Thaís Aparecida Maia

Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 , e ZrO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol.

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf

**São Carlos
2007**

Maia, Thaisa Aparecida

Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol./ Thaisa Aparecida Maia. – São Carlos, IQSC, 2007-04-24
175p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos/
Universidade de São Paulo, 2007;

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Reforma do etanol. 2. Catalisadores de Cobalto. 3. Matrizes CeO_2 - ZrO_2 . I.Título

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, pelo amor incondicional a mim ofertado, por me proporcionarem uma ótima criação e educação, além do incentivo para lutar pelos meus sonhos.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado o dom da vida e fé para correr atrás do que quero;

A minha mãe, que durante toda minha vida sempre me incentivou a dar o melhor de mim a ir atrás dos meus sonhos e sempre com carinho me apoiar em minhas decisões, sejam elas quais forem;

A meu pai, pelo carinho, preocupação e incentivo durante esses anos aqui em São Carlos, sempre escondendo a saudade que tinha de mim mas respeitando minha escolha de estudar em outra cidade procurando o melhor para meu futuro;

A meu irmão Talmo que sempre me ajudou, me animando a estudar nas horas mais difíceis, me incentivando a me divertir quando ficava estressada e me ajudando financeiramente quando eu sempre precisava;

A minha irmã Telma pela preocupação comigo, sempre querendo saber se eu estava bem longe de minha família;

Agradeço ao Guilherme, meu irmão mais novo, que muitas vezes foi minha inspiração para continuar aqui em São Carlos;

A professora e amiga Elisabete não só pela orientação e disponibilidade mas também pela dedicação e preocupação comigo;

Ao amigo Jorge, pela ajuda na análise dos meus resultados e por despertar em mim o interesse em pesquisar, ler artigos e sempre querer saber mais, pelo carinho e paciência comigo;

A amiga Lidiane pela grande ajuda na realização das reações e na análise de meus resultados, além da força e amizade dedicadas a mim;

A todos os amigos do laboratório, Jorge, Eurico, Lidiane, Alessandra, Luciene, Cecília, Amanda, Henrique e Letícia por estarem dispostos a ajudar sempre quando precisei.

Aos técnicos da CAQI pela ajuda na realização das análises;

Aos alunos Alexandre e Daniel do Laboratório de Desenvolvimento da Química da Aguardente (LDQA) pela realização das análises de GC-MS.

As amigas Ana Paula e Karina pela amizade durante tantos anos;

Agradeço de todo coração ao Eduardo, pelo amor, atenção e carinho, me ajudando não só no desenvolvimento deste trabalho, nas análises de área superficial mas também me apoiando em todos os momentos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Reações apresentadas

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Reforma a Vapor do Etanol	19
2.2. Reforma Oxidativa do etanol	32
2.3. Óxidos CeO_2 e ZrO_2 e suas propriedades	35
3. OBJETIVOS	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Reagentes e Gases Utilizados	42
4.2. Preparação dos catalisadores	43
4.2.1. Preparação dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , 20% CeO_2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	43
4.2.2. Preparação dos suportes solução sólida de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	43
4.2.3. Impregnação do metal cobalto nos suportes	44
4.2.4. Secagem	45

4.2.5. Tratamentos térmicos	45
4.3. Caracterização dos catalisadores	46
4.3.1. Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)	46
4.3.2. Difração de Raios - X (DRX) pelo Método do Pó	48
4.3.3.Redução à temperatura programada (RTP)	50
4.3.4 Fisissorção de Nitrogênio	51
4.3.5. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis NIR)	53
4.4. Ensaios Catalíticos	55
4.4.1.Condições de operação dos ensaios catalíticos	59
4.4.2. Análise dos produtos da reação – Cálculo da conversão, seletividade e rendimentos.	60
4.5. Análise Elementar – Determinação de Carbono após a reação	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1. Catalisadores Co/γ-Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/CeO₂-γ-Al₂O₃	63
5.1.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)	63
5.1.2. Fisissorção de N ₂ - Área Superficial Específica (Método B.E.T)	64
5.1.3. Difração de Raios-X (DRX) Pelo Método do Pó	65
5.1.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)	68
5.1.5. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-vis NIR)	74
5.1.6. Ensaios Catalíticos – Reforma a Vapor e Reforma Oxidativa do Etanol	76

5.1.6.1. Reforma a Vapor do Etanol	76
5.1.6.2. Reforma oxidativa do Etanol	87
5.1.7. Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do etanol	93
5.1.8. Análise da formação de carbono durante as reações	98
5.2. Catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) obtidos a partir do Método de Pechini	101
5.2.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)	101
5.2.2. Fisissorção de N_2 (Método B.E.T)	102
5.2.3. Difração de Raios-X (DRX) Pelo Método do Pó	104
5.2.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)	108
5.2.5. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-vis NIR)	118
5.2.6. Ensaio Catalítico – Reforma a Vapor e Reforma Oxidativa do Etanol	121
5.2.6.1. Reforma a Vapor do Etanol	121
5.2.6.2. Reforma Oxidativa do etanol – Catalisadores $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	142
5.2.7. Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do etanol	151
5.2.8. Análise da formação de carbono durante as reações	154
6. CONCLUSÕES	157
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
ANEXOS	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo global teórico para produção de H ₂ e eletricidade através de etanol com alta eficiência e emissão zero	20
Figura 2: Produtos líquidos formados nos processos de reforma do etanol	35
Figura 3: Estrutura fluorita de CeO ₂	36
Figura 4: Estrutura do óxido CeO ₂ -ZrO ₂	36
Figura 5: Diagrama de fase experimental do sistema CeO ₂ -ZrO ₂	38
Figura 6: Redução de CeO ₂	39
Figura 7: Linha de reação utilizada para testes catalíticos	56
Figura 8: Reator utilizado na reação catalítica	56
Figura 9: Difratogramas de raios-X dos suportes. (a): γ Al ₂ O ₃ ; (b): CeO ₂ ; (c): 20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	65
Figura 10: Difratogramas dos catalisadores Co/ γ Al ₂ O ₃ ; Co/CeO ₂ e Co/20%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	66
Figura 11: Perfil de RTP para suporte γ Al ₂ O ₃ e catalisador Co/ γ Al ₂ O ₃	69
Figura 12: Perfil de RTP do suporte CeO ₂ e catalisador Co/CeO ₂	71
Figura 13: Perfis de RTP do suporte 20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃ e catalisador Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	72
Figura 14: Espectros de UV-vis dos suportes CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	75
Figura 15: Espectros de UV-vis dos catalisadores Co/CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	75
Figura 16: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisador Co/ γ Al ₂ O ₃ , T = 400, 500 e 600°C. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	79
Figura 17: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisador Co/CeO ₂ , T = 400, 500 e 600°C. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	81
Figura 18: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisador Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃ , T = 400, 500 e 600°C. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄)	83
Figura 19: Comparação entre seletividades para H ₂ sobre os catalisadores para reação de reforma a vapor nas temperaturas estudadas.	84
Figura 20: Comparação entre razões CO ₂ /CO para os catalisadores na reação de reforma a vapor nas temperaturas estudadas.	85
Figura 21: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma oxidativa do etanol. Catalisadores Co/ γ Al ₂ O ₃ , Co/CeO ₂ e Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃ , T = 400, 500 e 600°C. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	89

Figura 22: Seletividade em H ₂ para os catalisadores Co/CeO ₂ - γAl ₂ O ₃ considerando as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.	91
Figura 23: Razão CO ₂ /CO para os catalisadores Co/CeO ₂ - γAl ₂ O ₃ considerando as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.	92
Figura 24: Difrátogramas dos suportes Ce _x Zr _{1-x} O ₂ preparados pelo Método Pechini.	105
Figura 25: Difrátogramas dos catalisadores Co/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ .	107
Figura 26: Perfis de RTP - suporte CeO ₂ e catalisador Co/CeO ₂	110
Figura 27: Perfis de RTP - suporte Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ e catalisador Co/ Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	112
Figura 28: Perfis de RTP - suporte Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂ e catalisador Co/ Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	114
Figura 29: Perfis de RTP - suporte Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂ e catalisador Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	115
Figura 30: Perfis de RTP - suporte Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ e catalisador Co/ Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	116
Figura 31: Perfil de RTP do suporte ZrO ₂ e catalisador Co/ZrO ₂	117
Figura 32: Espectros de UV-vis dos suportes Ce _x Zr _{1-x} O ₂	120
Figura 33: Espectros de UV-vis dos catalisadores Co/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ .	120
Figura 34: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10%Co/CeO ₂ , T = 400, 500 e 600°C, razão H ₂ O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	125
Figura 35: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10%Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ , T = 400, 500 e 600°C, razão H ₂ O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄)	128
Figura 36: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂ , T = 400, 500 e 600°C, razão H ₂ O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	131
Figura 37: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂ , T = 400, 500 e 600°C, razão H ₂ O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	134
Figura 38: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ , T = 400, 500 e 600°C, razão H ₂ O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	137
Figura 39: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/ZrO ₂ , T = 400, 500 e 600°C, razão H ₂ O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H ₂ ●CH ₄ ▲CO, ▼CO ₂ , ♦C ₂ H ₄).	139

- Figura 40:** Comparação entre seletividades para H_2 sobre os catalisadores nas condições estudadas para reforma a vapor do etanol. ((a) Co/CeO₂; (b) Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) Co/ZrO₂) 140
- Figura 41:** Comparação entre razão CO₂/CO para os catalisadores nas condições estudadas de reforma a vapor. ((a) Co/CeO₂; (b) Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) Co/ZrO₂) 141
- Figura 42:** Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma oxidativa do etanol. Catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂, T = 500, razão H₂O/Etanol/O₂=3/1/0,16 e 4/1/0,20. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄). 146
- Figura 43:** Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma oxidativa do etanol. Catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂, T = 500, razão H₂O/Etanol/O₂=3/1/0,16 e 4/1/0,20. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄). 147
- Figura 44:** Comparação entre seletividades para H_2 sobre os catalisadores a 500°C nas condições estudadas ((a) Co/CeO₂; (b) Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) Co/ZrO₂) 149
- Figura 45:** Comparação entre razão CO₂/CO para os catalisadores a 500°C nas condições estudadas ((a) CeO₂; (b) Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) ZrO₂) 151
- Figura 46:** Padrão utilizado na quantificação do consumo de H_2 nas análises de redução a temperatura programada de catalisadores e suportes. 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Média percentual de metal nos catalisadores obtida por EDX.	63
Tabela 2: Apresentação das áreas superficiais de suportes e catalisadores.	64
Tabela 3: Valores de $d\text{Co}_3\text{O}_4$, $d\text{Co}^0$ e D para os catalisadores.	67
Tabela 4: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos suportes CeO_2 e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	73
Tabela 5: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/CeO_2 e $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.	73
Tabela 6: Conversão do etanol (%) sobre os catalisadores Co/CeO_2 , $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma a vapor do etanol e volume de efluente líquido.	77
Tabela 7: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.	79
Tabela 8: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador Co/CeO_2 .	82
Tabela 9: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.	84
Tabela 10: Conversão do etanol (%) sobre os catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/CeO_2 e $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ em reforma oxidativa e volume de efluentes líquidos.	87
Tabela 11: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ – Reforma oxidativa.	90
Tabela 12: Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol.	94
Tabela 13: Formação de carbono (%) para os catalisadores $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ nas reações estudadas.	99
Tabela 14: Média percentual de metal nos catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ obtida por EDX.	101

Tabela 15: Valores obtidos pela análise textural dos suportes e catalisadores – Método B.E.T.	103
Tabela 16: Valores de d e parâmetro de rede para os suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.	106
Tabela 17: Valores de $d\text{Co}_3\text{O}_4$, $d\text{Co}^0$ e D para os catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.	108
Tabela 18: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.	117
Tabela 19: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.	118
Tabela 20: Conversão do etanol (%) nos catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ na reação de reforma a vapor.	122
Tabela 21: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $10\%\text{Co}/\text{CeO}_2$.	126
Tabela 22: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $10\%\text{Co}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$.	129
Tabela 23: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $10\% \text{Co}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$.	132
Tabela 24: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $10\% \text{Co}/\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$.	135
Tabela 25: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $10\% \text{Co}/\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$.	138
Tabela 26: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $10\% \text{Co}/\text{ZrO}_2$.	140
Tabela 27: Conversão do etanol (%) nos catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ em reforma oxidativa.	143
Tabela 28: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nas reações de reforma oxidativa do etanol.	148
Tabela 29: Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol.	152
Tabela 30: Formação de carbono (%) para os catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nas reações estudadas.	155

REAÇÕES APRESENTADAS

$C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$	(Reação 1)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	(Reação 2)
$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 CO_2 + 6 H_2$	(Reação 3)
$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2$	(Reação 4)
$C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$	(Reação 5)
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	(Reação 6)
$CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CHO + H_2$	(Reação 7)
$CH_3CHO \rightleftharpoons CH_4 + CO$	(Reação 8)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	(Reação 9)
$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$	(Reação 10)
$C_2H_5OH + 0,61O_2 + 1,78H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4,78H_2$	(Reação 11)
$2CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$	(Reação 12)
$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$	(Reação 13)
$3CoO + 3H_2 \rightarrow 3Co + 3H_2O$	(Reação 14)
$CH_3CH_2OH \rightarrow H_2CCH_2 + H_2O$	(Reação 15)
$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$	(Reação 16)
$C_2H_5OH \rightarrow 1/2CO_2 + 3/2CH_4$	(Reação 17)
$CO_{(g)} + 2CeO_2 \rightarrow CO_{2(g)} + 2CeO_{1,5}$	(Reação 18)
$CO_{(g)} + 2CeO_2 \rightarrow CO_{2(s)}^* + 2CeO_{1,5}$	(Reação 19)
$O_{2(g)} + CeO_{1,5} \rightarrow (O_2)_{ads} - CeO_{1,5}$	(Reação 20)
$O_{2ads} \rightarrow 2O_{ads}$	(Reação 21)
$CO_{2(s)}^* - 2O_{ads} + 4CeO_{1,5} \rightarrow CO_{2(g)} + 4CeO_2$	(Reação 22)
$CH_3CH_2OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_3COH + H_2O$	(Reação 23)
$CH_3CH_2OH_{(g)} + Ce^{4+} \rightarrow CH_3CH_2O_{-}Ce^{4+} + 1/2 H_2$	(Reação 24)
$CH_3CH_2O_{-}Ce^{4+} + 1/2H_2 \rightarrow CH_3CHO_{-}Ce^{4+} + Ce^{4+}_{-}O^{2-} \rightarrow CH_3COO_{-}Ce^{3+} + Ce^{3+} + 1/2H_2$	(Reação 25)
$CH_3CH_2O_{-}Ce^{4+} \rightarrow CH_4 + CO + 1/2 H_2 + Ce^{4+}$	(Reação 26)
$Ce^{4+}_{-}OH + CH_3COO_{-}Ce^{3+} \rightarrow CH_4 + CO_3_{-}Ce^{4+} + Ce^{3+}$	(Reação 27)
$CO_3_{-}Ce^{4+} \rightarrow Ce^{4+}_{-}O + CO_2$	(Reação 28)
$CH_3CH_2O_{-}Ce^{4+} - 1/2H_2 \rightarrow CH_3CHO_{-}Ce^{4+} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow CH_3CHO_{(g)} + Ce^{4+}_{-}O$	(Reação 29)

RESUMO

Neste trabalho foram preparados e caracterizados catalisadores de cobalto suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e em soluções sólidas $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), pelo método de impregnação, com o objetivo de avaliar o desempenho destes frente à reforma a vapor e oxidativa do etanol. Na preparação dos catalisadores utilizou-se o teor de 20% em massa de cobalto, para os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e 10% para os suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Para a caracterização dos sólidos, as técnicas utilizadas foram: Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX), Redução a Temperatura Programada com H_2 (RTP- H_2), Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX), Adsorção de Nitrogênio pelo método B.E.T. e Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível. As reações de reforma a vapor de etanol foram realizadas nas temperaturas de 400, 500 e 600°C com razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} = 3/1$ e $4/1$. Já, os ensaios catalíticos de reforma oxidativa foram realizados a 500°C com razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}/\text{O}_2 = 3/1/0,16$ e $3/1/0,20$.

Através dos resultados de DRX e RTP- H_2 verificou-se a formação da fase Co_3O_4 para todos os catalisadores. Para os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ observou-se ainda a formação da fase $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$. Nos ensaios catalíticos de reforma a vapor do etanol foi verificado que as mais altas conversões do etanol em produtos e maiores seletividades a hidrogênio foram obtidas a 600°C e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} = 3/1$. A maior razão CO_2/CO foi obtida a 500°C com o catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$. Observou-se também que a adição de oxigênio ocasionou uma diminuição na deposição de carbono.

ABSTRACT

Cobalt supported in $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution, were prepared by impregnation and applied in steam and oxidative reforming of ethanol. In the preparation of the catalysts was used 20wt.% of cobalt with $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 and $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ supports and 10wt.% with $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ supports. The solids were characterized by X-Ray Dispersive Spectroscopy; Temperature Programmed of Reduction with H_2 (TPR- H_2); X-Ray Diffraction (XRD); Nitrogen Adsorption by B.E.T. method; Ultraviolet and Visible Spectroscopy. The ethanol steam reforming was carried out at 400, 500 and 600°C with molar rates $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} = 3/1$ and $4/1$. The ethanol oxidative reforming was carried out at 500 °C with molar rates $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}/\text{O}_2 = 3/1/0.16$ e $3/1/0.20$.

