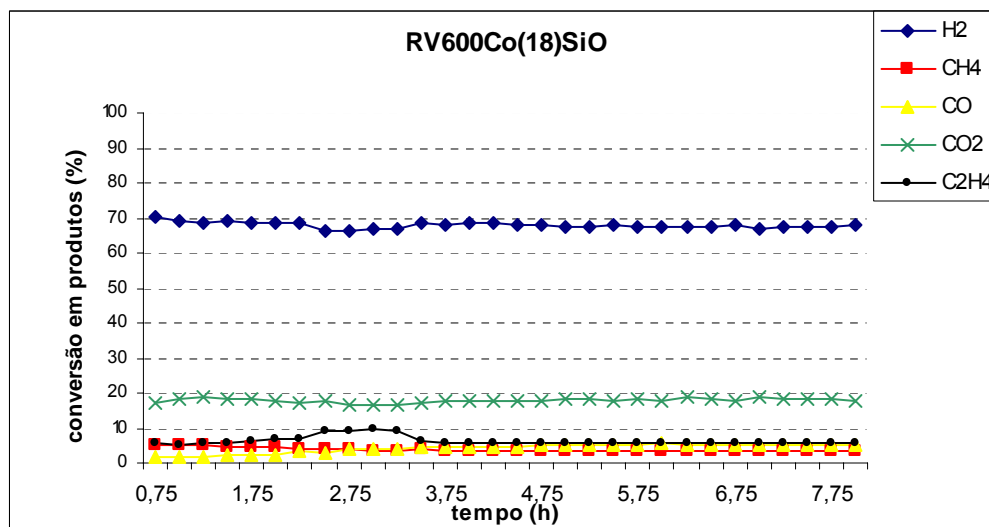


Figura 17. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 600 °C utilizando o catalisador Co(18)/SiO₂, W/F = 0,18 gcm⁻³s.

Na Figura 17 está ilustrado o resultado do ensaio catalítico com Co(18)/SiO₂ para a reação de reforma a vapor a 600°C. Pode-se verificar que este catalisador também se mostrou estável e ativo, tendo-se obtido conversão de 69,0% em hidrogênio, 19,5% em dióxido de carbono, 2,7% em monóxido de carbono, 2,5% em metano e 6,0% em eteno, evidenciando mais uma vez o efeito da temperatura sobre a reação de desidratação do etanol. Este catalisador apresentou taxa de deposição de carbono de 11,8 mg/h, semelhante ao mesmo catalisador sob reação de reforma a 400°C. Esta reação apresentou conversão do etanol de 100%.

Com os resultados apresentados acima, pode-se verificar tendências de comportamento reacionais em função de parâmetros como: concentração metálica do cobalto no catalisador e variação da temperatura reacional.

7.2.1.1 Análise dos Produtos Líquidos

A análise do efluente líquido, após cada ensaio reacional, com volumes de aproximadamente 1,5% do total alimentado, evidenciou traços de acetaldeído, além do etanol não reagido. Isso está de acordo com os resultados apresentados por Cavallaro et al., (2003)¹⁶, que propõe um mecanismo reacional para a reforma a vapor de etanol via formação de acetaldeído.

7.2.1.2 Variação da concentração metálica

Avaliando a variação na concentração metálica pode-se verificar que os catalisadores de cobalto/alumina e cobalto/sílica foram mais seletivos para hidrogênio e dióxido de carbono com o aumento do teor de cobalto. Outra observação foi que o aumento de concentração metálica em todos os catalisadores ocasionou queda na conversão em monóxido de carbono.

Isso ocorre devido ao cobalto reduzido apresentar atividade tanto para a reação de reforma, como também para a reação de conversão de monóxido em dióxido de carbono, através da reação deslocamento gás-água. Esta observação foi demonstrada quando se alimentou em um leito catalítico de cobalto/alumina a mistura gasosa hidrogênio/monóxido de carbono (1000 ppm) a 400⁰C na presença e ausência de vapor de água, Figura 18. O resultado da reação na ausência de água mostrou alta seletividade para a formação de metano e traços de dióxido de carbono, ou seja, ocorreu reação de metanação nesta condição reacional. Entretanto, com a presença de vapor de água no sistema uma inversão repentina se

observa, aumentando a seletividade para os produtos da reação de deslocamento gás-água com apenas traços de produtos da reação de metanação.

Então, se confirmou que na presença de vapor de água, os catalisadores cobalto/alumina apresentam atividade para a conversão de monóxido de carbono (CO) em dióxido de carbono (CO₂), através da reação de deslocamento gás-água, juntamente com a reação de reforma, justificando a baixa concentração em monóxido de carbono (800 ppm) entre os produtos gasosos para o catalisador Co(20)/Al₂O₃.

Estudo similar realizado sobre o catalisador cobalto/silica, Co(18)/SiO₂, demonstrou o mesmo comportamento reacional, porém com menor nível de conversão do monóxido de carbono, Figura 19.

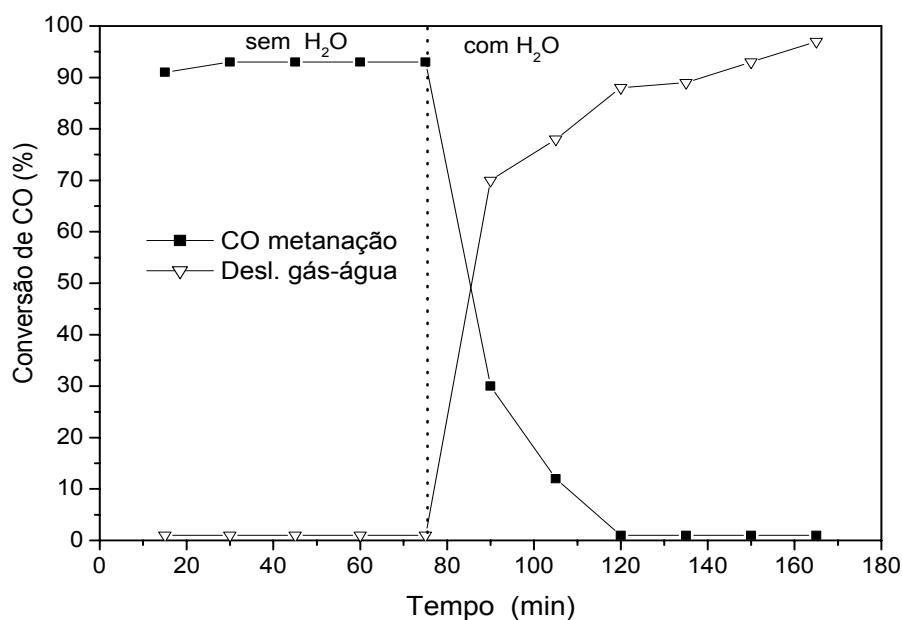


Figura 18. Resultados catalíticos da reação de H₂ e CO (1000 ppm) a 400°C na presença e ausência de vapor de água sob o catalisador Co(20)/Al₂O₃.