XRD and TPR- H_2 results showed the formation of Co_3O_4 phase for all catalysts. For the catalysts supported in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was still observed the formation of the $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ phase. In the ethanol steam reforming the higher conversion was obtained at 600°C and the best H_2 selectivity was observed with the $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}=3/1$ molar ratio. The higher CO_2/CO ratio was observed at 500°C with $\text{Co/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ catalyst. Already, the addition of oxygen caused a decrease in the carbon deposition.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de comprometerem as condições ambientais e submeterem os países à instabilidade de preços um dia estarão esgotados. A possibilidade de esgotamento dos combustíveis fósseis nas próximas décadas nos leva a buscar soluções diversificadas para produção de energia, entre elas a geração de combustíveis que não produzam poluentes atmosféricos ou que produzam em pequena quantidade e garantam o crescimento econômico do país e a qualidade de vida da população (Lima, 2001). Entre as fontes alternativas de energia destaca-se o hidrogênio, que praticamente não polui e pode ser produzido a partir de matéria-prima renovável.

A energia elétrica gerada por uma célula eletroquímica pode ser aplicada em fontes móveis (veículos automotivos) e fontes estacionárias (indústrias, residências, etc.), devido a eficiência e flexibilidade energética (Fierro *et al.*, 2005). Nas células eletroquímicas acontece a chamada eletrólise invertida, ou seja, a reação de hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando corrente elétrica. A utilização deste processo, em substituição ao motor à explosão em veículos (30 a 40% de eficiência) (Pettersen e Westerholm, 2001), resulta em grande ganho de eficiência (60%) e em menor poluição ambiental.

Os desafios da tecnologia do hidrogênio incluem sua produção e capacidade de armazenamento. Esta é importante, pois, além da questão da segurança, define a autonomia dos veículos.

O armazenamento químico de hidrogênio em combustíveis líquidos pode ser considerado uma opção para suprir o hidrogênio para células a combustível. (Fierro *et al.*,

2005). A variedade de combustíveis líquidos tais como álcoois e hidrocarbonetos é conveniente para esse propósito.

Entre os processos para produção de hidrogênio destacam-se as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois. Entre os hidrocarbonetos encontram-se a nafta, subproduto do refino do petróleo, e o metano, principal componente do gás natural e responsável pela maior parte do hidrogênio produzido atualmente.

A reforma do metanol tem sido amplamente estudada já há algum tempo. A desvantagem da utilização desse álcool é a sua toxicidade relativamente alta, além do fato de sua produção ser essencialmente baseada na reforma de combustíveis fósseis (não renováveis). (Fierro *et al.* 2005). O etanol aparece como um atrativo substituto do metanol na produção de hidrogênio através do processo de reforma, considerando sua menor toxicidade. Além disso, etanol pode ser produzido em grandes quantidades através da fermentação da biomassa. A reação de reforma utiliza energia para decompor o combustível em hidrogênio e monóxido de carbono e, simultaneamente, ocorre a reação de deslocamento gás-água que transforma o monóxido de carbono e a água em dióxido de carbono e hidrogênio.

No presente trabalho será apresentado um estudo sobre a reforma a vapor e oxidativa do etanol visando a produção de hidrogênio, para posterior aplicação em células a combustível gerando energia elétrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Reforma a Vapor do Etanol

A reação de reforma a vapor do etanol foi pouco estudada até o ano 2000, porém a partir de 2002 vários grupos têm dedicado suas pesquisas a esse tema.

Nesta reação, álcoois são reagidos com vapor d'água, gerando CO₂ e H₂. A reação de reforma a vapor de etanol pode ser representada pela reação 1. A reação 2 ocorre simultaneamente.

A reação global de produção de hidrogênio a partir do etanol, corresponde à formação de 6 moles de H₂ por mol de etanol convertido (Reação 3):

Do ponto de vista ambiental a reforma a vapor do etanol é interessante, pois como o etanol provém de uma fonte renovável de energia (cana-de-açúcar), cria-se, teoricamente, um ciclo fechado de carbono, ou seja, todo o CO₂ liberado durante o processo de queimada,

fermentação ou reforma será consumido na renovação da safra, de acordo com a Figura 1. O Brasil, devido a grande produção de cana-de-açúcar, matéria-prima necessária para a produção de etanol, e também por já possuir uma rede de abastecimento instalada, tem apresentado interesse no desenvolvimento da tecnologia do processo de reforma a vapor desse álcool.

Figura 1: Processo global teórico para produção de H₂ e eletricidade através de etanol com alta eficiência e emissão zero (Fatsikostas *et al.* 2002)

A biomassa, originada do cultivo de plantas (1), é utilizada para produção do etanol através do processo de sacarificação/fermentação (2). A mistura aquosa é então destilada para obtenção de 45-55% de etanol (3). O resíduo após fermentação é alimento para digestão

anaeróbica (4), onde se produz biogás, que é uma mistura de CH_4 e CO_2 . Uma mistura gasosa rica em hidrogênio é produzida a partir da reforma a vapor do etanol (5) e do biogás (6). Um reator shift é utilizado para transformar CO e H_2O em CO_2 e H_2 (7). A mistura gasosa pode então ser purificada através da oxidação seletiva do CO , produzindo H_2 e CO_2 , e segue para a célula a combustível para produção de eletricidade.

Haga *et al.* (1997 a) foram os primeiros a estudar a reforma a vapor de etanol. Prepararam catalisadores metal/ Al_2O_3 via impregnação, usando soluções aquosas de Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ru, Pt e Rh, e avaliaram a atividade e seletividade desses metais na reforma a vapor do etanol (água/etanol=4), à pressão atmosférica e temperatura de 400 °C. Os resultados mostraram que os catalisadores de Co, Fe, Ni, Cu, Ru, Pt e Rh, produzem hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, eteno e acetaldeído, enquanto que, sobre os demais catalisadores, a reação de reforma do etanol não ocorre. Foi observado que a seletividade à oxidação total ($\text{CO} + \text{CO}_2$) decresce na ordem $\text{Co} \gg \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Cu}$. Os autores observaram um aumento do valor da conversão de etanol em produtos com o aumento da temperatura de reação, chegando a 100% em 673K. Eles concluíram que a atividade do cobalto para transformação do etanol é independente do material de partida, entretanto a seletividade para formação de H_2 mostrou-se dependente do sal de origem do cobalto. Para temperaturas menores que 673K, o acetaldeído apresentou-se como produto principal, sugerindo que a reação de reforma a vapor do etanol sobre cobalto tem como produto intermediário o formaldeído que, na sequência, reage com água resultando em hidrogênio e dióxido de carbono. Em temperaturas acima de 673 K a formação de dióxido de carbono aumentou, enquanto que o monóxido de carbono e o metano decresceram, indicando uma aceleração da reforma a vapor ou da reação de deslocamento gás-água. A relação entre o tamanho de partícula do catalisador e as suas

propriedades catalíticas foi examinada (Haga *et al.*, 1998). A variação do tamanho médio dos cristalitos foi obtida a partir da utilização de diferentes sais de cobalto como fonte do metal (nitrato, cloreto, acetato e um composto carbonílico) e de diferentes cargas adicionadas ao suporte. Os autores verificaram também que a seletividade para a reação de reforma a vapor do etanol apresentou uma relação inversa ao tamanho dos cristalitos de cobalto, ou seja, a seletividade aumentou com o aumento do grau de dispersão do metal sobre a alumina. Estes resultados mostraram a viabilidade da aplicação do catalisador de cobalto suportado em alumina à reação de reforma a vapor do etanol.

Em outro trabalho, Haga *et al.* (1997 b) estudaram, também, o efeito do suporte (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 e C) em catalisadores de cobalto (7,4% p/p), na reforma do etanol nas mesmas condições citadas acima, durante 3h. Foi observado que $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou a maior seletividade para H_2 , suprimindo a produção de metano, via decomposição do etanol e via metanação do CO, produzido na reforma ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$). A reforma do etanol sobre Co/SiO_2 , Co/MgO e Co/ZrO_2 foi acompanhada por metanação do CO, enquanto que, sobre Co/C , o metano foi produzido por decomposição do etanol. Porém, a metanação sobre Co/SiO_2 pôde ser reduzida com a diminuição do tempo de contato, levando estes autores a concluir que a reforma do etanol pode ocorrer seletivamente sobre $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 .

Yee *et al.* (2000) estudaram reações de etanol sobre Rh/CeO_2 e atribuem ao metal ródio a capacidade de quebrar a ligação C-C da molécula de etanol que foi evidenciada pela não formação de crotonaldeído sobre o catalisador Rh/CeO_2 . Foi proposto um mecanismo reacional onde ocorre a dissociação da ligação C-C, formando etóxido e hidrogênio adsorvido, com posterior formação de acetaldeído ou um intermediário ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), que sofre decomposição

formando CH_3 adsorvido e crotonaldeído, que se decompõem levando a CO e CH_4 . Essas observações foram feitas a partir de estudos de espectroscopia no infravermelho e dessorção a temperatura programada.

Auprêtre *et al.* (2002) estudaram a reação de reforma de etanol, visando minimizar a formação de CO, com catalisadores de Ni, Rh, Pt, Cu, Zn e Fe suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Eles propuseram que o CO_2 é formado como produto primário da reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores de Rh e Ni. Já catalisadores de Pt, Cu, Fe e Zn, conhecidos como eficientes para a reação de deslocamento gás-água apresentaram eficiência limitada para a reação de reforma a vapor em alguns dos catalisadores suportados, e é transformado em CO via reação deslocamento gás-água reversa até alcançar o equilíbrio termodinâmico. Dessa maneira, os autores concluíram que metais altamente ativos para a reação de reforma a vapor de etanol e pouco ativos para reação de deslocamento gás-água se apresentaram como catalisadores ativos e seletivos para a reação de reforma a vapor de etanol, e metais ativos para a reação de deslocamento gás-água resultaram em catalisadores pouco seletivos para formação de CO_2 via reação de reforma a vapor de etanol.

Breen *et al.* (2002) mostraram que catalisadores metal- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ não favorecem a formação de eteno e que sobre catalisadores com metal- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a formação de eteno não inibe a reação de reforma a vapor em altas temperaturas.

Comas *et al.* (2004) estudaram a reação de reforma a vapor de etanol sobre catalisadores Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 35% de metal em massa. Os autores estudaram a influência da temperatura entre 300°C e 500°C na conversão dos reagentes e na seletividade dos produtos. Eles observaram que o etanol foi completamente convertido sobre toda a faixa de temperatura estudada, enquanto que a conversão da água aumentou com a temperatura. Os autores estudaram também o efeito da razão

água/etanol na reação e observaram que, para qualquer quantidade de água introduzida inicialmente, a conversão do etanol foi completa e não foram detectados produtos intermediários como eteno e acetaldeído. Além disso, eles perceberam que a seletividade para H_2 aumentou com o aumento da razão água/etanol. Os autores verificaram também que o aumento da razão água/etanol de 1 para 3,3 levou a um decréscimo na formação de carbono sendo que acima da razão molar 3,3 a formação de carbono permaneceu constante. O aumento da razão molar água/etanol de 3,3 para 6 levou a uma ligeira diminuição na seletividade para CH_4 , e a seletividade para H_2 melhorou muito. Isso quer dizer que razões molares maiores que 3,3 promoveram a reforma a vapor do CH_4 .

Klouz *et al.* (2002), estudaram a otimização do processo de reforma a vapor de etanol para aplicação em veículo elétrico. Neste trabalho, eles utilizaram catalisadores de cobre/níquel/sílica e foi variada a temperatura de reação de 300 °C até 600 °C, como também, a razão água/etanol de 1,5 até 5,5. Eles mostraram que, aumentando a temperatura da reação, tem-se um aumento na seletividade para H_2 e atribuíram 600 °C como sendo a melhor temperatura de reação, visto que foi a que apresentou maior seletividade para hidrogênio. Nesta temperatura, os autores variaram a razão molar $H_2O/EtOH$ (1,5 – 5,5) e verificaram que ocorreu um aumento de 10% na seletividade para H_2 ; uma diminuição de 16% na formação de carbono; um aumento na razão CO_2/CO , e uma queda de 12% na seletividade para CH_4 . Com este resultado, os autores fixaram a melhor razão $H_2O/EtOH$ em 3,7. Eles concluíram, que altas temperaturas levam a uma produção favorável de hidrogênio, com diminuição de metano e baixa deposição de carbono, além de diminuir a concentração de monóxido de carbono.

Santos *et al.* (2005) estudaram o efeito do teor metálico de cobalto (4, 10 e 20% em massa) em catalisadores de Co/Al_2O_3 aplicados à reforma a vapor de etanol a 400 °C com razão

molar água/etanol de 3:1. A conversão média de etanol em produtos, após 8 h de reação, foi de 47,5, 74,3 e 99,2%, para os catalisadores com 4, 10 e 20% de cobalto, respectivamente. Os autores verificaram que sobre o catalisador com 4% de metal, que foi o de menor recobrimento sobre a superfície, ocorreu a reação de reforma nos sítios metálicos do catalisador e reação de desidratação nos sítios ácidos da alumina e que o aumento do teor de cobalto para 20% levou a um recobrimento praticamente total do suporte Al_2O_3 , não mais ocorrendo a reação de desidratação do etanol em seus sítios ácidos. Verificaram também, que este catalisador promoveu a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água. Este comportamento foi indicado pelo baixo teor de CO presente nos efluentes e, conseqüentemente, pela maior produção de H_2 e CO_2 . De acordo com os autores, após 6 h de reação, devido à deposição de carbono, a reação de metanação ocorreu juntamente à reação de reforma a vapor do etanol e que o aumento do teor mássico de cobalto no catalisador acarretou em maior deposição de carbono em sua superfície.

Batista *et al.* (2003) estudaram a estabilidade e atividade de catalisadores 8%Co/ Al_2O_3 , 8%Co/ SiO_2 e 18%Co/MgO para a reforma a vapor de etanol. Em experimentos iniciais, os autores observaram que as espécies óxidas de cobalto não são ativas para a reforma a vapor de etanol, mas após a etapa de redução todos os catalisadores apresentaram uma conversão maior que 90%. Foi observado que a produção de hidrogênio aumenta rapidamente no início da reação até alcançar um patamar próximo a 70%. Além da formação de hidrogênio, ocorreu também a formação de CO, CO_2 e CH_4 , em quantidades que dependeram do suporte. Além disso, foi verificado para o catalisador Co/ Al_2O_3 formação de eteno, causada pela desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina e a decomposição do etanol leva a formação de metano para todos os catalisadores. Também há formação de carbono sobre todos os catalisadores após 8 – 9h

de reação sendo a maior quantidade para catalisador Co/Al₂O₃, provavelmente devido ao mecanismo de formação de carbono via eteno. Essa formação de carbono levou a diminuição da eficiência dos catalisadores durante a reação. Os mesmos autores em outro trabalho (2004) estudaram a reação de reforma a vapor de etanol com catalisadores de cobalto suportados em Al₂O₃ e SiO₂ (com teor metálico de 8 e 18% em massa) na temperatura de 400°C. Observaram um aumento na conversão de etanol e diminuição na quantidade de líquidos para catalisadores com maior quantidade de cobalto, e ainda que o CO produzido reagiu com água (reação gás-água) ou hidrogênio (metanação) apresentando alta conversão.

Zhang *et al.* (2006) estudaram catalisadores de Co, Ir e Ni suportados em CeO₂ preparados pelo método da deposição-precipitação para a reforma a vapor de etanol com respeito à atividade do metal e a estabilidade catalítica. Os ensaios catalíticos foram realizados nas temperaturas de 300°C a 700°C com razão molar água/etanol de 3/1. Os autores observaram que a conversão de etanol aumenta rapidamente com o aumento da temperatura de reação, e a completa conversão de etanol em CH₄, CO CO₂ e H₂ foi atingida a 450°C sobre os catalisadores Ir/CeO₂ e Ni/CeO₂, enquanto que para o catalisador Co/CeO₂ um aumento de temperatura, para 500°C foi necessário para converter o etanol e outros produtos intermediários, como acetaldeído e acetona em produtos com um carbono. A acetona observada nesse ensaio possivelmente foi formada a partir da descarbonilação de acetaldeído através da reação 4:

A formação de acetona foi acompanhada pela desativação através da formação de carbono:

Sobre o catalisador Co/CeO₂ ocorreu formação de acetona e uma pequena quantidade de CH₄ em baixas temperaturas, o que indica que Co possui baixa capacidade em quebrar a ligação C-C na molécula de etanol comparado ao metal Ni, que se mostrou maior capacidade de quebrar a ligação C-C, apresentando maior quantidade de CO e CH₄. Assim, os autores concluíram que, em baixas temperaturas, a reação de reforma a vapor do etanol depende fortemente da capacidade do metal em quebrar a ligação C-C.

Vargas *et al.* (2005) estudaram um óxido do tipo fluorita Ce-Zr-Co (Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,5}O_{8-δ}) para produção de hidrogênio através de reforma a vapor de etanol e de bioetanol na temperatura de 540°C. O bioetanol foi obtido através da fermentação simples da cana de açúcar com *Saccharomyces cerevisiae* como levedura. O óxido Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,5}O_{8-δ} foi sintetizado pelo método sol-gel baseado na decomposição térmica de precursores propionato. Para o etanol foi utilizado uma mistura etanol/água de 1/6 e para o bioetanol utilizou-se uma razão molar etanol/água de 1/5,95. Os ensaios catalíticos apresentaram uma conversão de 100% para o bioetanol durante as primeiras 11h de reação, com distribuição estável dos principais produtos de reação (H₂=70,1%; CO₂= 21,4% e CO=6,4%). Para a mistura etanol/água o desenvolvimento catalítico foi similar. A conversão foi total no início, mas sofreu um declínio após 9h de reação. Após 26h a conversão foi de somente 44% e a distribuição gasosa dos produtos foi 68,4% de H₂; 21% de CO₂ e 3,1% de CO. Os autores observaram que CH₄ é formado apenas nas primeiras horas de reação e que essa formação está relacionada com a formação de H₂. Eles consideraram a formação de metano a partir das reações 5 e 6:

(Reação 6)

Os autores concluíram que o desempenho do catalisador é similar tanto para a reação com etanol quanto com bioetanol, mas resultados ligeiramente melhores são obtidos com a reforma a vapor de bioetanol.

Diagne *et al.* (2002) investigaram catalisadores Rh/CeO₂, Rh/ZrO₂ e Rh/CeO₂-ZrO₂ com razões molares Ce/Zr=4, 2 e 1 para reação de reforma a vapor de etanol. Os suportes foram preparados por precipitação com solução de amônia. Em seguida, o metal Rh (2%) foi adicionado por impregnação de uma solução de RhCl₃.H₂O. Os autores observaram que abaixo de 200°C praticamente não ocorre reação para todos os catalisadores. Em 300°C, todos os catalisadores, exceto Rh/CeO₂ mostraram conversão de 100%. Entre 400°C e 500°C os catalisadores apresentaram comportamento similar com respeito à formação de H₂. Em ensaio conduzido a 450°C, observaram que a presença de ZrO₂ pura ou em adição a CeO₂ leva a uma diminuição na formação de CO. O catalisador que apresentou maior razão CO₂/CO foi o que possui quantidades iguais de Ce e Zr. A adição de Zr mostrou uma maior atividade para reações de oxidação. A ZrO₂ se mostrou mais eficiente para formação de CO₂ do que o suporte CeO₂. A razão para isso foi atribuída a alta atividade para reação de deslocamento gás-água sobre o catalisador de ZrO₂ e não a oxidação direta de CO a CO₂.

Llorca *et al.* (2002) estudaram a reação entre etanol e água na faixa de temperatura de 573 a 723K sobre catalisadores de cobalto suportados. Os catalisadores foram preparados por impregnação de Co₂(CO)₈ em MgO, γAl₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂ e Sm₂O₃. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando 100mg de catalisador e uma mistura de H₂O/etanol de 80/20 em volume (razão molar H₂O/etanol~13/1). Os autores observaram que a

conversão do etanol e a formação de CO_2 e H_2 aumentou com a temperatura para todos os catalisadores. Os valores obtidos em 723K ao longo do tempo mostraram uma queda na conversão do etanol para Co/TiO_2 e leve desativação para os catalisadores Co/MgO , Co/SiO_2 , Co/CeO_2 e $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$. Outras reações foram verificadas, como a decomposição do etanol a CH_4 , desidratação do etanol a eteno, desidrogenação do etanol a acetaldeído, decomposição do etanol a acetona e a reação de deslocamento gás-água. Sobre o catalisador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ observou-se grande formação de eteno, e sobre o Co/MgO ocorreu a menor conversão inicial em cada temperatura, e a principal reação sobre esse catalisador foi a formação de acetaldeído, reação essa que também foi a principal ocorrida sobre o catalisador Co/SiO_2 . Sobre o catalisador $\text{Co/V}_2\text{O}_5$, a conversão chegou a 100% na temperatura de 623K. Os catalisadores Co/ZnO , $\text{Co/La}_2\text{O}_3$, Co/CeO_2 e $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ mostraram seletividade para H_2 acima de 60% e formação de CO_2 acima de 20%. Sobre esses catalisadores as principais reações foram a reforma a vapor e a decomposição do etanol formando acetona.

Kaddouri e Mazzochia (2004) estudaram condições de síntese de catalisadores de Co/SiO_2 e $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ com 8% de metal para reação de reforma a vapor de etanol. Os catalisadores foram preparados pelos métodos da impregnação, método sol-gel e a combinação dos dois métodos. Através dos testes catalíticos observou-se que a natureza do suporte afeta fortemente a distribuição dos produtos nos catalisadores preparados por impregnação. Com Al_2O_3 , alta seletividade para H_2 e produtos oxigenados (líquidos) foi detectada. Com SiO_2 , ao contrário, não se verifica a formação de produtos oxigenados, mas a formação de H_2 é menor e a formação de CO e CH_4 permanecem altas. Para os catalisadores Co/SiO_2 , o método de preparação combinado impregnação/sol-gel foi superior aos métodos sol-gel e impregnação, mostrando melhor desempenho na produção de H_2 acompanhada de pequena

formação de CH_4 . Os autores observaram também o desempenho dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados pelos métodos impregnação, impregnação/sol-gel e sol-gel e verificaram que o catalisador obtido pelo método impregnação/sol-gel não produz CO e, apesar da alta seletividade para eteno, esse catalisador se mostrou promissor para a reação de reforma a vapor de etanol.

Reche (2004) fez estudos termodinâmicos da reação catalítica de reforma a vapor do etanol. De acordo com o autor, a conversão de etanol e água em gás carbônico e hidrogênio é termodinamicamente espontânea somente acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que sua decomposição para metano ou eteno pode ocorrer em temperaturas menores. Verificou também que a decomposição do etanol em gás carbônico é maior com o aumento da temperatura, portanto é de se esperar que o aumento da temperatura de reação ocasione uma maior conversão do etanol, como também maior uma formação de hidrogênio. O autor também mostrou que, durante a reação catalítica, os gases formados pela decomposição do etanol podem sofrer diversos tipos de reação, como a decomposição do metano para produção de hidrogênio. Além da reforma a vapor do etanol formar uma série de produtos gasosos, pode ocorrer também a formação de produtos líquidos. Os principais produtos líquidos que podem ser formados são: acetaldeído, acetona, éter etílico e ácido acético. O autor observou que a formação de acetaldeído pela oxidação do etanol é possível somente acima de $320\text{ }^\circ\text{C}$, a formação de acetona é espontânea para temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$, a formação de éter etílico ocorre a partir da desidratação do etanol e o ácido acético é formado através da oxidação do acetaldeído, sendo essa reação espontânea até $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Um mecanismo de reação, proposto por alguns pesquisadores para a reforma a vapor de etanol inclui as reações 7 e 8 seguidas das Reações de reforma a vapor de CH_4 (Reação 9) e de deslocamento gás-água (Reação 2) (Freni, 2002) Este mecanismo ocorre via formação de acetaldeído, o qual é decomposto em metano e monóxido de carbono. O metano é reformado com

vapor d'água e o monóxido de carbono também reage com a água (reação de deslocamento gás água, Reação 2). Se a reação ocorrer com alta razão H_2O/C , a reação de deslocamento é favorecida, reduzindo a quantidade de CO e aumentando o H_2 .

Outra possibilidade é o etanol ser decomposto diretamente para metano, monóxido de carbono e hidrogênio, conforme a reação 10.

Como a reforma a vapor é um processo endotérmico, há necessidade de fornecer energia ao sistema. Uma alternativa para melhorar esse problema é a reforma autotérmica, também chamada de reforma oxidativa.

2.2. Reforma Oxidativa do etanol

A produção de hidrogênio através da reforma oxidativa do etanol tem sido objeto de recentes estudos e desta maneira não é possível delinear determinadas características de catalisadores como estrutura e mecanismos que favoreçam a produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa de etanol.

A oxidação do etanol é exotérmica e necessita de uma rápida transferência de calor para evitar temperaturas excessivamente altas. A reforma a vapor é uma reação endotérmica, necessitando de fornecimento de calor para manter o sistema numa temperatura constante. Há duas maneiras de fornecer calor ao sistema: externamente, pela queima de algum combustível, ou internamente, pela co-alimentação de oxigênio ou ar e queima de uma porção do etanol, via reação de oxidação. No mínimo 0,61 moles de oxigênio por mol de etanol são requeridos para obter uma ΔH nula. Esta reação é dita reforma oxidativa ou reforma autotérmica do etanol (Reação 11).

Klouz *et al.* (2002), estudaram a oxidação parcial do etanol com $\text{O}_2/\text{EtOH} = 1,55$ e observaram que o aumento da temperatura de reação levou a maiores seletividades para H_2 e CO_2 . Para a reforma oxidativa do etanol a 600 °C, com $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 5,6$ e O_2/EtOH variando de 0,0-1,8, os resultados mostraram maximização na seletividade para H_2 , aumento da razão CO_2/CO e menor formação de CH_4 e carbono.

Fierro *et al.* (2005) estudaram a reação de reforma oxidativa do etanol para produção de hidrogênio para alimentar célula a combustível de eletrólito polimérico com diferentes catalisadores e com razão água/etanol e água/O₂ de 1,6 e 0,68, respectivamente, e temperatura variando de 923 a 1073K. Foram utilizados catalisadores de Ni/Al₂O₃ (11 e 20% de metal) e catalisadores bimetálicos, também suportados em Al₂O₃ sendo 20%Ni dopados com Cr, Fe, Zn ou Cu preparados pelo método de impregnação. Os autores observaram que o etanol e O₂ foram convertidos completamente em todas as temperaturas testadas. O aumento de temperatura levou ao aumento na seletividade para hidrogênio e total desaparecimento de metano. A formação de CO₂ obteve um máximo em 773K, diminuindo em temperaturas mais altas. Os catalisadores Ni/Al₂O₃ apresentaram seletividades diferentes, dependentes do conteúdo de Ni. Para os catalisadores bimetálicos, observou-se que a conversão foi completa para os catalisadores Ni/Cu e Ni/Fe em qualquer temperatura enquanto que os catalisadores Ni/Zn e Ni/Cr, a conversão é completa somente a 1023 e 1073K, respectivamente. A produção de H₂ ocorreu na seguinte ordem: Ni/Zn>Ni/Fe>Ni/Cr>Ni>Ni/Cu a 1073K.

Cavallaro *et al.* (2003) também estudaram a reforma autotérmica do etanol para produção de hidrogênio sobre catalisador 5%Rh/Al₂O₃ preparado por impregnação. Os testes catalíticos foram realizados com 160mg de catalisador, razão O₂/etanol entre 0,2 e 1,1 e mistura reacional com 9,6% de etanol, 80,4% de água e 10% de N₂ em volume. Para baixas razões O₂/etanol não ocorre total conversão do etanol, detectando-se etanol não convertido e para razões O₂/etanol= 0,45, a conversão do etanol chega a 100%, se mantendo constante. No processo de reforma autotérmica, a quantidade de O₂ parece influenciar a formação de CO. Para baixos conteúdos de O₂, a reação de deslocamento gás-água é mais rápida que a reação de descarbonilação de acetaldeído e reforma a vapor de metano. Altas quantidades de O₂ produziram grandes quantidades de CO₂.

Kugai *et al.* (2006) estudaram o efeito de cristalitos de CeO_2 comercial e preparado por calcinação nas propriedades de catalisadores bimetálicos de Ni-Rh preparados por co-impregnação frente à reação de reforma oxidativa de etanol para produção de hidrogênio para aplicação em células a combustível. As propriedades dos catalisadores foram investigadas por DRX, RTP, área superficial, quimissorção de H_2 e XPS. Os autores observaram que o catalisador bimetalico suportado em CeO_2 comercial, com menor tamanho de cristalito, é mais eficiente na quebra das ligações C-C e C-H para produção de H_2 e CO_x , exibindo uma baixa seletividade para subprodutos como monóxido de carbono, metano e acetaldeído.

Navarro *et al.* (2005) estudaram a reforma oxidativa do etanol sobre catalisadores de Pt suportados em Al_2O_3 modificados com Ce e La para produção de hidrogênio. Os autores observaram que a conversão do etanol sobre catalisadores de platina dependeu fortemente do tipo de suporte usado, aumentando na ordem: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Nos catalisadores contendo Ce os autores observaram uma melhor atividade, o que atribuíram a uma interação entre Pt e Ce, sendo que essa interação afeta a adsorção e decomposição de etanol a metano e monóxido de carbono e a reação de reforma desses produtos com água. Quando Ce e La estão presentes no mesmo suporte há uma baixa atividade catalítica, como consequência de uma menor interação Pt-Ce.

Uma das desvantagens do processo de reforma, seja oxidativa ou vapor, é a ocorrência de reações paralelas, ocorrendo formação de subprodutos como metano, eteno e monóxido de carbono, como produtos gasosos, e acetona, éter etílico, acetato de etila, aldeído e ácido acético, como produtos líquidos (Figura 2).

Figura 2: Produtos líquidos formados nos processos de reforma do etanol

2.3. Óxidos de cério (CeO_2) e zircônio (ZrO_2) e suas propriedades.

Catalisadores de metais suportados em CeO_2 e em ZrO_2 têm recebido muita atenção devido as interessantes propriedades desses suportes, como atividade, estabilidade térmica e existência de vacâncias aniônicas e catiônicas. Atualmente cresce o interesse sobre esses suportes para utilização nos processos de reforma para produção de hidrogênio.

O CeO_2 é utilizado em catalisadores automotivos devido às suas características intrínsecas que propiciam o armazenamento de oxigênio. O CeO_2 tem a habilidade de estocar excesso de oxigênio em condições pobres e liberar oxigênio em atmosferas ricas para oxidação de CO e hidrocarbonetos. Isso acontece devido à habilidade para se manter nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , dependendo das condições de oxigênio presentes. A mobilidade de oxigênio em CeO_2 é muito maior que a encontrada em óxidos convencionais tais como SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 . As espécies oxigênio presentes na superfície do óxido de cério podem ser removidas facilmente sob atmosfera redutora levando a formação de CeO_2 não estequiométrico, CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0,5$). Os íons Ce^{3+} formam os principais centros de defeitos, e a carga não balanceada é neutralizada por vacância de íons O^{2-} . O óxido de cério apresenta a estrutura fluorita quando reduzido em temperaturas abaixo de 900K. A estrutura fluorita de CeO_2 é apresentada na Figura 3. Nessa estrutura, íons Ce^{4+} formam um cubo de arranjo empacotado e todos os sítios tetraédricos são

ocupados por íons oxigênio enquanto que os sítios octaédricos permanecem vazios. A célula unitária pode ser considerado um cubo simples no qual os centros das faces e as extremidades são ocupadas por íons Ce^{4+} . Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo o cubo em oito pequenos cubos. As posições centrais de todos os pequenos cubos são ocupadas por íons oxigênio enquanto que as extremidades alternadas são ocupadas por Ce^{4+} (Rao e Mishra, 2003).

Figura 3: Estrutura fluorita de CeO_2 (Rao e Mishra, 2003).

O ZrO_2 é incorporado ao CeO_2 a fim de aumentar a concentração de defeitos necessária à mobilidade do oxigênio e a estabilidade térmica. Essa última propriedade é muito importante uma vez que os catalisadores automotivos devem suportar altas temperaturas sem perder suas propriedades reacionais. (Letichevsky, 2004). A Figura 4 apresenta uma ilustração da célula unitária do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Figura 4: Estrutura do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Fornasiero *et al.*, 1996).

As propriedades redox de óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ têm atraído muita atenção desde o início da década de 1990. Estudos iniciais reportam a notável habilidade do ZrO_2 inserido no retículo do CeO_2 para promover a redução do CeO_2 . O efeito do conteúdo de ZrO_2 na estabilidade térmica mostra que óxidos de composição $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com rica composição de ZrO_2 se mostram mais estáveis termicamente do que os óxidos com composição rica em CeO_2 (Monte e Kaspar, 2005). Uma das propriedades mais marcantes dos óxidos mistos CeO_2 - ZrO_2 comparado com CeO_2 puro é a habilidade de remover mais facilmente espécies oxigênio da região do “bulk” em temperaturas moderadas em amostras altamente sinterizadas (Kaspar *et al.*, 2003b).

Segundo Kaspar *et al.* (1999), de acordo com a composição dos óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ocorre a formação de diferentes estruturas cristalinas. Como mostrado na Figura 5, abaixo de 1273K o diagrama de fases mostra uma região de monofase de simetria monoclinica (*m*) para concentração molar de CeO_2 menor que 10%, enquanto que para alto conteúdo de CeO_2 (maior que 80%) a fase cúbica é observada. Na região de composição intermediária a verdadeira natureza da solução sólida CeO_2 - ZrO_2 ainda não é clara. Nessa região observa-se um número de fases estáveis e metaestáveis de simetria tetragonal. Três diferentes fases tetragonais *t*, *t'* e *t''* podem ser distinguidas por DRX e Raman. A forma *t* é estável, *t'* consiste em uma fase de transição e é metaestável e a forma *t''* é uma forma intermediária entre *t'* e *c*. A fase *t''* é muitas vezes referida como cúbica pois seu padrão de DRX é incluído na estrutura cúbica.

Figura 5: Diagrama de fase experimental do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Kaspar *et al.*, 1999).

Fornasiero *et al.*(1999), estudaram os óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por redução à temperatura programada. Eles observaram que a redução de CeO_2 puro apresenta dois picos: um em 770 e outro em 1100K atribuídos a redução de cério superficial e a cério da região do “bulk”, respectivamente. A redução de CeO_2 proposta pelos autores é apresentada na Figura 6. A mobilidade de oxigênio da região do “bulk” de CeO_2 é relativamente pequena. No caso dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, a alta mobilidade de oxigênio do “bulk” leva a observação de um pico de redução para uma única fase.