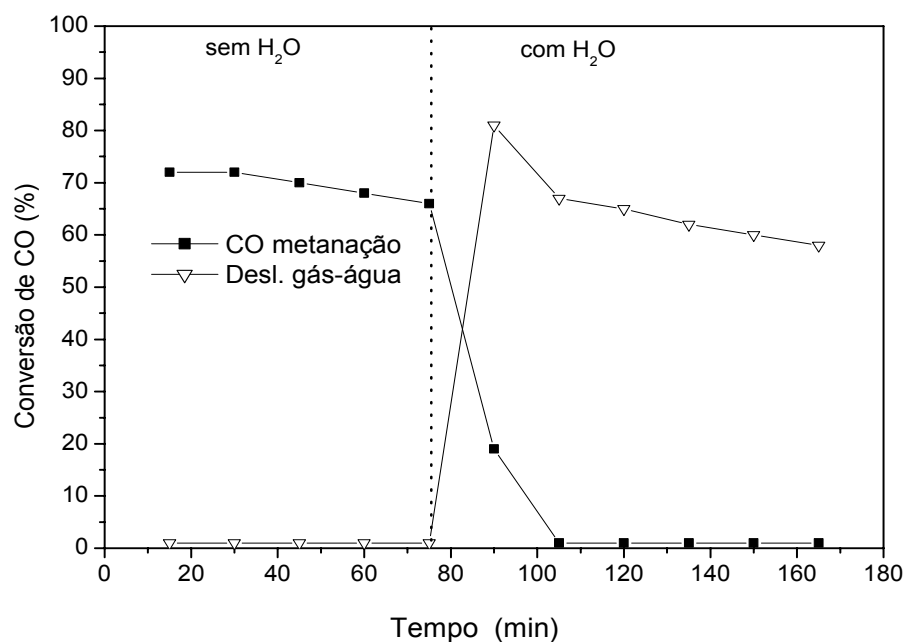


Figura 19. Resultados catalíticos da reação de H₂ e CO (1000 ppm) a 400^oC na presença e ausência de vapor de água sob o catalisador Co(18)/SiO₂.

Continuando as observações reacionais, verificou-se que o aumento na concentração metálica causou acréscimo na deposição de carbono, que obstrui os sítios ativos catalíticos, devido ao impedimento estérico. Porém, a maior disponibilidade de sítios ativos, em catalisadores com maior concentração metálica, compensou esta deposição mantendo a atividade dos catalisadores estável durante as reações. O único catalisador que mostrou queda na conversão em produtos com o tempo foi o Co(4)/Al₂O₃.

Entre os catalisadores cobalto/alumina se observa que o aumento de concentração metálica desfavoreceu a atividade para a reação de desidratação do etanol, devido ao maior recobrimento superficial dos sítios ácidos do suporte. Esta reação é prejudicial à conversão em hidrogênio, pois para cada mol de gás eteno formado, dois mols de hidrogênio não são produzidos.

7.2.1.3 Variação da massa do catalisador

O efeito da variação da massa do catalisador $\text{Co(20)Al}_2\text{O}_3$ no leito catalítico (100 e 250 mg) foi estudado e as distribuições dos produtos gasosos das reações de reforma a vapor de etanol a $400\text{ }^\circ\text{C}$ estão mostradas nas Figuras 20 e 21.

Os resultados obtidos indicaram que em 100 mg de catalisador, Figura 20, a conversão em monóxido de carbono é de aproximadamente 5-10 % e conversão do etanol de 84,3 %, enquanto para 250 mg, Figura 21, apenas traços de monóxido de carbono (800 ppm) são observados na composição dos produtos gasosos, tendo 100,0% de conversão do etanol. Este resultado se mostrou bastante similar quando se utilizaram 150 mg de catalisador no leito reacional Figura 11, indicando que baixa massa de catalisador, mesmo em catalisadores de cobalto com maior concentração metálica, não apresentam sítios ativos suficientes para a reação de deslocamento gás-água e reforma do etanol.

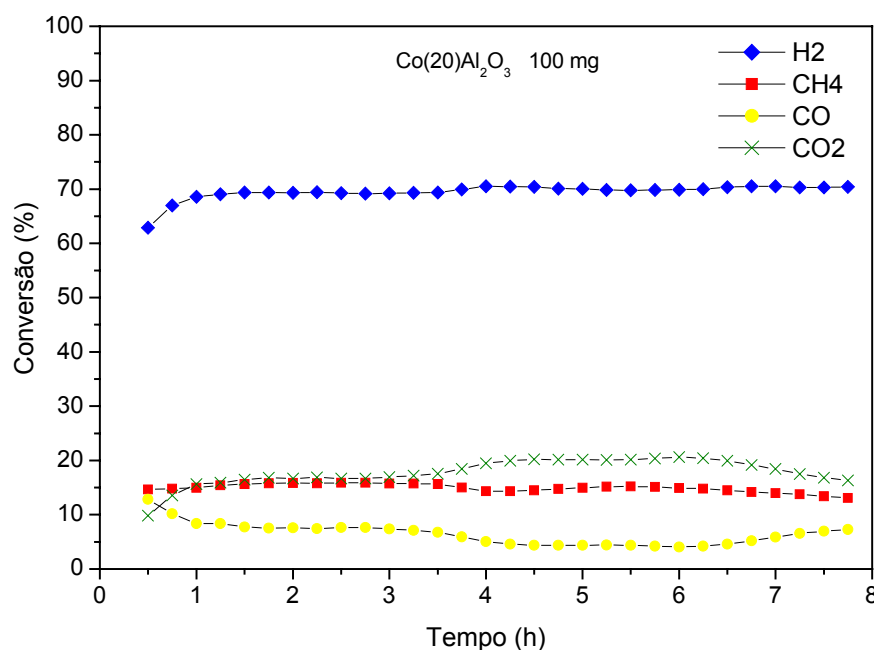


Figura 20. Distribuição dos produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a $400\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando 100 mg de catalisador (conversão de 84,3%).

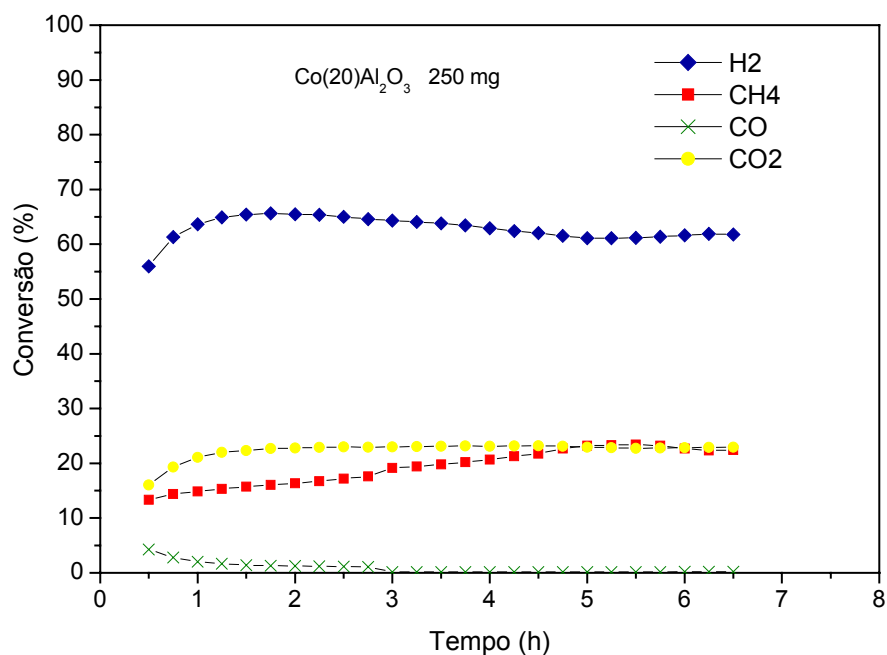


Figura 21. Distribuição dos produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C utilizando 250 mg de catalisador (conversão de 100,0 %).

7.2.1.4 Variação da Temperatura Reacional

A temperatura reacional é um parâmetro de grande importância em uma reação química, devido a esta variável influenciar consideravelmente na termodinâmica da mesma. Os resultados mostrados nas Tabelas 4 e 5 indicam que o aumento na temperatura de 400°C para 600°C teve influência na conversão dos produtos na reação de reforma a vapor de etanol.