Figura 6: Redução de CeO_2 (Fornasiero *et al.*, 1999)

De acordo com Letichevsky *et al.* (2005), a incorporação de zircônio no retículo cristalino da CeO_2 cria uma alta concentração de defeitos melhorando assim a mobilidade de O^{2-} , e tal mobilidade pode explicar a excelente habilidade de estocar e liberar oxigênio. Essa propriedade permite a oxidação de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono. Os autores observaram que a utilização de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ como sal precursor na etapa de preparação do suporte misto, leva a uma mudança no parâmetro de rede e tem sido apontada como responsável pela formação da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Através da análise de difração de raios-X observaram pequenos valores para os parâmetros de rede, comparados a CeO_2 pura. Esses valores pequenos foram explicados como consequência da inserção de Zr^{4+} ($0,84\text{\AA}$) com raio menor que Ce^{4+} ($0,97\text{\AA}$) no retículo da CeO_2 . Quando o sal precursor utilizado é o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ocorre uma mistura de óxidos, formando CeO_2 de estrutura cúbica e ZrO_2 de estrutura tetragonal. Dessa maneira os autores

observaram que o precursor de Ce é o mais importante parâmetro para preparação dos catalisadores, pois define as fases cristalinas e consequentemente a redutibilidade do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Fally *et al.* (2000) estudaram a capacidade de armazenar oxigênio dos óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ após ciclos de redução e oxidação. Foram utilizados métodos para caracterizar essa propriedade redox como redução a temperatura programada com H_2 , oxidação a temperatura programada (TPO) e espectroscopia na região do infravermelho. Comparado ao CeO_2 puro, os óxidos mistos mostraram melhor redutibilidade, particularmente em condições brandas de redução ($T < 500^\circ\text{C}$).

Srinivas *et al.* (2003) estudaram o efeito da razão Ce/Zr em catalisadores $\text{NiO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para a reação de reforma a vapor do etanol. O catalisador de NiO/CeO_2 mostrou comportamento catalítico superior aos catalisadores convencionais de $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 ou MgO . Os catalisadores contendo a mistura $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentaram um comportamento superior ao obtido com a CeO_2 , mantendo suas propriedades redox após consecutivos ciclos de redução a alta temperatura seguida por re-oxidação. Segundo os autores, o papel da zircônia, quando incorporada na céria, é retardar a sinterização dos cristalitos de céria, facilitar a redução do Ce^{+4} para Ce^{+3} e aumentar e preservar as vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pela capacidade de estocagem de oxigênio. Quando Ce^{+4} , que tem número de coordenação igual a 8, é substituído por Zr^{+4} , com número de coordenação igual a 6, defeitos estruturais são gerados.

3. OBJETIVOS

Considerando a necessidade de buscar fontes alternativas de energia e conhecendo as vantagens obtidas pelo uso do hidrogênio, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados para aplicação no processo de reforma a vapor e oxidativa do etanol para produção de H_2 .

Os suportes utilizados γ Al_2O_3 , CeO_2 , e 20% CeO_2 - γ Al_2O_3 , preparado por impregnação, Além desses suportes também foram analisados catalisadores de cobalto suportados em soluções sólidas de CeO_2 - ZrO_2 preparadas pelo Método de Pechini

Os catalisadores foram caracterizados utilizando técnicas físicas e químicas e avaliados frente às reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Gases Utilizados

Carbonato de Zircônio	(Alfa Aesar)
Ácido Cítrico (anidro P.A.)	(Nuclear)
Ácido Nítrico – HNO_3 – 65% (P.A)	(Synth)
Etilenoglicol	(Synth)
Nitrato de Cério	(Alfa Aesar)
Nitrato de Cério Amoniacal	(Mallinc Krodtt)
Nitrato de Cobalto hexaidratado	(Alfa Aesar)
Gama- alumina ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)	(Alfa Aesar)
Sulfato de Bário	(Vetec)
Etanol – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – PA	(Synth)
Água Mili-Q	
Ar sintético (ultrapuro)	(AGA)
Hidrogênio (ultrapuro)	(AGA)
Nitrogênio (ultrapuro)	(AGA)
Ar sintético	(AGA)
Mistura para TPR ($\text{H}_2 = 1,96\%$; Ar: balanço)	(AGA)

4.2. Preparação dos catalisadores

4.2.1. Preparação dos suportes γ Al_2O_3 , CeO_2 , 20% CeO_2 - γ Al_2O_3 .

A γ Al_2O_3 utilizada como suporte passou pelo processo de trituração e as partículas foram selecionadas com tamanho entre 60-80 mesh (diâmetro: 0,208- 0,175 mm). Após esse procedimento, o suporte γ - Al_2O_3 foi calcinado a 500°C por 3h sob ar sintético, visando à remoção de água superficial e estabilização térmica.

O suporte CeO_2 foi preparado através da calcinação do sal nitrato de cério III hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a 500°C por 3h sob fluxo de ar sintético.

A matriz CeO_2 - γ - Al_2O_3 foi preparada com porcentagem mássica de 20% de CeO_2 . Primeiramente, pesou-se a quantidade necessária do sal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissolveu-se essa massa em água e transferiu-se para um balão contendo o suporte γ - Al_2O_3 . Em seguida esse sistema foi acoplado a um rotaevaporador de baixa pressão, mantido a 70°C até remoção do solvente. Após esse procedimento, a amostra foi levada à estufa em temperatura de 80°C por 24h para retirada da água residual. Finalmente, a matriz passou pelo processo de calcinação a 500°C por 3h sob atmosfera oxidante (ar sintético, 30 mL h⁻¹).

4.2.2. Preparação dos suportes solução sólida de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Os suportes de CeO_2 e ZrO_2 foram preparados pelo método baseado na patente de Pechini (SPRAGUE ELECTRIC, 1963) e é chamado método dos precursores poliméricos ou simplesmente método “Pechini”. Ele é baseado na formação de quelatos entre cátions metálicos. Nesta metodologia é introduzido um precursor catiônico, por exemplo, um sal orgânico, numa

mistura com um álcool polidroxilado (como o etilenoglicol) e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico), (Marcos e Gouvêa, 2004).

No caso da preparação de pós de ZrO_2 , a resina foi preparada pela adição de carbonato de zircônio a uma solução de etilenoglicol e ácido cítrico na proporção de 1 mol de cátion para cada 3 moles de ácido cítrico e uma relação mássica de 60:40 entre ácido cítrico e etilenoglicol. A adição do carbonato de zircônio à mistura de ácido cítrico e etilenoglicol não pode ser feita de maneira direta, pois esse precursor catiônico não se solubiliza na mistura, o que promove a formação de uma resina turva. A alternativa encontrada foi a dissolução prévia do carbonato de zircônio em ácido nítrico concentrado. A solução resultante foi então adicionada à mistura de etilenoglicol/ácido cítrico, gerando uma resina translúcida (Marcos e Gouvêa, 2004). Após esse procedimento, foi realizada a inclusão do aditivo (CeO_2). Nesse caso foi adicionado uma solução de nitrato de cério amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, nas seguintes proporções molares em relação a ZrO_2 : 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1.

Após a adição do nitrato de cério amoniacal, a resina foi colocada em banho de areia em temperatura constante de 120°C durante 24h para que ocorresse o processo de polimerização. Após, a resina foi mantida em estufa em temperatura constante de 110°C por 12h. Após esse tratamento, foi realizada a calcinação a 600°C em forno sob atmosfera oxidante no período de 3h, obtendo-se finalmente os pós de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

4.2.3. Impregnação do metal cobalto nos suportes

Para os catalisadores suportados em CeO_2 , $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $20\%\text{CeO}_2$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (impregnação) a quantidade mássica de cobalto metálico utilizada foi de 20%, enquanto que para os catalisadores

suportados em solução sólida de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Método Pechini), foi de 10%. Para isso preparou-se uma solução com a quantidade necessária do sal precursor do metal, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O metal foi impregnando nos suportes através de rotaevaporador de baixa pressão, mantido a 70°C até remoção do solvente.

4.2.4. Secagem

A secagem do precursor foi feita em estufa, à baixa temperatura, 80°C , por 24h. Ela teve como finalidade eliminar o excesso de solvente utilizado.

4.2.5. Tratamentos térmicos

Após a impregnação do agente ativo na forma de sal metálico, as amostras sofreram dois tratamentos térmicos, calcinação e ativação, para a obtenção do catalisador na forma óxida e, posteriormente, na forma reduzida.

Calcinação

É uma etapa muito importante na preparação do catalisador, pois as condições deste tratamento térmico (natureza da atmosfera, rampa de aquecimento, temperatura final) influenciam as propriedades texturais do catalisador, como porosidade e área específica, e também a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (Maluf, 2001).

A finalidade deste tratamento térmico é obter o catalisador na sua forma óxida, devido à evolução de produtos gasosos. Os precursores foram calcinados a 600°C por 3h sob fluxo de ar sintético de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A calcinação é responsável pela decomposição dos nitratos, para se obter óxidos metálicos.

Ativação

É a etapa final do processo de preparação do catalisador. Nela ocorre a redução dos óxidos presentes, obtendo-se o catalisador na forma metálica, tornando-o ativo para a reação química (Ciola, 1981). A ativação dos catalisadores ocorreu sob fluxo de hidrogênio de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 1h.

4.3. Caracterização dos catalisadores

Através da caracterização dos catalisadores é possível determinar propriedades físicas e químicas dos sólidos preparados, identificando estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do fenômeno catalítico.

Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados através das técnicas: espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) pelo método do pó, redução à temperatura programada (RTP), fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.), e espectroscopia de ultravioleta e visível (UV-vis NIR), com objetivo de identificar e caracterizar as espécies presentes nos catalisadores.

4.3.1. Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

A análise espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) permite a obtenção de informações superficiais, executando mapeamento da superfície do catalisador, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte.

Na análise de EDX, os raios-X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si, dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E), energia essa que é relacionada com a frequência da onda eletromagnética de raios-X (ν), pela relação $E=h\nu$, sendo h a constante de Planck. (Cienfuegos, 2000)

A equação de Moseley (Equação 1) pode ser reformulada em termos de energia conforme a Equação 2.

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad \text{(Equação 1)}$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

E = fótons de energia

h = constante de Planck

Z = número atômico do elemento X

C = constante

Esta carga de energia (E) é transformada em pulsos por um transitor de efeito de campo, sendo esse pulso proporcional à energia do fóton que é amplificado e transferido por um cabo até o processador de pulsos. Portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação. Fótons de energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector de EDX quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. O espectro de raios-X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra.

Para realização das análises foram feitas pastilhas dos catalisadores. A pastilha foi colada em fita adesiva de dupla face de carbono e em seguida a borda da pastilha foi envolvida com tinta prata.

As análises foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133eV.

4.3.2. Difração de Raios - X (DRX) pelo Método do Pó

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) sobre os materiais podem informar sobre a estrutura e o tamanho das partículas. Os raios X são suficientemente energéticos para penetrar nos sólidos, logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna.

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 de comprimento de onda λ . Se a amostra é cristalina ela é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexões e apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente (Cienfuegos, 2000).

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, podendo-se identificá-la. Para isso utiliza-se a Lei de Bragg (Cienfuegos, 2000) (Equação 3).

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

(Equação 3)

Onde,

θ = ângulo de incidência

λ = o comprimento de onda da radiação

n = ordem de refração

d = distância entre os planos inter-reticulares

Deste modo, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios-X de determinado comprimento de onda e traçando um espectro com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se através dos máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos.

Como os cristais que constituem os diferentes minerais apresentam diferentes distâncias interplanares, é possível identificar os principais minerais presentes comparando com dados de referência na literatura (JCPDS, 1994).

A técnica foi utilizada para identificação dos óxidos formados. As análises foram realizadas no equipamento Difratorômetro Rigaku Multiflex operando nas seguintes condições:

- Potência: 40kV/40mA
- Tubo de Cu: $\lambda.k.\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$
- Intervalo de varredura: 2θ de 5° a 80°
- Velocidade de varredura: 2° min^{-1}

4.3.3. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada tem seu fundamento na medida de consumo de hidrogênio, associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua forma mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como agente redutor, o que permite a medida do consumo de H_2 mediante um detector de condutividade térmica (Cardoso, 2001).

Redução à temperatura programada pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies óxidas presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução, sendo que o processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes e tem sido largamente aplicada na caracterização de catalisadores metálicos (Cardoso, 2001).

O perfil de RTP- H_2 consiste de um ou uma série de picos, que são obtidos registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H_2 . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumida na redução da espécie em questão.

Preparação das amostras para análise de redução a temperatura programada

Para as análises de RTP- H_2 utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. As análises de TPR foram realizadas pela introdução da amostra no reator tubular de quartzo em forma de “U”, o qual foi colocado no

forno que possui um controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. A amostra de catalisador (80 mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

O conjunto foi aquecido a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo gasoso de $30 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2/\text{Ar}$ (1,96 % v/v). O fluxo foi regulado através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura, com início em 30°C e término a 1000°C sendo que, após chegar a temperatura de 1000°C , o experimento foi mantido nessa temperatura durante 30 min. A análise foi realizada nas mesmas condições para todos os catalisadores.

4.3.4. Fisissorção e Nitrogênio (Método B.E.T)

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular adsorvida na superfície analisada.

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e podem interferir sobre a seletividade de uma reação catalítica.

O número de moléculas necessário para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado através do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura.

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) com o equipamento Quantachrome Corporation NOVA – 1200.

A amostra era colocada em um porta amostra onde era tratada a vácuo e à temperatura de 190 °C por 2h para desgaseificação. Então, era transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entrava em contato com o porta-amostra e a análise se iniciava com a passagem do gás nitrogênio dentro da amostra, condensando. As pressões $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ foram variadas e o fenômeno de adsorção foi ocorrendo.

Brunauer, Emmett e Teller (1938), elaboraram um método que permite determinar a área superficial específica, considerando que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (Equações 4 e 5) (Brunauer, Emmett e Teller, 1938)

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1)}{V_m C p_0} p \quad (\text{Equação 4})$$

onde,

V: volume de gás adsorvido na pressão p/p₀;

V_m: volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada (m³.g⁻¹);

p₀ e p: são a pressão de vapor do adsorbato e a pressão do gás.

C: constante física característica do sistema. $C = \exp\left(\frac{L_1 - L_2}{RT}\right)$, onde L₁ é o calor de adsorção e L₂ o calor latente de liquefação.

Logo, a partir do gráfico $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ em função de $\frac{p}{p_0}$, determina-se V_m e o valor de C.

Conhecendo-se V_m a superfície específica (S_{BET}) pode ser calculada pela Equação 5:

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

τ : área ocupada por uma molécula de nitrogênio na temperatura de -196 °C;

N: número de Avogadro;

V_M : volume molar de N_2

$\frac{V_m}{V_M}$: correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir

uma monocamada (mol.g^{-1})).

4.3.5. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis NIR)

A região do espectro eletromagnético de comprimento de onda entre 200-380nm é conhecida como ultravioleta e a região entre 380-780nm é conhecida como região do visível, responsável pela cor de substâncias e objetos (Cienfuegos,2001).

A absorção da radiação no ultravioleta e do visível excita elétrons da molécula, dando origem às transições eletrônicas. A absorção molecular na região do UV e do visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado

(Cienfuegos, 2001). De maneira geral, o tempo que o elétron permanece no estado excitado é da ordem de 10^{-8} s, sendo que em seguida, o excesso de energia é emitido de forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou de forma não radiativa (decaimento térmico). Neste trabalho, utilizou-se a espectroscopia de absorção (transmissão) UV-vis, cuja forma de relaxação é a não-radiada, isto é, sem re-emissão de luz.

Em geral, os espectros de compostos de metais de transição d, em solução ou no estado sólido (policristalino) são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas situadas em valores altos de comprimentos de onda λ , entre 350-700nm. Tais bandas são atribuídas a transições d-d. Por outro lado, em valores mais baixos de comprimentos de onda, geralmente <350nm, são observadas bandas mais intensas, correspondentes a transições eletrônicas permitidas, ou seja, às bandas de transferência de carga. Essas bandas são muito importantes na caracterização de catalisadores sólidos, pois fornecem informações sobre as propriedades do sólido no “bulk”, além de aspectos da superfície do catalisador, como vibrações e transições eletrônicas de moléculas adsorvidas e transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência. A luz espalhada pela amostra e pela referência é coletada por uma esfera de integração e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), que encontra-se interfaceada a um software, o qual através de funções matemáticas correlaciona os dados da análise segundo a teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), baseada na função apresentada pela Equação 6:

$$F_{SKM}(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = K/S$$

Equação 6

onde R_{∞} corresponde à reflexão difusa da amostra, uma das funções matemáticas desenvolvidas pelo software, e está relacionada a uma absorção aparente (K) e um coeficiente de espalhamento (S).

De acordo com essa teoria, o fluxo de luz incidente e espalhada é aproximado a dois fluxos perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém em direções opostas, onde um deles é o fluxo de iluminação e o outro é o fluxo de luz difusivamente espalhada.

A função de remissão SKM relaciona a reflectância difusa de uma amostra compactada determinada experimentalmente para K e S. Na condição S, $F_{SKM}(R_{\infty}) \propto K$, e um gráfico de $F_{SKM}(R_{\infty})$ versus concentração de espécies absorvidas seria uma linha passando pela origem. Essa relação linear pode ser usada para estudos quantitativos de amostras na forma de pó, estendida em camadas contendo íons metálicos uniformemente distribuídos em baixas concentrações. A função de remissão SKM depende fortemente do tamanho de partículas para absorbentes fracos, mas não para absorbentes fortes os quais absorvem quase todos os fótons incidentes (Rao e Sahu, 2001).

As análises de UV-vis NIR foram realizadas em um equipamento Cary 5G UV-Vis NIR Spectrophotometer Varian. Devido à alta porcentagem de metal cobalto nos catalisadores, foi feita uma diluição dos mesmos com Sulfato de Bário, na proporção 1/1 em massa.

4.4. Ensaios Catalíticos

Após a caracterização dos catalisadores, estes foram avaliados na reforma a vapor de etanol e na reforma oxidativa do etanol através de uma linha de reação acoplada a um cromatógrafo a gás para identificação e quantificação dos gases formados durante a reação. A linha de reação utilizada para os testes catalíticos é apresentada na Figura 7.

Figura 7: Linha de reação utilizada para testes catalíticos.

A mistura água/etanol da alimentação é conduzida por uma bomba de baixa vazão (Figura 7 – a) até o evaporador que se encontra a 180 °C (Figura 7 – b). Após sair do evaporador, agora na fase gasosa, os reagentes seguem para o reator (Figura 7 – c) que fica situado dentro do forno de aquecimento. Um detalhe do reator pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Reator utilizado na reação catalítica.

A mistura efluente do reator passa por um condensador (Figura 7 - d), onde ocorre a separação da fase líquida e gasosa.

A fase líquida fica retida até o final da reação, quando é coletada para análise dos produtos formados. A análise desta fase foi realizada em um cromatógrafo à gás VANDEN- HP modelo VDC-5890A com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar FFAP de 25 m, com diâmetro interno de 0,2 mm e espessura do filme de 0,33 μm . A temperatura de início da corrida foi 30 °C e a temperatura final foi 200 °C, com aquecimento de 5 °C/min, sendo H_2 o gás de arraste. Alguns produtos líquidos não formados na reação de reforma a vapor de etanol foram verificados na reação de reforma oxidativa do etanol. Esses produtos foram identificados através de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas SHIMADZU modelo GCMS – QP 5050.

A fase gasosa atravessa primeiramente um filtro empacotado (Figura 7 - e) com zeólita, cuja função é reter possíveis vestígios da fase líquida. A análise desta fase gasosa foi realizada em um cromatógrafo à gás VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800, com dois canais (Figura 7-f). O primeiro canal possui duas colunas em série, uma Porapak-N de 2 m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3 m de comprimento, ambas de 1/8” de diâmetro interno e utilizavam hélio como gás de arraste. A Porapak-N era destinada a separação do CO_2 e eteno, enquanto que a peneira molecular 13 X foi utilizada para a separação de N_2 , CO e CH_4 . No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e esta foi utilizada exclusivamente para separação do H_2 , sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em cada canal, o detector utilizado foi um DCT.

O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual através de um software adequado realiza a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (Collins, 1990). É uma técnica com excelente poder de resolução tornando possível a análise de diferentes substâncias numa mesma amostra. Um dos principais motivos que a tornam uma técnica de uso bastante acentuado é a sensibilidade, fazendo com que haja necessidade de uma pequena quantidade de amostra para análise (Skoog *et al.*, 2002).

A função do gás de arraste é levar moléculas da amostra a ser separada até o detector, passando pela coluna onde a separação irá ocorrer e não deve interagir com a fase estacionária e nem com a amostra, (Lanças, 1993). O parâmetro mais importante para escolha do gás de arraste é a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais empregados são H_2 , He e N_2 e a vazão do gás de arraste, deve ser controlada e mantida constante durante a análise.

O detector de condutividade térmica (DCT) é um detector de resposta universal, sensível à concentração. Seu funcionamento baseia-se no fato de que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para um corpo mais frio é proporcional, dentre outros fatores, a condutividade térmica do gás que separa estes corpos. Assim, a velocidade de perda do calor pode ser usada como medida da composição do gás (Skoog *et al.*, 2002).

4.4.1. Condições de operação dos ensaios catalíticos

Pesou-se a massa desejada do catalisador (150mg) e adicionou-a sobre uma camada de quartzo moído, colocada acima da placa sinterizada do reator tubular de quartzo. Os catalisadores foram reduzidos “in situ” para a reação catalítica, visto que a fase ativa é a fase metálica. A condição de redução utilizada foi a seguinte:

Temperatura: 650 °C

Fluxo de gás: 30 mL min⁻¹

Composição do gás: 99,95% H₂

Tempo de redução: 60 min

Após a redução, limpou-se o sistema com nitrogênio enquanto atingia-se a temperatura desejada para a reação.

Para iniciar a reação, desligava-se o nitrogênio e ligava-se a bomba de baixa vazão que continha a mistura água/etanol, mantendo-se a vazão constante. As condições de reação são apresentadas abaixo:

Massa de catalisador: 150 mg

Temperatura de reação: 400, 500 e 600°C.

Razão Molar água/etanol: 3/1 e 4/1

Vazão: 2,5 mL min⁻¹

Tempo de reação: 6h

Para iniciar a reação de reforma oxidativa do etanol, após 30 min de acionamento da bomba de baixa vazão que continha a mistura água/etanol, mantida na mesma vazão utilizada para reforma a vapor, ligava-se o ar sintético, com 21% de O₂. Esse tempo de 30 min entre o acionamento da bomba e a adição de oxigênio foi necessário para formar uma atmosfera de vapor dentro do reator evitando que oxigênio entrasse em contato direto com o catalisador oxidando a

fase metálica de cobalto. As reações foram realizadas a 500°C, sob dois fluxos contantes de ar, 6,7mL.min⁻¹ e 8,4mL.min⁻¹, com razão molar dos reagentes (água/etanol/oxigênio de 3/1/0,16 e 3/1/0,2).

4.4.2. Análise dos produtos da reação – Cálculo da conversão, seletividade e rendimentos.

A conversão do etanol foi calculada a partir da Equação 7:

$$X_{Etanol} = \frac{n_{total} - n_{residual}}{n_{total}} \times 100 \quad \text{(Equação 7)}$$

onde:

n_{total} = número de mol de etanol alimentado

$n_{residual}$ = número de mol de etanol não reagido

Para os produtos gasosos foram feitas curvas analíticas utilizando padrões de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno. A seletividade para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mols de produto formado e os mols de etanol convertido (Equação 8).

$$S \text{ (seletividade)} = \frac{\text{mol produzido}}{\text{mol etanol convertido}} \quad \text{(Equação 8)}$$

A determinação do número de mols de cada produto líquido formado, foi através da técnica de cromatografia gasosa. Utilizando-se padrões externos, foram preparadas várias soluções de concentração conhecida para obter as curvas analíticas para cada um dos produtos do efluente líquido, dentre eles, 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 mol.L^{-1} , multiplicando esta concentração pelo volume de líquidos condensado, e dividindo pelo tempo de reação, determinou-se o número de mols de cada produto líquido na unidade de tempo. O cálculo de rendimento em produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado está apresentado na Equação 9.

$$\text{Rendimento}_i = \frac{\text{mol}_{\text{produto líquido}}}{\text{mol}_{\text{etanol alimentado}}} \quad (\text{Equação 9})$$

4.5. Análise Elementar – Determinação de Carbono após a reação

Durante o ensaio catalítico, um produto formado, dependendo do catalisador, é carbono. A formação de carbono é indesejável pois leva a desativação do catalisador.

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

O princípio de operação é baseado em três passos: retenção da amostra em um porta-amostra confeccionado de estanho, posterior oxidação da mesma, 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 um detector de condutividade térmica (DCT).

O ponto mais importante da análise 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 DCT 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 DCT, após a combustão, são, respectivamente, CO₂, H₂O, N₂ e SO₂.

O equipamento utilizado foi o Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O, equipado com coluna Porapak PQS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho foram divididos em duas partes. Na primeira estão apresentados os resultados obtidos para os catalisadores de cobalto suportados em CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e na segunda parte, encontram-se os resultados obtidos para os catalisadores de cobalto suportados em óxidos mistos do tipo $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$).

5.1. Catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co/CeO_2 e $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.1.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Com as análises de EDX obteve-se uma avaliação semi-quantitativa do teor de cobalto presente nos catalisadores $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Tabela 1 mostra a média percentual de cobalto nos catalisadores. Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram uma percentagem metálica próxima à esperada. As análises de EDX para cada catalisador foram feitas em três pontos distintos de uma mesma amostra, correspondendo à percentagem local de cobalto. Os valores destas medidas são apresentados no ANEXO A, onde se pode observar nos valores que o metal cobalto está presente nas três medidas, porém com regiões ricas e pobres do elemento individualmente e por isso observam-se algumas diferenças de valores entre as medidas.

Tabela 1: Média percentual de metal nos catalisadores obtida por EDX

Catalisador	<i>Nominal</i>	<i>EDX (Real)</i>
	Cobalto (%)	Cobalto (%)
$\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	20	22,11
Co/CeO_2	20	21,16
$\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	20	20,30

5.1.2. Fisissorção de N₂ - Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

A Tabela 2 apresenta os valores de área superficial dos catalisadores analisados e de seus respectivos suportes.

Tabela 2: Apresentação das áreas superficiais de suportes e catalisadores

Amostra	Área Superficial (m ² /g)
γ Al ₂ O ₃	220,0
CeO ₂	43,5
20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	126,8
Co/ γ Al ₂ O ₃	109,3
Co/CeO ₂	18,2
Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	57,3

Os resultados mostram que o CeO₂ apresenta baixa área superficial (43,5 m²/g) comparada à alta área da γ Al₂O₃ (220,0 m²/g). Observa-se que a redução de área para os três suportes quando se adiciona a fase metálica é de aproximadamente 50%. A adição de 20% de CeO₂ sobre γ Al₂O₃ também levou a redução da área de aproximadamente 40%. A diminuição da área após adição da fase metálica sobre os suportes ou quando CeO₂ é adicionado à γ Al₂O₃ ocorre devido à obstrução de poros de menor diâmetro da alumina, no caso do suporte 20%CeO₂- γ Al₂O₃ e a obstrução de poros dos suportes no caso dos catalisadores.

5.1.3. Difração de Raios-X (DRX) Pelo Método do Pó

Os difratogramas de raios-X dos suportes γ Al_2O_3 , CeO_2 , $(20\%) \text{CeO}_2$ - γ Al_2O_3 após calcinação a 500°C por 3h são apresentados na Figura 9. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com arquivos de dados (JCPDS) que se encontram no ANEXO B.

Figura 9: Difratogramas de raios-X dos suportes. (a): γ Al_2O_3 ; (b): CeO_2 ; (c): $20\% \text{CeO}_2$ - γ Al_2O_3

As amostras contendo γ Al_2O_3 e CeO_2 puros apresentam picos característicos de cada óxido, conforme padrões da literatura. O suporte γ Al_2O_3 apresentou picos de difração centrados nos ângulos de Bragg $2\theta = 37,01^\circ$; $39,3^\circ$; $45,91^\circ$; $60,58^\circ$; $66,94^\circ$. Esses picos caracterizam-se pela baixa intensidade e por serem alargados, indicando baixa cristalinidade do suporte. Já o suporte CeO_2 apresentou picos de difração em ângulos de Bragg $2\theta = 28,6^\circ$; $33,11^\circ$; $47,64^\circ$; $56,47^\circ$; $59,30^\circ$; $69,50^\circ$; $76,86^\circ$; $79,10^\circ$. Esses picos possuem maior intensidade e são mais definidos caracterizando o CeO_2 como um óxido cristalino, de estrutura fluorita, cúbica de face centrada. O difratograma do suporte misto $20\% \text{CeO}_2$ - γ Al_2O_3 apresenta todos os picos de difração dos óxidos

isolados, porém em menor intensidade comparado aos óxidos puros. Por essa observação pode-se dizer que a estrutura cristalina de cada óxido não sofreu alteração em grande extensão e que não ocorreu a formação de uma única fase, mas sim a coexistência das duas fases.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores Co/ γ Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/_{20%}CeO₂-Al₂O₃ obtidos após calcinação a 600°C por 3h são apresentados na Figura 10. Observa-se nos difratogramas a presença dos picos referentes ao suportes γ Al₂O₃ e CeO₂ e da mistura óxida _{20%}CeO₂/ γ Al₂O₃ já apresentados na Figura 8. Observa-se nesses catalisadores a presença de picos de difração em ângulos de Bragg $2\theta = 31,29^\circ$; $36,94^\circ$; $44,97^\circ$; $55,91^\circ$; $59,32^\circ$; $65,43^\circ$. Esses picos, de acordo com a literatura (JCPDS, 1994), correspondem à fase Co₃O₄ de estrutura espinélica. Nos difratogramas dos catalisadores Co/ γ Al₂O₃ e Co/_{20%}CeO₂- γ Al₂O₃-, os picos em $2\theta = 31,29^\circ$; $36,94^\circ$ e $65,43^\circ$ apresentam uma maior intensidade comparada ao difratograma do catalisador Co/CeO₂. Supõe-se nesse caso que ocorreu formação de pequena quantidade de CoAl₂O₄. De acordo com Arnouldy e Moulijn (1985) é possível a formação de aluminato de cobalto não estequiométrico, do tipo CoO- γ Al₂O₃ na temperatura utilizada para calcinação dos catalisadores, 600°C.

Figura 10: Difratogramas dos catalisadores. (a) Co/ γ Al₂O₃; (b) Co/CeO₂; (c): Co/_{20%}CeO₂-Al₂O₃

A Tabela 3 apresenta os valores de tamanho médio de partícula de Co_3O_4 ($d\text{Co}_3\text{O}_4$), que foram calculados através do pico mais intenso de Co_3O_4 ($2\theta = 36,94^\circ$) usando a fórmula de Sherrer (Equação 10). O diâmetro médio de partícula de cobalto metálico ($d\text{Co}^0$) foi calculado a partir do $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ usando a Equação 11. A dispersão do cobalto metálico (D) pode ser calculada através do tamanho médio de partícula, assumindo que as partículas metálicas são esféricas com densidade de sítio de $14,6 \text{ átomos/nm}^2$, através da Equação 12 (Xu *et al.*, 2005).

$$L = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

$L = d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ – tamanho médio de partícula (nm)

β = largura de meia altura do pico mais intenso de Co_3O_4 (radianos)

λ = comprimento de onda da radiação incidente (nm)

θ = ângulo correspondente à metade do ângulo de Bragg ($^\circ$)

$$d\text{Co}^0 = 0,75 \cdot d\text{Co}_3\text{O}_4 \quad (\text{Equação 11})$$

$$D = 96/d\text{Co}^0 \quad (\text{Equação 12})$$

Tabela 3: Valores de $d\text{Co}_3\text{O}_4$, $d\text{Co}^0$ e D para os catalisadores.

Catalisador	$d\text{Co}_3\text{O}_4$ (nm)	$d\text{Co}^0$ (nm)	D (%)
Co/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	22,76	17,07	5,62
Co/ CeO_2	36,00	27,00	3,55
Co/ $_{20\%}\text{CeO}_2$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	23,72	17,79	5,39

Pode-se observar que o tamanho de partícula óxida e, conseqüentemente, o diâmetro médio da partícula metálica de Co e a dispersão sofreram variação quando se compara os diferentes suportes. Pode-se dizer que esses valores estão relacionados à área superficial dos suportes e catalisadores, suportes de maior área como $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ levam a menores partículas e proporciona melhor dispersão. Já o suporte CeO_2 , com menor área leva a formação de partículas maiores. Os valores de área superficial dos suportes e catalisadores foram apresentados na Tabela 2.

5.1.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 11 apresenta o perfil de RTP para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e para o catalisador Co/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Observa-se que o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ não sofre redução no intervalo de temperatura em que se realiza a análise. No perfil de RTP do catalisador, observa-se a presença de dois picos de redução, em 580°C e 751°C . De acordo com Xiong *et al.* (2005), esses picos não correspondem à redução direta da fase Co_3O_4 a Co^0 , pois esta ocorreria entre 300°C e 450°C , nem a redução de CoAl_2O_4 que ocorre em temperatura da ordem de 800°C . Apesar de vários estudos já realizados com catalisadores Co/ Al_2O_3 , ainda existem controvérsia sobre a atribuição dos picos de redução desse catalisador. Meng *et al.* (1997) atribui o referente pico em 580°C (Figura 11) à redução de Co_3O_4 altamente disperso. Alguns autores sugerem que esse pico é atribuído aos dois passos de redução de partículas relativamente grandes de Co_3O_4 a Co^0 via CoO (Jongsomjit *et al.* 2001), enquanto que outros autores atribuem esse pico a redução de Co_3O_4 a CoO , embora uma fração desse pico pode corresponder a redução de espécies CoO no “bulk” a Co^0 (Jacobs *et al.*, 2003). Já o pico de redução centrado em 751°C na Figura 11 corresponde à redução de uma fase $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ (aluminato não estequiométrico). Parte do Co_3O_4 se decompõe em CoO e íons Co^{2+} se

difundem no retículo do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar uma fase aluminato de cobalto do tipo espinélio superficial (Wang *et al.* 2006). Arnouldy; e Moulijn (1985) afirmam que os íons Al^{3+} polarizam a ligação $\text{Co} - \text{O}$ que é pouco covalente, aumentando a carga efetiva dos íons Co e, conseqüentemente, a energia reticular, resultando num aumento na temperatura de redução do óxido.