Tabela 4. Conversão em produtos do catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$ com as temperaturas de 400°C e 600°C , após 3h de reação e $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Produtos	Conversão (%)	
	400 ($^\circ\text{C}$)	600 ($^\circ\text{C}$)
Hidrogênio	68	62
Dióxido de carbono	22	19
Monóxido de Carbono	0,8	5
Eteno	0	8
Metano	9	8,5

Tabela 5. Conversão em produtos do catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$ com as temperaturas de 400°C e 600°C , após 3h de reação e $W/F = 0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Produtos	Conversão (%)	
	400 ($^\circ\text{C}$)	600 ($^\circ\text{C}$)
Hidrogênio	69	69
Dióxido de carbono	21	19,5
Monóxido de Carbono	2	2,7
Eteno	0	6
Metano	8	2,5

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5, pode-se verificar que o aumento na temperatura reacional aumentou a conversão em eteno, ou seja, há um favorecimento da reação de desidratação do etanol. Também, se observou

uma queda na conversão em metano para o catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$ e, manutenção para o catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$.

Batista et al., (2003)²², mostraram em seu trabalho que em temperaturas abaixo de 530°C os catalisadores cobalto/sílica e cobalto/magnésio produzem metano, principalmente, via reação de metanação do monóxido de carbono, enquanto, catalisadores cobalto/alumina ocorrem via decomposição do etanol. Os autores ainda comentam que em temperatura acima de 530°C a reação de metanação do CO é desfavorecida termodinamicamente, devido ao ΔG da reação se tornar positivo, enquanto que a taxa de decomposição do etanol se mantém com o aumento da temperatura. Isso justifica os resultados aqui apresentados, onde se observa que o aumento da temperatura diminuiu a conversão em metano no catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$ e, praticamente, mantém constante no catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$.

7.3 Reforma Oxidativa do Etanol

Nas reações de reforma oxidativa do etanol, foram avaliadas a composição mássica do catalisador e a temperatura reacional. As reações foram realizadas nas mesmas condições descritas para a reforma a vapor, porém sob a alimentação contínua de atmosfera oxidante sob a razão molar $O_2/EtOH$ de 0,4, após 2,0 horas do início da reação. Nestas condições, esperava-se uma menor deposição de carbono sobre o catalisador e, também, uma queda na razão molar CO/CO_2 . Nas Figuras 22, 23, 24 e 25 estão ilustrados os resultados dos ensaios catalíticos de reação de reforma oxidativa a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando 150 mg de catalisador.

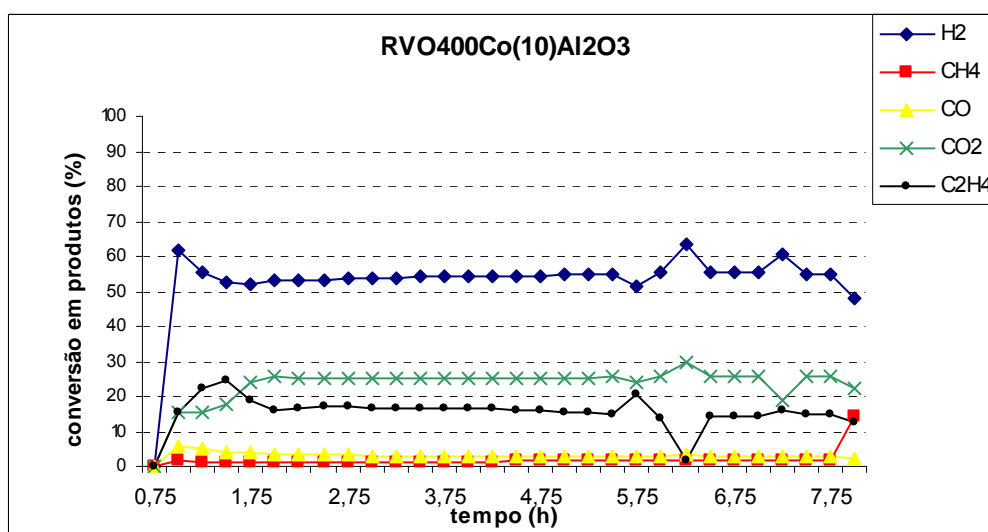


Figura 22. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando o catalisador $Co(10)Al_2O_3$, $W/F=0,18\text{gcm}^{-3}\text{s}$.

Através dos resultados apresentados na Figura 22, se verifica que o catalisador apresentou atividade catalítica frente à reação de reforma oxidativa do etanol a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ tendo, aproximadamente, 54% de conversão em hidrogênio, 28,8 % em dióxido de carbono, 15,7 % em eteno, 1,0 % em monóxido de carbono e apenas traços de metano. Este catalisador apresentou taxa de deposição de carbono de 5,3

mg/h. As conversões do etanol e oxigênio foram de 100,0 % no período de 8,0 horas reacionais.

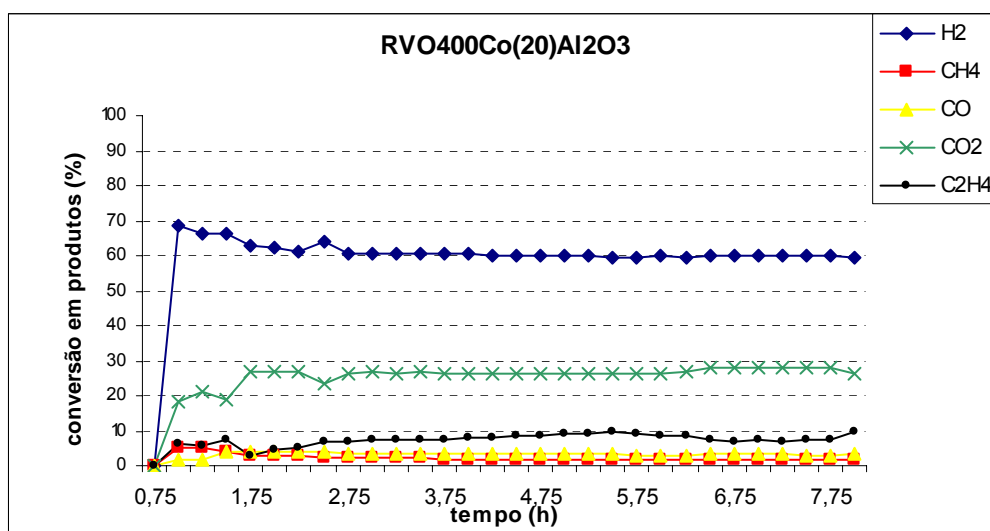


Figura 23. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400^oC utilizando o catalisador Co(20)Al₂O₃, W/F=0,18gcm⁻³s.

De acordo com os resultados catalíticos apresentados na Figura 23 pode-se verificar a estabilidade do catalisador durante as 8,0 horas reacionais, tendo 60 % de conversão em hidrogênio, 28,5 % em dióxido de carbono, 8,2 % em eteno, 1,8 % em monóxido de carbono e 1,6 % em metano. Esta reação apresentou taxa de deposição de carbono de 7,2 mg/h. As conversões do etanol e oxigênio foram de 100,0 % no período de 8,0 horas reacionais.

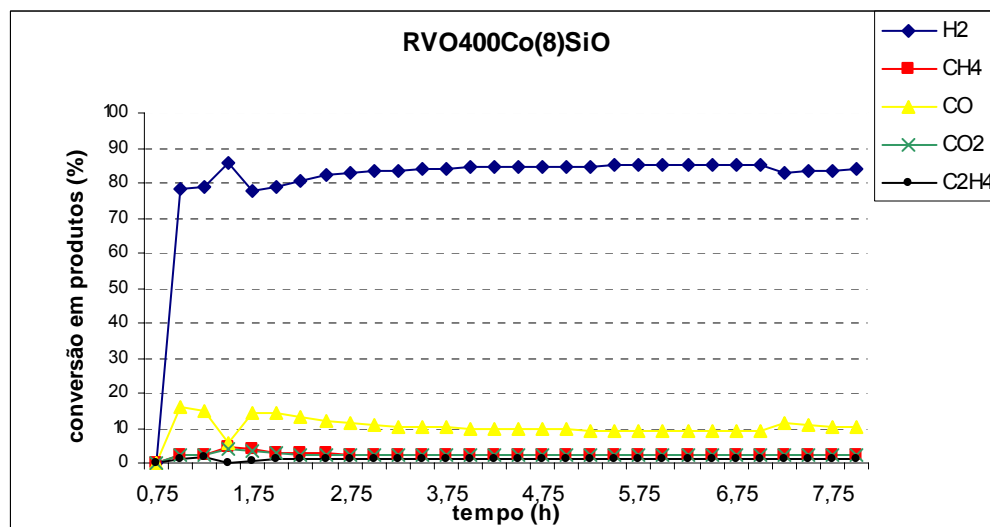


Figura 24. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400°C utilizando o catalisador $\text{Co}(8)\text{SiO}_2$, $W/F=0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Os resultados apresentados na Figura 24 mostram que o catalisador $\text{Co}(8)\text{SiO}_2$ apresentou elevada seletividade para a formação de hidrogênio, nestas condições reacionais, apresentando conversão de, aproximadamente, 83 % em hidrogênio, 2,7% em metano, 1,3% em eteno, 2,3% em dióxido de carbono e 10 % em monóxido de carbono. Esta reação apresentou uma taxa de deposição de carbono de 9,0 mg/h, tendo 100,0% de conversão do etanol e oxigênio.

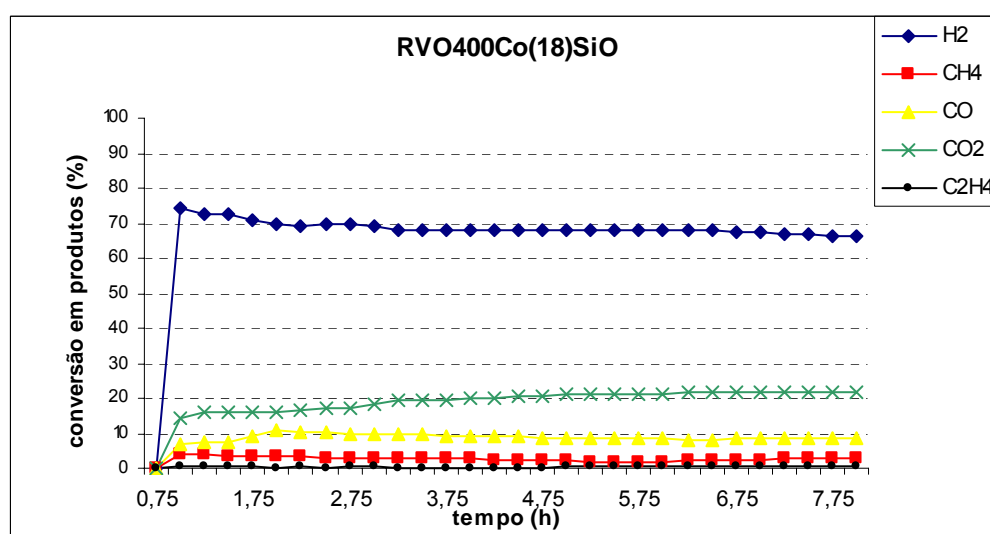


Figura 25. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 400°C utilizando o catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$, $W/F=0,18 \text{ gcm}^{-3}\text{s}$.

Verifica-se que o catalisador Co(18)SiO_2 , Figura 25, também apresentou seletividade para produtos de reforma, ou seja, 68% em hidrogênio, 20% em dióxido de carbono, 8,0% em monóxido, 2,0 a 3,0% em metano e traços de eteno. Observa-se que após 7,0h reacionais um decréscimo em hidrogênio ocorre devido ao aumento na conversão em metano. Esta reação apresentou taxa de deposição de carbono de 10,3 mg/h, tendo 100,0% de conversão do etanol e oxigênio.

Nas Figuras 26, 27, 28 e 29 estão ilustrados os resultados dos ensaios catalíticos de reação de reforma oxidativa a 600°C utilizando 150 mg de catalisador.

O ensaio catalítico da Figura 26 mostra que o catalisador $\text{Co(10)Al}_2\text{O}_3$ apresentou elevada estabilidade e conversão nos produtos de reforma da ordem de, aproximadamente, 64% para hidrogênio, 21% para dióxido de carbono, 5% para monóxido de carbono, 4% para metano e traços de eteno. Nesta reação, a taxa de deposição de carbono foi 4,7 mg/h, tendo 100,0% de conversão do etanol e oxigênio.

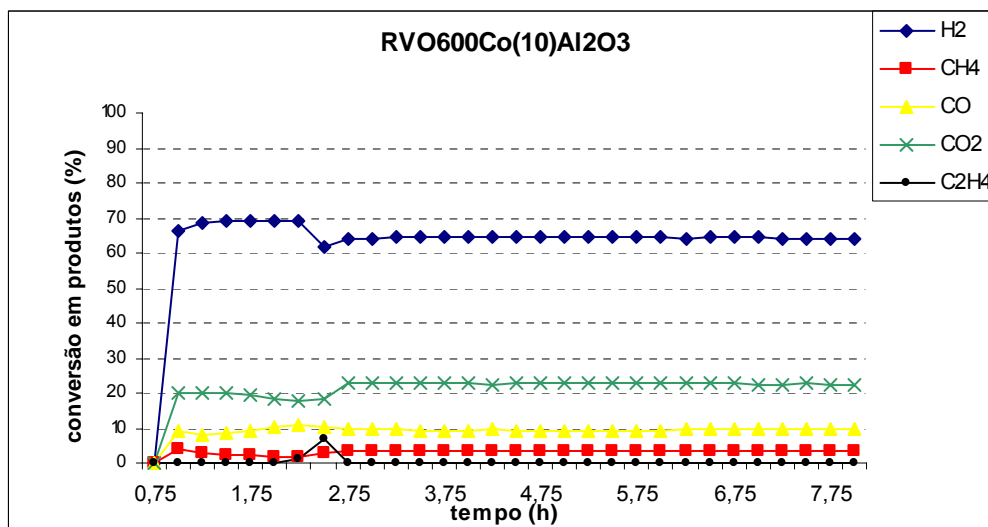


Figura 26. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600°C utilizando o catalisador $\text{Co}(10)\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F=0,18\text{gcm}^{-3}\text{s}$.

Através dos resultados da Figura 27, se verifica que o catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou conversão de 63,5% para hidrogênio, 24,2% para dióxido de carbono, 8% para monóxido de carbono e 4% para metano. No final da reação, analisou-se a deposição de carbono, sendo de 2,7 mg/h e tendo 100,0% de conversão do etanol e oxigênio.