Figura 11: Perfil de RTP para suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e catalisador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A Figura 12 apresenta o perfil de RTP do suporte CeO_2 e do catalisador Co/CeO_2 . De acordo com Holmgren e Andersson (1998), os óxidos de cério são capazes de armazenar oxigênio quando se encontram em uma atmosfera oxidante e de liberar oxigênio em uma atmosfera redutora. Esses dois processos ocorrem através do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Dessa maneira, o perfil de redução do óxido de cério em atmosfera de H_2 está relacionado a esse processo redox com a possibilidade de liberação de oxigênio.

Observa-se no perfil de RTP do suporte CeO_2 (Figura 12) que esse óxido sofre redução em duas regiões de temperatura: redução em baixa temperatura, 478°C e 565°C e um pico em alta temperatura, 901°C. Esses resultados são similares aos apresentados por Santos (2005) e Rao (2003). Os picos de redução em baixa temperatura correspondem à redução da superfície de CeO_2

recoberta por oxigênio (ânions O^{2-} ou O^-) com a formação de óxidos de cério não estequiométricos do tipo Ce_yO_x . De acordo com Rao (2003) os íons oxigênio que recobrem a superfície de CeO_2 podem ser facilmente removidos em temperaturas mais baixas. Já o pico de redução localizado em $901^\circ C$ (Figura 12) corresponde à redução de cério no “bulk” do material através da eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a conseqüente formação de Ce_2O_3 (Reação 12). A redução de oxigênios do “bulk” do material ocorre em maiores temperaturas porque esses oxigênios necessitam ser transportados para a superfície antes de serem reduzidos.

Observando o perfil de RTP do catalisador Co/ CeO_2 verifica-se a presença de quatro picos de redução. Os picos em menores temperaturas ($402^\circ C$, $505^\circ C$ e $568^\circ C$) correspondem à redução de espécies de cobalto. Mas, como se pode observar no perfil de RTP do suporte, os picos de redução superficial de CeO_2 também estão nessa região de temperatura, podendo-se dizer que os picos de redução de cobalto e de CeO_2 estão sobrepostos nessa região.

De acordo com Lin *et al.* (2004), a redução de Co_3O_4 sobre suportes de CeO_2 ocorre em duas etapas: $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$. Então, o primeiro pico de redução do catalisador localizado em $402^\circ C$ (Figura 12) corresponde a redução de Co_3O_4 a CoO , de acordo com a Reação 13:

O segundo pico, localizado em $505^\circ C$ (Figura 12), é devido a redução de CoO a cobalto metálico, de acordo com a Reação 14

(Reação 14)

O terceiro pico atribuído à redução de cobalto pode ser devido à formação de espécies óxidas de cobalto com uma maior interação com o suporte CeO_2 , ou também a redução de CeO_2 superficial.

O quarto pico, em (930°C) , corresponde à redução de CeO_2 no “bulk” do material através da eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a conseqüente formação de Ce_2O_3 . O aumento de temperatura comparado ao suporte pode ser devido à interação das fases oxidadas de cobalto com o suporte.

Figura 12: Perfil de RTP do suporte CeO_2 e catalisador Co/CeO_2

A Figura 13 apresenta os perfis de RTP do suporte $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e do catalisador $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. O suporte apresenta três picos de redução que, de acordo com Navarro *et al.*(2005) esse processo de redução pode ser atribuído a mudanças na extensão e na natureza da interação entre CeO_2 e $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. O pico em 457°C (Figura 13) corresponde à redução de oxigênio na superfície das espécies de CeO_2 altamente dispersa sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. O segundo pico, em 626°C , corresponde à redução de espécies de CeO_2 com alto grau de dispersão sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo que essa redução leva a formação da fase CeAlO_3 (Damyanova *et al.*, 2002). O terceiro pico, em

928°C, corresponde à remoção de oxigênio do “bulk” do material. O perfil de RTP do catalisador Co/20%CeO₂-γAl₂O₃ (Figura 13) apresenta quatro picos de redução. Novamente, os picos em menores temperaturas, 384°C, 556°C e 725°C, correspondem à redução de espécies de cobalto, e a redução do suporte, ocorrendo sobreposição de picos de redução de cobalto e do suporte. O primeiro pico, em 384°C é atribuído à redução de cristalitos de Co₃O₄. Os picos situados em 556°C e 725°C referem-se à redução de espécies de Co²⁺ com diferentes níveis de interação com o suporte misto CeO₂ – Al₂O₃. O pico em 725°C refere-se também a à redução de espécies de CeO₂ com alto grau de dispersão sobre γ Al₂O₃, sendo que essa redução leva a formação da fase CeAlO₃. O quarto pico (942°C) corresponde à remoção de oxigênio do “bulk” do material.

Figura 13: Perfis de RTP do suporte 20%CeO₂-γAl₂O₃ e correspondente catalisador Co/20%CeO₂-γAl₂O₃

Através das áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto H₂ foi necessário para reduzir a fase óxida e qual o grau de redutibilidade, ou seja, quanto das fases óxidas foi reduzido. Esses valores para os suportes CeO₂ e 20%CeO₂-γAl₂O₃ e para os catalisadores Co/γAl₂O₃, CoCeO₂ e Co/20%CeO₂-γAl₂O₃ são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos suportes CeO_2 e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

	CeO_2	$20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
Área total obtida	6210	2221
Nº mol de Ce em 80mg (10^{-5} mol)	48,77	9,75
Nº mol de H_2 teórico (10^{-5} mol)	24,39	4,88
Nº mol de H_2 consumido (10^{-5} mol)	9,03	3,23
Redutibilidade (%)	37,00	66,17

Através da Tabela 4 pode-se verificar que não ocorreu a redução total dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} , pois o número de moles de H_2 teoricamente necessários para a redução é maior do que o apresentado através das áreas dos picos de redução. Pode-se verificar que o suporte $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma maior redutibilidade comparada ao suporte puro, podendo-se atribuir esse fato à dispersão do óxido de cério sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 5: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/CeO_2 e $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

	$\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Co/CeO_2	$\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
Área total obtida	17785	26469	16792
Nº mol de Co em 80mg (10^{-5} mol)	28,20	29,10	27,90
Nº mol de H_2 teórico (10^{-5} mol)	37,60	39,20	37,20
Nº mol de H_2 consumido (10^{-5} mol)	25,90	38,40	24,40
Redutibilidade (%)	68,90	98,00	65,59

Através da Tabela 5 observa-se que a maior parte do óxido de cobalto presente nos catalisadores foi reduzida a Co^0 . A redução da fase óxida de cobalto parece estar relacionada com a área superficial pois observa-se que os catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, que possuem áreas maiores apresentaram grau de redutibilidade próximos e menor que o catalisador

Co/CeO₂, que possui área superficial menor e teve sua fase óxida de cobalto reduzida quase que totalmente.

5.1.5. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-vis NIR)

As Figuras 14 e 15 apresentam os espectros de UV-vis dos suportes e dos catalisadores, respectivamente. Os suportes apresentam bandas na região do ultravioleta, enquanto que os catalisadores apresentam, além das bandas na região do ultravioleta, bandas na região do visível. O espectro do suporte γ -Al₂O₃ apresenta uma entrada de absorção em 270 nm. Já o suporte CeO₂ apresenta três bandas de absorção características, em 236, 280 e 306 nm. As bandas em 236 e 280 nm no espectro de UV-vis de CeO₂ são designadas à transição de transferência de carga (baixa coordenação) de $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ e $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, respectivamente. A banda de absorção em maior comprimento de onda, 320 nm, é atribuída a transição interbanda de CeO₂. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Rao e Sahu (2001). Observa-se no espectro do suporte misto 20%CeO₂- γ -Al₂O₃ que as bandas características de CeO₂, estão presentes, porém com menor intensidade de absorção, mas sem sofrer alteração na localização.

Nos espectros de UV-vis dos catalisadores (Figura 15) pode-se observar o mesmo comportamento entre as bandas dos catalisadores e dos respectivos suportes, sendo as bandas localizadas nos mesmos comprimentos de onda, porém verifica-se uma pequena diminuição na intensidade das bandas, quando se compara os espectros de suportes e catalisadores, provavelmente devido a adição do metal cobalto aos suportes.

As linhas tracejadas em 450 e 750nm representam as bandas de absorção de cobalto. Observa-se que as bandas se tornam mais intensas com o aumento da área superficial dos catalisadores, o que está de acordo com estudos feitos por Tang *et al.* (2006). Essas bandas foram

atribuídas à formação de Co_3O_4 (Wang *et al.* 2006). Trigueiro *et al.* (2006) afirmam que essas duas bandas demonstram a formação da estrutura espinélica de Co_3O_4 (representada por $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$) a qual é constituída por íons Co(II) e Co(III) em coordenações tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

Figura 14: Espectros de UV-vis dos suportes $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 15: Espectros de UV-vis dos catalisadores $\text{Co/CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

5.1.6. Ensaaios Catalíticos – Reforma a Vapor e Reforma Oxidativa do Etanol

Os resultados dos ensaios catalíticos de reforma a vapor e oxidativa do etanol serão mostrados separadamente. As reações de reforma a vapor serão apresentadas comparando-se as temperaturas de reação utilizadas (400, 500 e 600°C) e os efeitos dessa variável sobre a distribuição dos produtos da reação. Já as reações de reforma oxidativa serão apresentadas considerando a variação de oxigênio durante a reação. As razões de água/etanol/oxigênio utilizadas foram 3/1/0,16 e 3/1/0,20.

Estes resultados serão mostrados em termos de mol de produto/mol de etanol convertido (seletividade) para os produtos gasosos, como descrito no item 4.4.2. Essa formação foi acompanhada durante toda a reação, resultando em curvas de seletividade dos produtos gasosos versus tempo de reação. Os produtos líquidos formados e também a deposição de carbono foram analisados após a reação. Desta maneira, há somente um valor experimental para cada reação.

5.1.6.1. Reforma a Vapor do Etanol

Conversão do Etanol

A conversão do etanol exprime o quanto os catalisadores são ativos frente a reação analisada. Porém, a atividade de um catalisador não está diretamente relacionada com a seletividade do mesmo. Um catalisador pode ser ativo e seletivo ou, então, apresentar só uma dessas características ou nenhuma delas.

A Tabela 6 apresenta os valores de conversão do etanol e o volume de efluente líquido obtido (produtos líquidos mais etanol e água não reagidos) para as reações de reforma a vapor. Os valores de conversão foram calculados conforme a Equação 7.

Tabela 6: Conversão do etanol (%) sobre os catalisadores Co/CeO₂, Co/ γ Al₂O₃ e Co/CeO₂- γ Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do etanol e volume de efluente líquido.

Temperatura de reação (°C)	Catalisador	Efluente Líquido (mL.h ⁻¹)	Conversão do etanol (%)
400	Co/ γ Al ₂ O ₃ *	0,50	98,52
	Co/CeO ₂	2,00	89,06
	Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	0,60	99,71
500	Co/ γ Al ₂ O ₃	1,50	94,30
	Co/CeO ₂	1,60	95,44
	Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	0,90	99,82
600	Co/ γ Al ₂ O ₃	0,70	99,58
	Co/CeO ₂	0,82	95,12
	Co/20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	0,75	90,01

* considerando 3h de reação

Pode-se observar que a conversão não sofreu grandes alterações com o aumento da temperatura, portanto a variação de temperatura não provocou grande diferença sobre a atividade dos catalisadores, porém modificou a seletividade dos catalisadores para determinados produtos da reação, o que poderá ser observado nas Figuras e Tabelas mostradas a seguir.

Ensaio Catalítico sobre catalisador Co/ γ Al₂O₃

Os resultados de reação com o catalisador Co/ γ Al₂O₃ são apresentados na Figura 16 e na Tabela 7 são apresentados valores médios de seletividade para cada produto gasoso formado.

Pode-se observar, nas reações sobre o catalisador Co/ γ Al₂O₃ a 400°C, a ocorrência de uma rápida desativação (3 horas de reação). Essa desativação pode ser atribuída à oxidação dos sítios metálicos de cobalto e conseqüente formação de carbono. Essas observações estão de acordo com estudos realizados por Batista *et al.* (2003). A oxidação do cobalto leva a formação de carbono nos catalisadores suportados em óxidos de estrutura ácida, como é o caso da γ Al₂O₃

pelo fato de que os sítios ativos para a reação são os sítios metálicos. Com a oxidação da fase metálica durante a reação esses sítios se tornam inativos e somente os sítios ácidos do suporte podem participar da reação, que no caso do etanol leva a formação de quantidades indesejáveis de eteno (C₂H₄), através da reação 15. Essa reação é altamente indesejada, pois além da diminuição da seletividade para H₂ favorece também a formação de carbono (C₂H₄→ polímeros→ carbono) (Vaidya e Rodrigues, 2006).

O aumento da temperatura diminui a desativação do catalisador e aumenta a seletividade em H₂ e CO₂, mas a formação de eteno é ainda alta para a reação a 500°C. A formação de carbono nesse caso pode estar relacionada à formação de CH₄ na reação. O CH₄ pode ser formado pela decomposição do etanol e decomposto formando carbono.

Comparando as reações realizadas a 500 e 600°C observa-se uma grande diferença na seletividade para CO, sendo que na menor temperatura ocorreu menor formação desse gás. Segundo Batista *et al.* (2004), o metal cobalto é um catalisador ativo para a reação de deslocamento gás-água (Reação 2).

Na reação de deslocamento gás-água, o CO, formado durante a reação de reforma a vapor é convertido em CO₂ e H₂. Esta reação é reversível e seu equilíbrio é deslocado para a direita a baixas temperaturas. Já em temperaturas mais altas, o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda limitando a conversão de CO a CO₂. Isso foi observado nas reações na temperatura de 600°C. Em menor temperatura, a razão CO₂/CO > 1, ou seja, há mais CO₂ produzido do que CO. Já em maior temperatura a razão CO₂/CO ≤ 1, podendo-se dizer que os catalisadores de cobalto podem ser designados como catalisadores para “shift” de baixa temperatura.

Figura 16: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisador Co/γ Al₂O₃, T = 400, 500 e 600°C. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 7: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador Co/γ Al₂O₃

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>
H ₂	0,93	2,46	3,62
CH ₄	0,13	0,17	0,38
CO	0,07	0,11	0,68
CO ₂	0,22	0,64	0,82
C ₂ H ₄	0,01	0,51	0,02

Ensaaios Catalíticos sobre catalisador Co/CeO₂

Os resultados de reação sobre o catalisador Co/CeO₂ são apresentados na Figura 17 e, na Tabela 8 são apresentados valores médios de seletividade para cada produto gasoso formado.

Os catalisadores suportados em CeO₂ têm sido amplamente estudados considerando a presença do par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ que atua em diversas reações incluindo reações de oxidação (Rao e Mishra, 2003). Outra função do CeO₂, citada na literatura, é promover a reação de deslocamento gás-água nas reações de reforma a vapor (Reddy e Khan, 2005). Como pode ser observado novamente, o aumento na temperatura levou a um aumento da seletividade para H₂ e para CO₂. Pode-se observar também, um aumento significativo na formação de CH₄ com a temperatura não só para esse catalisador, mas também para Co/ γ -Al₂O₃. A formação desse gás pode ser devido à decomposição direta do etanol a CO, CH₄ e H₂ (Reação 16) ou também pela decomposição do etanol em CO₂ e CH₄ (Reação 17) (Vaidya e Rodrigues, 2006).

Pode-se observar nesse catalisador a baixa seletividade para C₂H₄ nas três temperaturas, comparado ao catalisador Co/ γ -Al₂O₃. A baixa formação de produtos gasosos com um carbono (CH₄, CO e CO₂) na menor temperatura de reação, 400°C pode ser devido ao fato do cobalto ter baixa capacidade de quebrar a ligação C-C na molécula de etanol, levando a maior formação de produtos com mais de um carbono nos produtos líquidos, tais como acetona e acetato de etila. (Zhang *et al.*, 2006). Novamente, observa-se no catalisador Co/CeO₂ um aumento da formação de CO quando a temperatura é elevada para 600°C. Na reação a 500°C a razão CO₂/CO foi bem

superior a obtida nas temperaturas de 400 e 600°C. A atividade de CeO_2 em reações de oxidação juntamente com a atividade do metal cobalto para a reação de deslocamento gás-água leva a uma razão $\text{CO}_2/\text{CO} = 8$ na temperatura de 500°C, razão superior à obtida para $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CO}_2/\text{CO} = 6$) na mesma temperatura.

Figura 17 Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisador Co/CeO_2 , $T = 400, 500$ e 600°C . (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).

Tabela 8: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador Co/CeO₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>
H ₂	0,91	1,63	3,55
CH ₄	0,05	0,21	0,28
CO	0,06	0,06	0,72
CO ₂	0,20	0,44	0,77
C ₂ H ₄	0,01	0,05	-

Ensaio Catalítico sobre catalisador Co/20%CeO₂-γAl₂O₃

Os resultados de reação sobre o catalisador Co/20%CeO₂-γAl₂O₃ são apresentados na Figura 18, e na Tabela 9 são apresentados valores médios de seletividade para cada produto gasoso formado.

A associação de CeO₂ a γAl₂O₃ levou a uma boa seletividade para H₂ (4,11 mol H₂/mol de etanol convertido a 600°C), visto que a reação global de reforma a vapor (Reação 4) pode formar até 6 moles de H₂ (Reche, 2004). Tanto para reação realizada a 500°C, quanto a 600°C, a seletividade para H₂ no catalisador Co/20%CeO₂-γAl₂O₃ é superior à obtida sobre os catalisadores Co/γAl₂O₃ e Co/CeO₂.