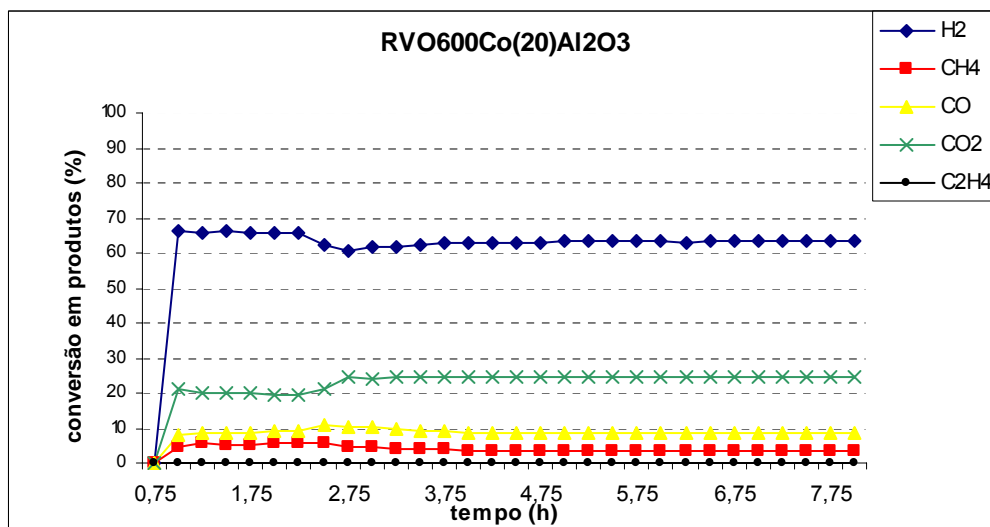


Figura 27. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600°C utilizando o catalisador $\text{Co}(20)\text{Al}_2\text{O}_3$, $W/F=0,18\text{gcm}^{-3}\text{s}$.

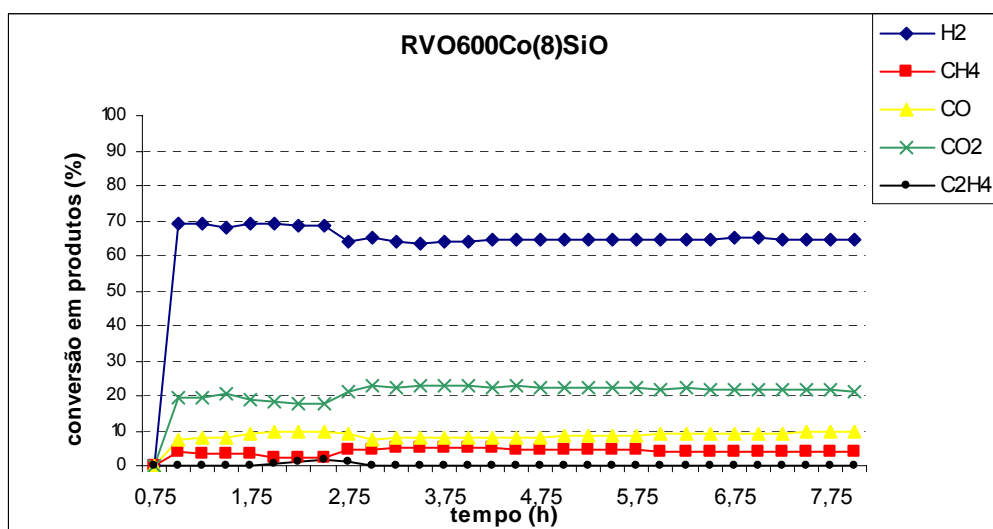


Figura 28. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600°C utilizando o catalisador $\text{Co}(8)\text{SiO}_2$, $W/F=0,18\text{gcm}^{-3}\text{s}$.

No ensaio catalítico da Figura 28, com o catalisador $\text{Co}(8)\text{SiO}_2$, se observa elevada estabilidade e conversão nos produtos de reforma de, aproximadamente, 64% em hidrogênio, 21% em dióxido de carbono, 9% em monóxido de carbono, 4% em metano. Nesta reação, a taxa de deposição de carbono sobre o catalisador foi de 6,8 mg/h, tendo 100,0% de conversão do etanol e oxigênio.

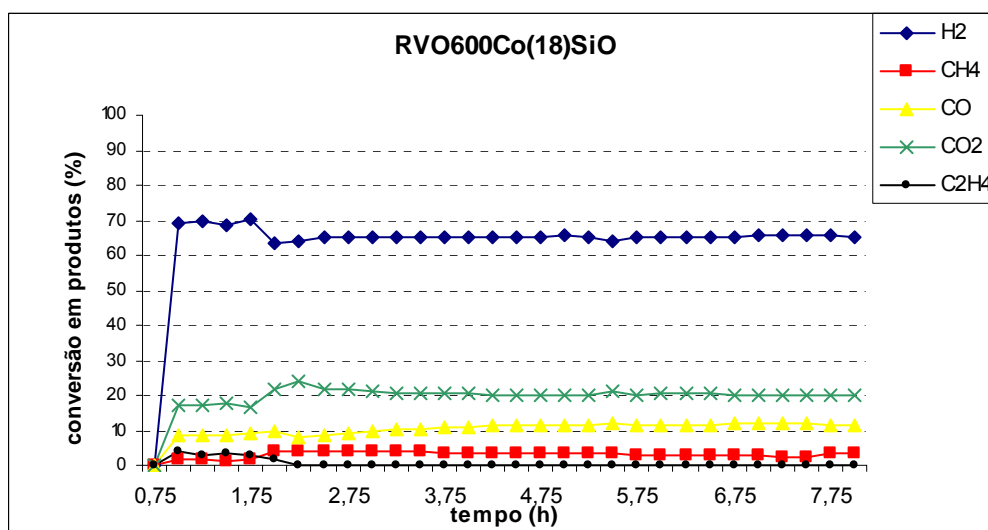


Figura 29. Conversão em produtos gasosos da reação de reforma oxidativa do etanol a 600°C utilizando o catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$, $W/F=0,18\text{gcm}^{-3}\text{s}$.

Verifica-se que o catalisador $\text{Co}(18)\text{SiO}_2$, Figura 29, apresentou conversão de 65,5% em hidrogênio, 20,2% em dióxido de carbono, 10% em monóxido de carbono 3,5% em metano. No final da reação, analisou-se a deposição de carbono, sendo de 6,0 mg/h e tendo 100,0% de conversão do etanol e oxigênio.

7.3.1 Deposição de carbono

Os resultados obtidos de reforma oxidativa do etanol mostraram que a adição de O_2 na alimentação da reação reduz a formação de carbono, com valores de redução variando de 12 a 55 %, como mostra a Tabela 6. Estes resultados concordam com os obtidos por Fierro et al., (2002)⁹, sobre catalisadores de Ni-Cu/ SiO_2 . Os autores também comentam que na faixa de temperatura de 300-600°C, etanol e oxigênio são totalmente convertidos e que o aumento de temperatura causa decréscimo na deposição de carbono.

Tabela 6. Taxa de carbono (mg/h), sobre os catalisadores após 8,0 h nas reações de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol a 400 e 600°C.

Reação	T (°C)	Co(10)/Al ₂ O ₃	Co(20)/Al ₂ O ₃	Co(8)/SiO ₂	Co(18)/SiO ₂
Reforma a Vapor	400	10,6	12,0	10,2	11,8
Reforma Oxidativa		5,3	7,2	9,0	10,3
<i>Redução %</i>		50	40	11,8	12,7
Reforma a Vapor	600	8,2	6,1	10,7	11,8
Reforma Oxidativa		4,7	2,7	6,8	6,0
<i>Redução %</i>		42,7	55,7	36,4	49,2

Observou-se, também, que os catalisadores suportados em sílica não apresentaram alta redução de carbono, com a alimentação de oxigênio, na temperatura de 400°C. Este fato, é mostrado na Figura 24, catalisador Co(8)/SiO₂, onde se observa baixa conversão em dióxido de carbono (2,3%) e metano (2,7%), evidenciando que este catalisador não apresentou boa performance na oxidação e ou redução do carbono, nestas condições reacionais.

8. CONCLUSÕES

Os resultados catalíticos apresentados neste trabalho indicam que catalisadores de cobalto utilizando suportes como sílica e alumina podem ser utilizados para a geração de hidrogênio através da reação de reforma a vapor de etanol.

Também, se observou que a reforma oxidativa do etanol é um processo viável para a geração de hidrogênio. Isso foi demonstrado quando se testaram catalisadores de cobalto suportados, que já haviam demonstrado excelentes performances em reação de reforma a vapor do etanol sob alimentação contínua de oxigênio no sistema e se mostraram mais estáveis perante a deposição de carbono.

A partir das técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Redução à Temperatura Programada, pode-se verificar que a espécie precursora da fase ativa de cobalto é o Co_3O_4 .

Verificou-se que quanto maior a concentração metálica nos catalisadores de cobalto/alumina e cobalto/sílica maior a seletividade para os produtos da reforma, hidrogênio e dióxido de carbono, e menor seletividade para monóxido de carbono.

Demonstrou-se que o cobalto apresenta atividade para a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono, via reação de deslocamento gás-água, na presença de vapor de água. Entretanto, na ausência de vapor de água, o mesmo se mostra altamente seletivo para a produção de metano, via reação de metanação.

As análises das soluções líquidas condensadas após as reações evidenciaram traços de etanol não reagido e acetaldeído, demonstrando novamente que o mecanismo reacional da reforma a vapor de etanol é via acetaldeído.

Enfim, diante do atual cenário energético mundial, o desenvolvimento e aperfeiçoamento da utilização do etanol como fonte renovável de hidrogênio, possível futuro vetor energético mundial, será um processo com amplas vantagens, tanto ambiental para o planeta, quanto econômica para o Brasil.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. RECHE, Tiago Vicente. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co-Cu/Al₂O₃, Co-Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. 2004. 106f.** Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
02. **Portal Revista Unica.** Disponível em: <http://www.unica.com.br> acesso em 06 maio 2006.
03. FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E., **Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol.** Catalysis Today, v. 75, p. 145-155, 2002.
04. COMAS, J.; MARINO, F.; LABORDE, MIGUEL; AMADEO, N. **Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst.** Chemical Engineering Journal, v. 17, p. 360-372, 2003.
05. FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G. **H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts.** Catalysis Communications, v. 5, p. 611-615, 2004.
06. DIAGNE, C.; IDRIS, PEARSON, K; GARCIA, M. A. G; H.; KIENNEMANN, A. **Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂,** C. R. Chimie, v. 7, p. 617-622, 2004.
07. GOULA, M. A.; KONTUO, S. K.; TSIKAKARAS, P. E. **Hydrogen production by ethanol reforming over a comercial Pd/ γ - Al₂O₃ catalyst.** Applied Catalysis B. Environmental. v. 49, p. 135 -144, 2004.
08. BENITO, M.; SANZ, L. J.; ISABEL, R.; PADILHA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. **Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production.** Journal of Power Sources, v. 151, p. 11-17, 2005.
09. FIERRO, V.; KLOUZ, V.; MIDORATOS, C. **Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications.** Catalysis Today, v. 75, p. 141-144, 2002.
10. DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. **Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming.** Science, v. 303, p. 993 – 996, 2004.
11. VASUDEVA, K., MITRA, N., UMASANKAR, P., DHINGRA, C.S., **Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic Analysis,** J. Hydrogen Energy, v.21, p.13 -18, 1996.

12. HAGA, F., NAKAJIMA, T., MIYA, H. MISHIMA, S. **Catalytic properties of supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol.** Catalysis Letter, v. 48, p.223 -227, 1997.
13. HAGA, F., NAKAJIMA, T., YAMASHITA, K., MISHIMA, S., **Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol .** Catalysis Letter, v. 63, p.253-259, 1997.
14. ALEXANDER,A.; TAMARA, M.; GALINA, N.; VALENTIN, N. **Cobalt-aluminium co-precipitated catalyst and their performance in the Fisher-Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis, v. 168, p.193-207, 2001.
15. DIAGNE, C.; IDRIS, H.; KIENNEMANN, A. **Hydrogen Production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts.** Catalysis Communications, v. 3, p. 565-571, 2002;
16. CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. **Hydrogen produced from ethanol reforming molten carbonate fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 102, p. 198-204, 2001.
17. INTERNATIONAL Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File – PDF-2. Database sets 1-44 Pensilvânia , ICDD, 1994. (CD-ROM).
18. CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, DELMO, **Análise Instrumental.** Rio de Janeiro, ed. Interciência, (2000). 145p.
19. JONGSOMJIT, B.; GOODWIN JUNIOR. J. G. **Co-support compound formation in Co/Al₂O₃ catalysts: effect of reduction gas containing CO.** Catalysis Today, v.77, p.191-204, 2002.
20. JI, L.; LIN, J.; ZENG, C. **Metal-support Interactions in Co/Al₂O₃ catalysts: A comparative study on reactivity of support.** J. Phys Chem, v. 104, p. 1783 – 1790, 2000.
21. ARNOLDY, P.; MOULIJN, A. **Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts.** Journal of catalysis, v.93, p.38-54, 1985.
22. BATISTA, M. S.; Santos, R. K. S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli. **High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts.** Journal of Power Sources, v. 134, p. 27-32, 2004.
23. FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., **Catálise Heterogênea.** Fundação Calouste, Gulbenkian, Porto, 1989, p. 11-20.
24. REMOLO, C., **Fundamentos de Catálise,** São Paulo, ed. Moderna, 1981.
25. CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea.** São Carlos, Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. 22p.

26. SIMIONATO, Marina. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Ag/Co e Na/Co suportados em Al_2O_3 para reação de decomposição de oxido de nitrogênio**. 2003. 106f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

10. ANEXOS

Catalisador

Catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte, porém nas últimas décadas, as bases teóricas têm sido muito estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores já é uma ciência (Figueiredo, 1989)²³.

Atualmente, a importância dos catalisadores é tão grande que nos países altamente industrializados, mais de 80% dos produtos comercializados passam, em uma de suas etapas da produção, por processos catalíticos (Remolo, 1981)²⁴. Neste sentido, o estudo dos catalisadores, do seu mecanismo de ação, da cinética das reações catalíticas e do projeto de reatores catalíticos é uma das pedras básicas para o desenvolvimento de nossa indústria química.

A superfície dos catalisadores não é uniforme. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os centros ativos. A concentração de centros ativos é da ordem de $10^{15}/\text{cm}^2$ nos metais e de $10^{11}/\text{cm}^2$ nos catalisadores ácidos (Figueiredo, 1989)²³.

A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos. As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade térmica e resistência mecânica) estão intimamente ligadas à composição e à tecnologia de preparação. De um modo geral, quando se pretende preparar um catalisador deve-se fazer uma seleção entre os diversos materiais de base e depois escolher o método de preparação. Resumidamente, a preparação dos catalisadores suportados, de maior utilização industrial, compreende as etapas de preparação do

suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação Figueiredo (1989)²³; Remolo (1981)²⁴; Cardoso (1987)²⁵.

Suporte

O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser, do ponto de vista catalítico, ativo ou inativo. O suporte também pode possuir seletividade de forma, que seleciona certos tipos de moléculas para entrarem em contato com o sítio ativo ou mesmo para saírem de dentro do suporte, como é o caso de algumas zeólitas. Em certos casos, os precursores do suporte e da fase ativa são precipitados simultaneamente, seguindo-se as restantes etapas (lavagem, secagem, calcinação e ativação). Esta técnica é utilizada na preparação de catalisadores metálicos não nobres, sobretudo quando se pretende obter uma formulação contendo teores elevados em metal (Remolo, 1981)²⁴.