Para esse catalisador foi observado também a maior seletividade para CH₄, e isso pode ser devido ao favorecimento da reação de decomposição direta do etanol (Reações 16 e 17).

Sobre esse catalisador foi novamente observado uma maior razão CO₂/CO na temperatura de 500°C.

Pode-se verificar que a seletividade para os produtos da reação de reforma a vapor de etanol está relacionada à área superficial e ao tamanho dos cristalitos, pois observa-se que maiores seletividades foram obtidas sobre catalisadores com maior área superficial (Co/γAl₂O₃ e Co/20%CeO₂-γAl₂O₃). Essa maior área superficial levou a uma melhor dispersão da fase ativa. Além disso, esses catalisadores apresentaram menores tamanhos de cristalitos, conforme análises

de DRX. De acordo com estudos realizados por Haga *et al.* (1998), catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com menores tamanhos de cristalito levaram a maiores seletividades.

Figura 18 Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisador $\text{Co}/20\% \text{CeO}_2\text{-}\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 400, 500$ e 600°C . ($\blacksquare$ H_2 , $\bullet$ CH_4 , $\blacktriangle$ CO , $\blacktriangledown$ CO_2 , $\blacklozenge$ C_2H_4).

Tabela 9: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador $\text{Co}/_{20\%}\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>
H_2	0,43	2,57	4,11
CH_4	0,07	0,17	0,41
CO	0,02	0,10	0,75
CO_2	0,09	0,71	0,88
C_2H_4	0,01	0,37	0,04

Considerando os resultados obtidos para a reação de reforma a vapor de etanol, as Figuras 19 e 20 apresentam os valores de seletividade para H_2 e razão CO_2/CO para os catalisadores estudados nas três temperaturas de reação.

Figura 19: Comparação entre seletividades para H_2 sobre os catalisadores para reação de reforma a vapor nas temperaturas estudadas.

Pode-se observar na Figura 19 que a seletividade para H_2 sobre os catalisadores de cobalto se mostrou dependente do suporte utilizado e da temperatura de reação. Verifica-se que catalisadores com maior área superficial, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/_{20\%}\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam maiores seletividades nas temperaturas de 500 e 600°C comparadas às obtidas sobre o catalisador

Co/CeO₂. A seletividade, portanto pode estar relacionada à dispersão do cobalto sobre o suporte e também ao tamanho de cristalito de cobalto formado, ou seja, a seletividade é maior para maiores áreas superficiais e menores tamanhos de cristalitos, ou seja, fase metálica de cobalto mais dispersa. Outro fator importante a se considerar é a associação de CeO₂ e γ Al₂O₃ que leva a maior seletividade, provavelmente devido a um efeito sinérgico.

Figura 20: Comparação entre razões CO₂/CO para os catalisadores na reação de reforma a vapor nas temperaturas estudadas.

Através da Figura 20 verifica-se que para todos os catalisadores a razão molar CO₂/CO na temperatura de 600°C é baixa comparada a obtidas nas temperaturas de 400 e 500°C. Esse fato pode ser atribuído à alta temperatura que favorece a reação de deslocamento gás-água reversa (equilíbrio da reação 2 se desloca para a esquerda) e esse fato limita a completa conversão a CO₂. Observa-se para todos os catalisadores que a melhor temperatura para obtenção de maior razão CO₂/CO é 500°C.

Os catalisadores suportados em CeO_2 e $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam as maiores razões CO_2/CO . Esse fato é atribuído não somente a atividade do cobalto na reação de deslocamento gás-água, mas também a atividade de CeO_2 nas reações de oxidação. De acordo com Boaro *et al.*(2004), o mecanismo de oxidação de CO a CO_2 pode ocorrer da seguinte maneira:

As duas primeiras reações representam a oxidação de CO. Na reação 18, CO_2 é rapidamente desorvido, enquanto que na reação 19, a adsorção de CO_2 ocorre com formação de espécies de carbonatos CO_2^* (espécie intermediária quimissorvida). As reações 20-22 representam as transformações ocorridas no suporte, as reações 20 e 21 representam a adsorção de oxigênio e a reação 22 apresenta a reoxidação de CeO_2 . Através desse mecanismo pode-se dizer que o “preenchimento” de uma vacância de O, com reoxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} ocorre simultaneamente a dessorção de CO_2 .

5.1.6.2. Reforma oxidativa do Etanol

Conversão do Etanol

A conversão do etanol para as reações de reforma oxidativa foram calculadas a partir da equação 7. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Conversão do etanol (%) sobre os catalisadores Co/ γ -Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/20%CeO₂- γ -Al₂O₃ em reforma oxidativa e volume de efluentes líquidos.

<i>Temperatura de reação: 500°C</i>			
Razão H ₂ O/Etanol/O ₂	Catalisador	Efluente Líquido (mL.h ⁻¹)	Conversão do etanol (%)
3/1/0,16	Co/ γ -Al ₂ O ₃	1,33	74,95
	Co/CeO ₂	1,57	83,71
	Co/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	1,58	92,36
3/1/0,20	Co/ γ -Al ₂ O ₃	1,42	48,40
	Co/CeO ₂	1,72	67,81
	Co/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	1,35	57,67

Pode-se observar que o aumento de 0,04 mol de oxigênio na alimentação da reação levou a uma diminuição da conversão do etanol. Assim, a adição de maiores quantidades de oxigênio leva a desativação dos catalisadores. Nesses catalisadores pode-se dizer que a perda de atividade se deve ao fato do cobalto oxidar facilmente, e a fase ativa na reação é a fase metálica (Batista *et al.*, 2004).

Ensaaios Catalíticos sobre os catalisadores Co/ γ -Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/20%CeO₂- γ -Al₂O₃

O comportamento da reação com o tempo para os catalisadores Co/ γ -Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/20%CeO₂- γ -Al₂O₃ é apresentado na Figura 21, e a Tabela 11 apresenta a seletividade média dos produtos gasosos formados na reforma oxidativa do etanol.

Pode-se observar que o catalisador Co/ γ -Al₂O₃ apresentou maior seletividade para H₂ com o aumento de oxigênio na alimentação., esta maior seletividade é acompanhada de um pequeno aumento de CO e CO₂. As possíveis reações ocorridas podem ser a reforma a vapor do etanol, decomposição direta do etanol, a reação de deslocamento gás-água. (Reações 16 e 2, respectivamente).e a oxidação parcial do etanol A maior formação de eteno com o aumento de O₂, e também quando comparada com a reação de reforma a vapor sugere que uma das reações ocorrentes é a desidratação do etanol (Navarro *et al.*, 2005).

Para o catalisador Co/CeO₂, a seletividade em CH₄ e em CO praticamente não sofreu alteração. O aumento da quantidade de oxigênio alimentado levou a uma diminuição da seletividade para H₂ e CO₂.

O catalisador Co/20%CeO₂- γ -Al₂O₃ apresentou maior formação de H₂, juntamente com CH₄, CO e CO₂, com aumento de oxigênio. Novamente, como no catalisador Co/ γ -Al₂O₃, pode-se dizer que as principais reações no processo foram reforma a vapor do etanol, decomposição direta do etanol a CO e CH₄ e a reação de deslocamento gás-água. (Reações .1, 16 e 2, respectivamente).

Figura 21: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma oxidativa do etanol. Catalisadores Co/γ Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/20%CeO₂-γ Al₂O₃, T = 400, 500 e 600°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 11: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores Co/20%CeO₂, Co/ γ Al₂O₃, Co/20%CeO₂- γ Al₂O₃ – Reforma oxidativa

20%Co/γ Al₂O₃		
	<i>H₂O/Etanol/O₂</i>	
<i>Produtos Gasosos</i>	3/1/0,16	3/1/0,20
H ₂	3,42	5,61
CH ₄	0,25	0,28
CO	0,29	0,42
CO ₂	1,01	1,68
C ₂ H ₄	0,51	0,84
20%Co/CeO₂		
<i>Produtos Gasosos</i>		
H ₂	3,49	3,01
CH ₄	0,35	0,33
CO	0,28	0,30
CO ₂	1,00	0,90
C ₂ H ₄	0,05	0,04
20%Co/20%CeO₂-γ Al₂O₃		
<i>Produtos Gasosos</i>		
H ₂	2,36	4,59
CH ₄	0,14	0,27
CO	0,16	0,34
CO ₂	0,72	1,45
C ₂ H ₄	0,41	0,66

Considerando os resultados obtidos para a reação de reforma oxidativa de etanol, as Figuras 22 e 23 apresentam os valores de seletividade para H₂ e razão CO₂/CO para os catalisadores estudados a 500°C, juntamente com os resultados obtidos na reforma a vapor do etanol.

Figura 22: Seletividade em H₂ para os catalisadores Co/20%CeO₂, Co/γ Al₂O₃, Co/20%CeO₂-γ Al₂O₃ considerando as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

Na Figura 22 são apresentadas as seletividades para H₂ para cada catalisador a 500°C, considerando as duas razões molares H₂O/Etanol/O₂ e comparado com resultados obtidos para a reforma a vapor na mesma temperatura. Pode-se verificar que os catalisadores Co/γAl₂O₃ e Co/20%CeO₂-γAl₂O₃ apresentam melhores seletividades em H₂ na reforma oxidativa do etanol com razão H₂O/Etanol/O₂=3/1/0,20. Já o catalisador Co/CeO₂ apresenta sua melhor seletividade na reforma oxidativa com razão H₂O/Etanol/O₂=3/1/0,16, porém essa seletividade é bem inferior as obtidas com os demais catalisadores. Essa diferença pode ser devido a menor área do catalisador Co/CeO₂ em comparação aos catalisadores suportados em γ-Al₂O₃ e 20%CeO₂-γAl₂O₃.

Figura 23: Razão CO₂/CO para os catalisadores Co/20%CeO₂, Co/γAl₂O₃, Co/20%CeO₂-γAl₂O₃ considerando as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

Uma das razões para a realização das reações de reforma oxidativa foi tentar maximizar a razão CO₂/CO. Porém, pode-se observar através da Figura 23 que a reforma oxidativa não foi efetiva para o aumento da seletividade para CO₂ em relação à formação de CO. Verifica-se que a razão CO₂/CO é maior para os três catalisadores quando a reação processada é a reforma a vapor. Isso ocorre porque a reforma oxidativa nesses catalisadores é acompanhada de oxidação parcial de CH₄ a CO porém, nesse caso, a reação de deslocamento gás-água que poderia converter esse CO a CO₂ ocorre de maneira mais lenta, limitando assim a formação de CO₂ e consequentemente diminuindo a razão CO₂/CO nas reações de reforma oxidativa.

5.1.7. Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do etanol

Durante as reações de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol ocorreu a formação de produtos líquidos que foram condensados e recolhidos no final para análise e identificação. O efluente líquida continha etanol não reagido e alguns produtos derivados do etanol como: acetona, éter etílico, acetato de etila, acetaldeído e ácido acético (mostrados na Figura 2).

Na Tabela 12 são apresentados os rendimentos dos produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado.

Tabela 12: Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol

Condições de Reação					
Reforma	Vapor			Oxidativa	
T (°C)	400	500	600	500	500
Razão H ₂ O/Etanol/O ₂	3/1/0	3/1/0	3/1/0	3/1/0,16	3/1/0,20
Mol acetaldeído/mol etanol alimentado					
Co/ γ Al ₂ O ₃	-	-	-	0,14	0,28
Co/CeO ₂	t	t	0,08	0,06	1,03
Co/ _{20%} CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	-	-	0,14	0,54	0,49
Mol éter etílico/mol etanol alimentado					
Co/ γ Al ₂ O ₃	-	t	t	0,32	0,34
Co/CeO ₂	0,03	0,01	0,04	-	0,44
Co/ _{20%} CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	t	-	t	0,27	0,07
Mol acetona/mol etanol alimentado					
Co/ γ Al ₂ O ₃	-	t	-	t	t
Co/CeO ₂	0,01	t	t	0,09	0,01
Co/ _{20%} CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	-	t	-	t	t
Mol acetato de etila/mol etanol alimentado					
Co/ γ Al ₂ O ₃	-	t	-	0,01	0,02
Co/CeO ₂	0,02	t	t	0,01	0,03
Co/ _{20%} CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	-	-	-	0,02	t
Mol ácido acético/mol etanol alimentado					
Co/ γ Al ₂ O ₃	-	-	t	0,01	t
Co/CeO ₂	t	-	-	t	t
Co/ _{20%} CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	-	-	t	t	t

t: formação de traços de produtos.

Observa-se que sobre o catalisador Co/ γ Al₂O₃ não ocorreu formação de acetaldeído na reação de reforma a vapor do etanol, enquanto que sobre os catalisadores Co/CeO₂ e Co/20%CeO₂- γ Al₂O₃, a 600°C, foi verificada uma pequena formação desse líquido. Essa formação pode ser atribuída ao par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, sendo que os oxigênios do suporte participam de reações de oxidação do etanol levando a formação de acetaldeído. (Reação 23)

O acetaldeído também foi formado na reação de reforma oxidativa do etanol, destacando-se a sua produção na reação com razão molar água/etanol/O₂= 3/1/0,2 sobre o catalisador Co/CeO₂. Mattos e Noronha (2005a) estudaram catalisadores metálicos suportados em CeO₂ para oxidação parcial do etanol. Eles propuseram um mecanismo para essa reação de oxidação, que é apresentado nas reações 24 a 29.

De acordo com esse mecanismo, o etanol primeiramente é adsorvido na superfície de CeO₂ produzindo espécies etoxi (Reação 24). Na falta de oxigênio, uma fração dessas espécies etoxi sofre desidrogenação e imediatamente reage com oxigênio do suporte formando espécies

acetato (Reação 25) através da redução de $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$. Outra parte das espécies etoxi formada se decompõe em CH_4 , H_2 e CO (Reação 26). Em altas temperaturas, as espécies acetato podem ser decompostas em CH_4 (Reação 27) e/ou reoxidadas formando CO_2 via espécies carbonato (Reação 28). Em alta atmosfera de O_2 , as espécies intermediárias desidrogenadas, como indicado na primeira parte da reação 27 podem ser desorvidas como acetaldeído enquanto o Ce^{4+}_O é reconvertido (Reação 29).

A formação de éter etílico pode se dar através da reação de etanol com eteno (Reação 30) ou através da desidratação do etanol (Reação 31). De acordo com estudos termodinâmicos (Reche, 2004), a reação de formação de éter etílico provavelmente ocorre através da desidratação do etanol (Reação 31), pois nas temperaturas utilizadas, somente essa reação é espontânea.

Através da análise de líquido pode-se verificar que apenas sobre o catalisador Co/CeO_2 ocorreu formação de éter etílico na reação de reforma a vapor.

A formação de acetona pode ocorrer por diversos caminhos, dentre eles, podem-se citar as Reações 32 e 33

De acordo com Reche (2004), acima de 400 °C pode ocorrer à formação de acetona por ambas as reações e abaixo de 400° C somente a Reação 33 é espontânea. Pode-se observar que a formação de acetona está relacionada tanto à decomposição de etanol quanto a de ácido acético. Verifica-se somente a presença de somente traços de acetona nas reações de reforma a vapor enquanto que nas reações de reforma oxidativa com menor quantidade de oxigênio observou-se uma maior formação.

A formação de ácido acético provém da oxidação do acetaldeído (Reação 34):

De acordo com Reche (2004), a Reação 34 é espontânea até 600 °C. Como o ácido acético é formado através da oxidação do acetaldeído verifica-se a presença do ácido em maiores quantidades nas reações oxidativas, nas quais a formação de acetaldeído é maior.

O acetato de etila pode ser formado pela reação do etanol com o ácido acético (Reação 35).

Observa-se somente a presença de traços de acetato de etila nas reações de reforma a vapor e uma pequena formação nas reações de reforma oxidativa do etanol. Como esse líquido é formado a partir do ácido acético, em algumas reações foi verificada a presença de acetato de etila, mas não do ácido. Pode-se dizer que nesses casos, a quantidade de ácido formada foi totalmente convertida a acetato de etila.

Além desses produtos já conhecidos e quantificados tanto para reforma a vapor quanto para oxidativa, observou-se a formação de outros produtos sob a forma de traços. Esses produtos foram identificados em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas, mas não foram quantificados. As fórmulas químicas dos produtos são apresentadas no ANEXO D. Dentre os produtos obtidos na reação de reforma oxidativa pode-se destacar: butanal, 1,1-dietoxi-etano, butanona, 2-pentanona, 3-metil-2-pentanona, 2-butenal (crotonaldeído), butanol, ciclohexanona, ácido butanóico, 2-heptanona e fenol.

5.1.8. Análise da formação de carbono durante as reações

A formação de carbono sobre a superfície catalítica é um dos principais fatores que leva à desativação do catalisador, através de impedimento estérico, que dificulta que o etanol alimentado durante a reação atinja os sítios ativos (fase metálica). Desta maneira, a formação de carbono consiste numa etapa indesejada da reação e, se evitada leva a uma maior vida útil para o catalisador.