Células a combustível

Existem vários tipos de células à combustível e com o mesmo princípio de funcionamento, ou seja, baseado no hidrogênio como combustível e tendo como subproduto vapor de água, sendo todas, sem dúvida, formas de energia alternativa. A tabela 7 exemplifica algumas células e suas aplicações.

Tabela 7. Tipos de células à combustível de hidrogênio.

Tecnologia	Potência de saída	Temp. func. (°C)	Eletrólito	Aplicações
PAFC	< 200 KW	150 a 200	Ácido fosfórico	Produção de energia (escala média)
PEMFC	50 a 250KW	80	Polímero	Veículos, substituto de baterias recarregáveis
MCFC	10KW a 2MW	650	Solução aq. carbonatos	Aplicações elétricas
SOFC	< 100KW	Até 1000	Material cerâmico	Aplicações de grande escala, veículos
AFC	300W a 5KW	150 a 200	Solução aquosa	Produção de eletricidade (pequena escala)
DMFC	50 a 250KW	50 a 100	Polímero	Aplicações médias, telemóveis, laptops
RFC	-	-	-	Produção de energia em ciclo fechado
Z AFC	-	-	-	Baterias
PCFC	-	700	Material cerâmico	Produção de energia (grande escala)

O princípio de funcionamento das células a hidrogênio é:

1. O hidrogênio é injetado no Ânodo;
2. Dentro do Ânodo o hidrogênio se separa em elétrons (e) e íons H⁺;
3. Os íons H⁺ passam através de uma membrana e os elétrons fluem para o circuito externo até o Cátodo;
4. Quando o oxigênio do ar (O₂), os elétrons e os íons H⁺ se combinam quimicamente no Cátodo é produzido vapor de água e calor.

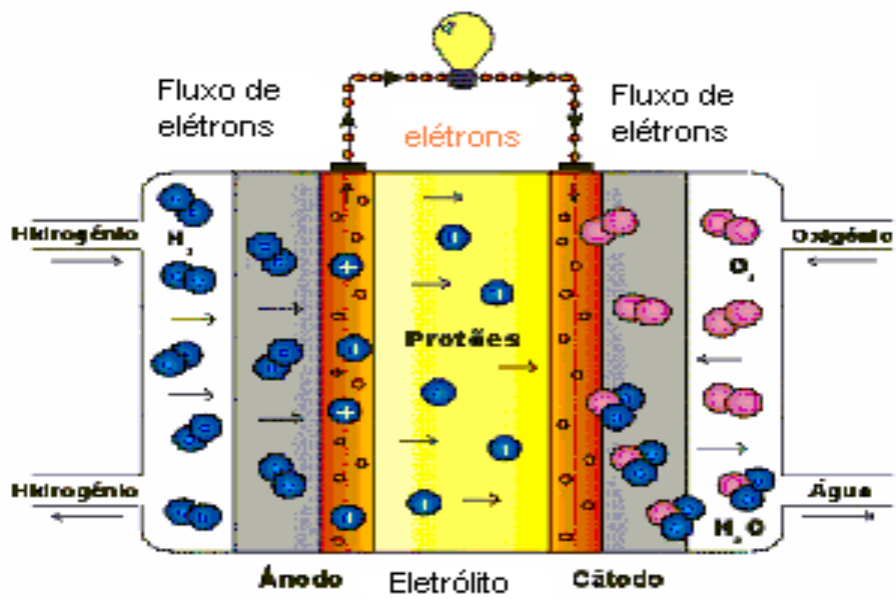


Figura 30. Ilustração do funcionamento de uma célula à hidrogênio.

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica se baseia na quantidade de radiação absorvida pelos átomos neutros no estado fundamental do elemento de interesse, os quais são produzidos no nebulizador-queimador (Cienfuegos, 2000)¹⁸. Esta absorção é proporcional à população de átomos no estado fundamental, e que por sua vez são proporcionais à concentração da solução distribuída na chama. A quantidade absorvida é medida pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento a ser determinado (Cienfuegos, 2000)¹⁸.

Nos instrumentos com chama, o processo de obtenção destes átomos inicia-se com a nebulização da amostra em solução. A amostra é aspirada, transformada em fino aerosol e misturada com os gases combustíveis e oxidantes que produzem a chama. As finas gotículas são transportadas até a mesma, aquecidas e dessolvatadas, sendo o solvente eliminado, formando assim pequenas partículas de material sólido. Com mais calor ocorre a liquefação e vaporização da amostra. Neste momento o elemento a ser analisado, também chamado analito, ainda está na forma de moléculas. Aplicando-se mais energia, estas moléculas dissociam-se e transformam-se em átomos livres (Cienfuegos, 2000)¹⁸. O número de átomos livres no estado fundamental, formado nesta etapa, irá determinar a quantidade de radiação absorvida. A concentração da solução em análise pode ser obtida através da comparação de sua absorbância com uma curva de calibração de uma solução padrão com concentração exatamente conhecida (Cienfuegos, 2000)¹⁸. Um esquema geral está representado na Figura 31

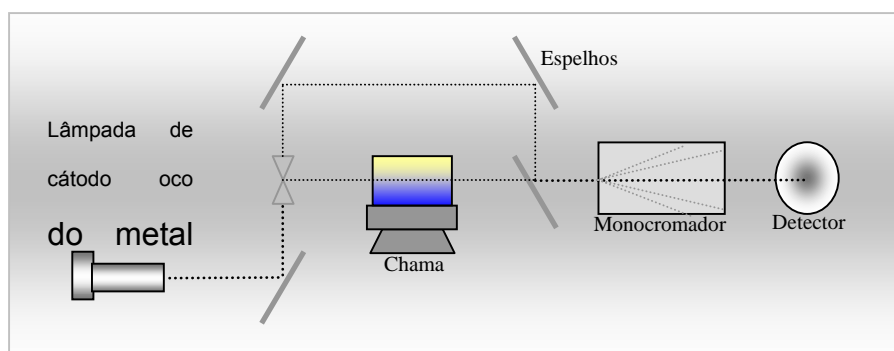


Figura 31. Esquema geral de um espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Assim, no processo de absorção atômica o átomo no estado fundamental absorve energia luminosa de um dado comprimento de onda para passar ao estado excitado, como apresentado na Figura 32.

Aumentando-se o número de átomos no percurso luminoso, a absorção da luz também aumenta e por sua medida pode-se determinar a quantidade de espécie de interesse. Portanto o uso de fontes de emissão de radiação luminosa e a seleção cuidadosa de comprimento de onda permitem a determinação de diversos elementos.

Para medir esta absorção de luz com o máximo de sensibilidade, é necessário o uso de uma fonte que emita o comprimento de onda característico capaz de ser absorvido pelo átomo. Radiações bem estreitas resultam em alta sensibilidade e também faz da absorção atômica uma técnica analítica muito seletiva com poucas interferências espectrais (Cienfuegos, 2000)¹⁸.

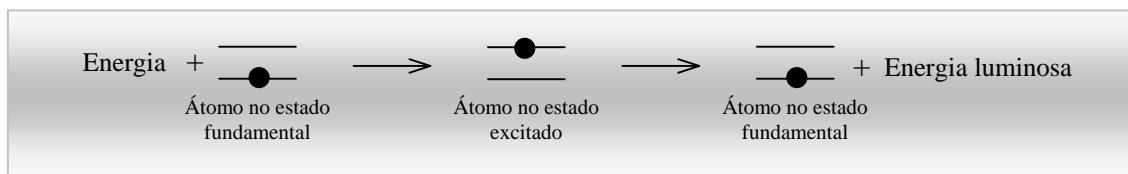


Figura 32. Processo de absorção de energia pelo átomo no estado fundamental.

Difração de Raios-X pelo Método do Pó

Na Difração de Raios-X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de Raios-X monocromático. Se a amostra for cristalina, cada partícula de pó é um pequeno cristal ou um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação ao feixe incidente (Cienfuegos, 2000)¹⁸. Deste modo, todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexão, ou seja, apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente conforme Figura 33.

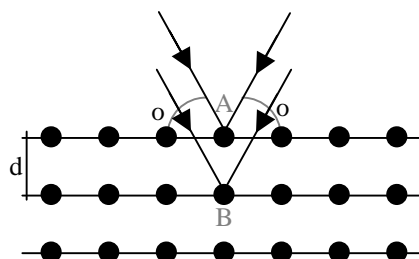


Figura 33. Representação da difração de Raios-X em um Cristal.

Quando os Raios-X estiverem em fase na saída da superfície do cristal, tem-se intensificação, ou seja, quando a diferença do caminho percorrido por cada fóton for múltipla do comprimento de onda (Cienfuegos, 2000)¹⁸.

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{(Lei de Bragg)}$$

onde:

n = número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ = comprimento de onda da radiação característica incidente;

d = espaço entre dois planos paralelos do cristal;

θ = ângulo entre o plano dos Raios-X incidentes e o plano do cristal.

A radiação refletida é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando sua identificação (Cienfuegos, 2000)¹⁸.

Tamanho de Partícula

Uma das maneiras de se determinar o tamanho de partículas de dimensões nanométricas em uma amostra policristalina é através da equação de Scherrer. Esta relaciona o alargamento existente nas linhas de difração à espessura da partícula e é dada pela seguinte expressão:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

onde: t é o tamanho da partícula em nm, λ o comprimento de onda do raio-X, B é o alargamento da linha de difração determinada a meia altura do pico de máxima intensidade, dada em radianos e θ a metade do ângulo de Bragg correspondente ao pico de maior intensidade.

Determinação da Área Superficial Específica Total

O método utilizado foi elaborado por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) em 1938 e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido, através de adsorções e dessorções, a diversas pressões relativas P/P_0 na temperatura do nitrogênio líquido. Esse processo é conhecido como Fisissorção de N_2 (Figueiredo, 1989)²³.

Foi utilizado o método volumétrico estático, que consiste em colocar uma determinada quantidade de amostra em um recipiente com volume e temperatura precisamente conhecidos, que será submetido à temperatura do nitrogênio líquido, quando será fornecida a esse sistema N_2 em temperatura ambiente e pressão conhecida. A quantidade molar de gás adsorvido no equilíbrio é computada pela variação de pressão do gás quando quantidades de gás do sistema são admitidas adsorverem sobre a amostra. Diferentes valores de P/P_0 são utilizadas e os valores do volume adsorvido são determinados. Com a equação de B.E.T, determina-se o valor do volume da monocamada de gás adsorvido (Figueiredo, 1989)²³.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{c-1}{CV_m} (p/p_0)$$

Onde:

V = volume de N_2 adsorvido à pressão relativa P/P_0

V_m = volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma monocamada

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido

C = constante do sistema gás-sólido

A relação P/P_0 deve variar de 0,0 a 0,3 de modo que não ocorra condensação capilar nos poros.

Constrói-se uma curva de $(1/V) \times [P/(P_0 - P)]$ versus P/P_0 e através dos coeficientes linear, $1/ CV_m$ e angular, $(C-1)/CV_m$ da reta obtém-se V_m e a constante C .

Encontrado V_m , a área superficial específica, S_g , pode ser calculada pela equação:

$$S_g = \frac{n\sigma V_m}{Ma} \quad \text{Onde:}$$

$$n = 6,023 \times 10^{23} / 22,414 \text{ moléculas/ cm}^3$$

$$\sigma = \text{área de cobertura de uma molécula de N}_2 \text{ adsorvido (} 16\text{Å}^2\text{)}$$

Ma = massa da amostra em gramas

Redução a Temperatura Programada (RTP)

É uma técnica utilizada principalmente na caracterização química de sólidos, sendo muito aplicada a catalisadores metálicos. A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico através da passagem de uma mistura gasosa contendo gás redutor e um diluente sobre a amostra, enquanto a temperatura do sistema é variada com uma velocidade de aquecimento constante.

O perfil do RTP consiste de um ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura através de um detector de condutividade térmica.

Para a análise introduz-se a amostra em um reator tubular de quartzo, o qual é colocado em um forno com módulos de programação de rampas e de aquecimento e de controle de temperatura.

Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman informa sobre os modos vibracionais e rotacionais de uma molécula, sendo utilizada na caracterização de catalisadores para a identificação de grupos químicos presentes na superfície do catalisador, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial destes grupos são responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores. Os catalisadores à base de óxidos suportados são estudados por Espectroscopia Raman, pois o suporte apresenta um fraco espalhamento da radiação Raman, tornando fácil observar as vibrações dos óxidos metálicos suportados (Simionato, 2003)²⁶.

Os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresentem energia $E_0 = h\nu$ correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o estado fundamental e os fótons são re-emitidos em todas as direções sem ocorrer mudança de frequência, originada por uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com a excitação de modos vibracionais na molécula, sendo este fenômeno chamado de efeito Raman (Simionato, 2003)²⁶.

Uma fração muito pequena de um feixe de luz monocromático que atinge um material sofre mudança na sua frequência e o conjunto dessas frequências modificadas constitui o espectro Raman, o qual contém informações sobre a estrutura das moléculas que constituem esse meio material. Como a quantidade de luz que sofre o efeito Raman é uma fração pequena da luz incidente é necessários o uso de fontes de luz muito intensa e detectores de altíssima sensibilidade.

Espectroscopia na região do infravermelho

A radiação na região do infravermelho (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4000 e 666 cm^{-1} .

Moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. O químico utiliza este fato vantajosamente quando compara o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida. A correlação entre picos constitui boa prova de identidade, visto ser pouco provável, exceto nos enantiômeros, que dois compostos diferentes tenham o mesmo espectro no IV (Reche, 2004)¹.

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no IV. Desta forma, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectro de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

Análise elementar

Esta análise pode ser utilizada para determinar as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos em compostos orgânicos e inorgânicos, bem como em substâncias de natureza e origem distintas, podendo ser amostras sólidas, líquidas e gasosas.

Determinação de carbono

O princípio de operação é baseado em três passos seqüenciais: a amostra é retida em um porta-amostra confeccionado de estanho, é energeticamente oxidada, gerando um fluxo de gás que é arrastado para dentro de uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação e identificação dos picos por meio de TCD.

O ponto principal da operação é a combustão da amostra, que deve ser quantitativa e instantânea de forma que os gases possam ser eficazmente injetados na coluna cromatográfica, onde o TCD apresentará os sinais elétricos referentes a cada substância. A amostra é encapsulada e colocada em um “autosampler” sob atmosfera inerte de nitrogênio, após isso, é introduzida em um reator vertical de quartzo aquecido a 1000°C sob fluxo constante de hélio (gás de arraste) aquecido. Para a amostra entrar em combustão, o fluxo do gás de arraste é enriquecido com oxigênio de alta pureza, desta forma, mantêm-se uma forte atmosfera oxidante que garante total combustão. Para os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, as substâncias analisadas pelo TCD após a combustão são respectivamente CO₂, H₂O, N₂ e SO₂ (Reche, 2004)¹.