A Tabela 13 apresenta os valores de formação de carbono em porcentagem mássica por hora para os catalisadores $\text{Co}/_{20\%}\text{CeO}_2$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/_{20\%}\text{CeO}_2-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 13: Formação de carbono (%) para os catalisadores Co CeO₂-γAl₂O₃ nas reações estudadas

Condições de Reação					
Reforma	Vapor			Oxidativa	
T (°C)	400	500	600	500	500
Razão H ₂ O/Etanol/O ₂	3/1/0	3/1/0	3/1/0	3/1/0,16	3/1/0,20
Formação de Carbono (%)					
Co/γAl ₂ O ₃	21,97	12,00	6,90	10,45	10,56
Co/CeO ₂	3,74	13,21	9,25	11,43	10,16
Co/ ₂₀ %CeO ₂ -γAl ₂ O ₃	10,15	10,77	7,63	10,19	9,17

A formação de carbono pode estar relacionada à variação de temperatura no caso das reações de reforma a vapor e a variação de oxigênio no caso das reações de reforma oxidativa. Pode-se observar que no caso da reforma a vapor de etanol, o aumento de temperatura para 600°C ocasiona em uma diminuição de formação de carbono. Essa diminuição ocorre devido ao aumento na formação de produtos do tipo C1 (CH₄, CO e CO₂) na fase gasosa, o que pode ser verificado nas Tabelas 6-8.

A formação de carbono pode ocorrer através da decomposição do CO levando a formação de CO₂ e carbono, o que é representado pela reação de Boudouard (Reação 36).

Outra possibilidade para a formação de carbono está relacionada à produção de eteno. O eteno pode sofrer processo de polimerização resultando na formação de carbono, levando a desativação do catalisador (Reação 37).

Considerando a temperatura de 500°C para as duas reações, observa-se que a presença de oxigênio diminuiu a formação de carbono. Esses resultados estão de acordo com resultados obtidos por Fierro *et al.*(2002) que utilizaram catalisadores Cu/Ni/SiO₂ na reação de reforma oxidativa do etanol.

Esta queda no teor de carbono nas reações de reforma oxidativa está relacionada a adição de O₂ à reação de reforma, pois o O₂ auxilia na oxidação do carbono depositado sobre o catalisador, segundo as reações 38 e 39.

5.2. Catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) obtidos a partir do Método de Pechini.

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX)

Com as análises de EDX obteve-se uma avaliação semi-quantitativa do teor de cobalto presente nos catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0). A Tabela 13 mostra a média percentual de cobalto nos catalisadores. Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram uma percentagem metálica real próxima à nominal.

Tabela 14: Média percentual de metal nos catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ obtida por EDX

	<i>Nominal</i>	<i>EDX</i>
Catalisador	Cobalto (%)	Cobalto (%)
Co/ZrO₂	10	11,84
Co/CeO₂	10	10,69
Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	10	12,77
Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	10	11,11
Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	10	10,98
Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	10	10,37

As análises de EDX para cada catalisador foram feitas em três pontos distintos de uma mesma amostra, correspondendo à percentagem local de cobalto. Os valores destas medidas são apresentados no ANEXO A, onde observa-se pelos valores que o metal cobalto está presente nas três medidas, porém com regiões ricas e pobres do elemento individualmente e, por isso, observam-se algumas diferenças de valores entre as medidas.

5.2.2. Fisissorção de N₂ (Método B.E.T.)

A caracterização textural é importante para compreender o comportamento do catalisador. Para isso é necessária a determinação de alguns parâmetros tais como área específica, volume específico de poros e raio médio de poros.

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos através da análise de fisissorção de N₂ dos suportes e catalisadores. Pode-se verificar pela análise dos valores de raio de poros que os materiais preparados são classificados como mesoporosos.

A análise de área superficial dos suportes permite verificar a influência da zircônia. Observa-se que o suporte CeO₂ possui uma área de aproximadamente 27m²/g e que a adição de 20mol% de zircônio (suporte Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂) praticamente dobrou a área. Essa quantidade de zircônio foi a ideal para maximizar a área, pois se observa também que com o contínuo aumento da quantidade de zircônio nos suportes, a área dos mesmos diminui até obter o valor próximo a 27 m²/g para o suporte ZrO₂ puro. Assim, pode-se dizer que a associação de cério e zircônio leva a um aumento da área superficial comparada às áreas dos óxidos puros. De acordo com Sugiura *et al.*(2003) a área superficial dos materiais está relacionada à capacidade que os mesmos possuem de estocar e liberar oxigênio. De acordo com os autores a capacidade de estocar e liberar oxigênio depende da quantidade de ZrO₂ presente no material e aumenta com a quantidade de ZrO₂. Por outro lado, a área superficial diminui com o aumento de ZrO₂. Assim, quanto menor área maior capacidade de estocar e liberar oxigênio.

Os valores de raio de poros dos suportes sofrem algumas variações nos óxidos mistos, ficando mais próximos ao valor de raio para o suporte CeO₂ puro. Porém esse parâmetro é maior para o suporte puro ZrO₂. Pode-se dizer que não existe uma relação linear entre o conteúdo de zircônia e o tamanho de poro. De acordo com Ortis *et al.* (2004) esse fato pode ser relacionado à

transição de estrutura da solução sólida, a qual varia da cúbica para suportes com alto conteúdo de CeO₂ para a tetragonal com para suportes com maior conteúdo de zircônia. Essa transição produz mudanças no tamanho de poros para os óxidos.

Através da análise de área específica, volume de poros e raio de poros dos catalisadores, verifica-se que esses apresentam capacidade de adsorção, diâmetro médio de poros e volume total de poros menores, quando comparados aos mesmos parâmetros obtidos para os suportes. Esse fato é devido à incorporação do óxido de cobalto na superfície do material e a obstrução dos poros.

Tabela 15: Valores obtidos pela análise textural dos suportes e catalisadores – Método BET

<i>Suportes</i>	<i>Área Superficial</i> (m ² /g)	<i>Volume de poros</i> (cm ³ /g)	<i>Raio de Poros</i> (nm)
CeO₂	27,57	0,054	3,94
Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	52,32	0,104	3,98
Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	49,00	0,076	3,13
Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	38,02	0,088	4,65
Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	27,35	0,051	3,74
ZrO₂	27,59	0,082	5,96
<i>Catalisadores</i>	<i>Área Superficial</i> (m ² /g)	<i>Volume de poros</i> (cm ³ /g)	<i>Raio de Poros</i> (nm)
Co/CeO₂	17,29	0,036	4,27
Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	30,38	0,047	3,09
Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	16,38	0,024	2,92
Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	18,51	0,053	5,76
Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	11,46	0,034	6,00
Co/ZrO₂	18,77	0,056	5,93

5.2.3. Difração de Raios-X (DRX) Pelo Método do Pó

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ preparados pelo Método de Pechini. Verifica-se que para o suporte CeO_2 puro, ocorreu a formação da estrutura cúbica fluorita de CeO_2 (JCPDS). Já para o suporte ZrO_2 puro foram identificados picos de difração das fases monoclinica e tetragonal. Devido ao fato das estruturas tetragonal e cúbica de ZrO_2 apresentarem picos de difração localizados nas mesmas posições (ANEXO B), não se pode afirmar que não ocorreu também a formação de fase cúbica na estrutura desse óxido.

Os padrões de difração de raios-X dos óxidos mistos mostram claramente a formação de soluções sólidas e que essas são formadas através da substituição de íons Zr^{4+} (0,84Å) por íons Ce^{4+} (0,97 Å) no retículo de ZrO_2 , o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos principais de CeO_2 com adição de ZrO_2 (Nelson e Schulz, 2003). Os mesmos resultados foram evidenciados por Hori *et al.* (1998), Brayner *et al.* (2000) e Rao e Sahu (2001).

Figura 24: Difratomogramas dos suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ preparados pelo Método Pechini. (a) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$; (c) $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$; (d) $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$; (e) $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$; (f) ZrO_2

A estrutura cristalina dos suportes mistos depende da composição. Para os suportes com maior quantidade de Ce (Figuras 24 b e 24c), os difratogramas apresentam um perfil mais próximo da estrutura cúbica de CeO_2 , observando-se um deslocamento consistente com a inserção de zircônio na rede cristalina do óxido de cério. Esses resultados estão de acordo com García-Rodríguez (2006). Segundo Rivas *et al.* (2006), o aumento do conteúdo de zircônia leva a uma modificação na estrutura, transformando-a em tetragonal. Neste trabalho, os suportes com baixo teor de CeO_2 (Figuras 24d e 24e) estabilizaram o ZrO_2 na estrutura tetragonal. Difratomogramas de raios-X com baixa velocidade de varredura encontram-se no ANEXO E, onde pode-se verificar a formação dessa estrutura.

Os tamanhos de cristalito foram calculados através da Equação de Scherrer (Equação 10) e foi observado que o aumento da quantidade de Zr diminui o tamanho de cristalito. Esses valores pequenos podem ser interpretados como consequência da perda de cristalinidade com a

formação de solução sólida. Os dados de tamanho de partícula estão de acordo com os obtidos por Kaspar *et al.* (2003).

De acordo com Nelson e Schulz (2003), o deslocamento da posição dos picos como função da composição indica uma mudança no parâmetro de estrutura cúbica do sistema. Os parâmetros de rede foram calculados em função da composição através da equação 13 e são apresentados na Tabela 16. Esses resultados estão de acordo com a lei de Vergard que afirma os padrões de rede para soluções sólidas são diretamente proporcionais à porcentagem atômica de soluto presente. O raio de Zr^{4+} é menor que o de Ce^{4+} , e isso leva a uma diminuição no parâmetro de rede do sistema quando Ce^{4+} é substituído por Zr^{4+} . Essa observação é consistente com os parâmetros de rede cúbica. O parâmetro de rede de CeO_2 puro é 0,411nm, o que indica que o tamanho de partícula diminui com o aumento do conteúdo de óxido de zircônio.

$$\frac{1}{d_{(111)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad \Longrightarrow \quad a_0 = \frac{2d_{(111)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 13})$$

Tabela 16: Valores de d e parâmetro de rede para os suportes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Catalisador	d (nm)	Parâmetro a_0(nm)
CeO₂	18,03	0,411
Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	13,89	0,399
Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	12,02	0,393
Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	10,03	0,391
Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	8,49	0,383
ZrO₂	10,05	0,470

A Figura 25 apresenta os difratogramas dos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Observa-se nesses difratogramas novamente que as linhas de difração da solução sólida dos suportes mistos são similares às presentes em CeO_2 , e os principais picos de difração de CeO_2 são deslocados para maiores ângulos 2θ com o aumento do conteúdo de zircônio na solução sólida. Para os maiores teores de ZrO_2 , novamente ocorre a estabilização da estrutura tetragonal de ZrO_2 pela adição de CeO_2 . Observam-se também picos, que de acordo com padrões da literatura (JCPDS) foram atribuídos a fase cristalina Co_3O_4 . Os picos principais foram localizados em ângulos de Bragg $2\theta = 19,01^\circ$; $31,41^\circ$; $36,91^\circ$; $44,92^\circ$ e $65,29^\circ$.

Figura 25: Difratogramas dos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$: (a) Co/CeO_2 ; (b) $\text{Co/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$; (c) $\text{Co/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$; (d) $\text{Co/Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$; (e) $\text{Co/Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$; (f) Co/ZrO_2

Através do pico mais intenso de Co_3O_4 ($2\theta = 36,91^\circ$) foram calculados valores de tamanho médio de partícula de Co_3O_4 ($d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$) utilizando a fórmula de Sherrer (Equação 10). O diâmetro médio de partícula de cobalto metálico (d_{Co^0}) foi calculado a partir do valor de $d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$,

usando a Equação 11. A dispersão do cobalto metálico (D) foi calculada através do tamanho médio de partícula, assumindo que as partículas metálicas são esféricas com densidade de sítio de 14,6 átomos/nm², através da Equação 12 (Xu *et al.*,2005). Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Valores de dCo_3O_4 , dCo^0 e D para os catalisadores $Co/Ce_xZr_{1-x}O_2$

Catalisador	dCo_3O_4 (nm)	dCo^0 (nm)	D (%)
Co/CeO₂	65,95	49,46	1,94
Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	32,84	24,63	3,89
Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	32,81	24,61	3,90
Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	32,80	24,60	3,90
Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	32,81	24,61	3,90
Co/ZrO₂	21,83	18,37	5,22

Através da Tabela 16 pode-se verificar que o catalisador suportado em CeO₂ apresentou maior tamanho de cristalito e consequentemente uma menor dispersão. Já para o catalisador Co/ZrO₂ observa-se que ocorreu a formação de menores cristalitos e uma melhor dispersão. Sobre os suportes mistos, pode-se observar que a formação de solução sólida com a substituição de Zr⁴⁺ por Ce⁴⁺ no retículo não modificou o tamanho médio de partícula de Co₃O₄ e consequentemente não modificou o diâmetro médio de partícula de cobalto metálico (dCo^0) e a dispersão (D%).

5.2.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A capacidade de liberar e estocar oxigênio é uma propriedade muito importante dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂. Essa propriedade reflete no consumo de H₂ nas análises de redução a temperatura programada. A mobilidade do oxigênio no retículo é o fator chave para determinar a

facilidade de redução do íon Ce^{4+} a Ce^{3+} no aglomerado da solução sólida. (Kaspar *et al.*, 1999). De acordo com Fally *et al.* (2000), a formação de vacâncias (V_o) no retículo da solução sólida está associada à redução de íons Ce^{4+} em íons Ce^{3+} e está de acordo com a Reação 40:

A introdução de Zr^{4+} na estrutura de CeO_2 afeta as características redox do óxido de cério, devido à redução do volume da célula unitária, diminuindo a energia de ativação para a difusão iônica do oxigênio e, portanto, a redução (Garcia-Rodrigues *et al.*, 2006).

A Figura 26 apresenta os perfis de RTP para o suporte CeO_2 e catalisador Co/CeO_2 . De acordo com Holmgren e Anderson (1998), os óxidos de cério são capazes de armazenar oxigênio quando se encontram em uma atmosfera oxidante e de liberar oxigênio em uma atmosfera redutora. Esses dois processos ocorrem através do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Dessa maneira, o perfil de redução do óxido de cério em atmosfera de H_2 está relacionado a esse processo redox. Fornasiero *et al.* (1999) estudaram o processo de redução de CeO_2 e concluíram que esse processo é limitado por etapas de redução (Figura 3). De acordo com os autores, a mobilidade de oxigênio é relativamente lenta no “bulk” de CeO_2 pura, o que resulta em duas etapas de redução, uma em alta temperatura e outra em baixa.

Figura 26: Perfis de RTP - suporte CeO_2 e catalisador Co/CeO_2 .

Observa-se no perfil de RTP do suporte CeO_2 (Figura 26) que esse óxido sofre redução em duas regiões de temperatura: redução em baixa temperatura, 433°C e 564°C e um pico em alta temperatura, 942°C. Esses resultados são similares aos apresentados por Santos *et al.*(2005), Rao e Mishra (2003) e Damyanova *et al.*(2002). Os picos de redução em baixa temperatura correspondem à redução da superfície de CeO_2 recoberta por oxigênio (ânions O^{2-} ou $\text{O}^\cdot$) com a formação de óxidos de cério não estequiométrico do tipo Ce_yO_x . De acordo com Damyanova *et al.* (2002), as espécies oxidas não estequiométricas são obtidas a partir de CeO_2 calcinado em temperaturas acima de 500°C sobre atmosfera oxidante. Nesse trabalho, o suporte CeO_2 foi calcinado a 500°C sob atmosfera oxidante. De acordo com Rao e Mishra (2003), os íons oxigênio que recobrem a superfície de CeO_2 podem ser facilmente removidos em temperaturas mais baixas.

O pico de redução localizado em 942°C no perfil de RTP do suporte na Figura 26 corresponde à redução de CeO_2 no “bulk” do material através da eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a conseqüente formação de Ce_2O_3 (Reação 12). De acordo com Rao e Mishra (2003) a redução de oxigênios do “bulk” do material ocorre em maiores temperaturas porque esses oxigênios necessitam ser transportados para a superfície antes de serem reduzidos.

Já no perfil de RTP do catalisador Co/CeO₂ (Figura 26) observam-se cinco picos de redução. Alguns autores atribuem o primeiro pico, centrado na temperatura de 216°C, à decomposição térmica incompleta do íon nitrato proveniente do sal precursor de cobalto, pois o íon nitrato pode sofrer forte interação com o suporte, o que dificulta sua completa decomposição térmica (Wang *et al.*, 2006). Mas, de acordo com Panpranot *et al.* (2005) o íon nitrato é totalmente decomposto a temperaturas abaixo de 300°C e, como os catalisadores foram calcinados a 600°C, dificilmente esse pico corresponde à decomposição do nitrato precursor do cobalto. Desta maneira, esse pico foi atribuído à presença de O₂ quimissorvido nos centros Co²⁺ (Milt *et al.*, 2002). O pico centrado em 390° no perfil de RTP do catalisador Co/CeO₂ (Figura 26) corresponde a espécies Co₃O₄ na forma de cristallitos. Essas espécies possuem fraca interação com o suporte. Já os picos centrados em 452 e 593°C são atribuídos à redução da espécie de cobalto Co₃O₄ interagida mais fortemente com o suporte. A redução de Co₃O₄ é descrita em duas etapas. (Liotta *et al.*, 2005): o pico em menor temperatura é atribuído à redução de Co₃O₄ a CoO (Reação 13) e o pico em maior temperatura (500°C) é atribuído a redução de CoO a Co⁰ (Reação 14). Os picos centrados em 593 e 880°C são atribuídos à redução da superfície e a região do “bulk” do suporte CeO₂, respectivamente.

A Figura 27 apresenta os perfis de RTP do suporte Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ e do catalisador Co/ Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂. Observa-se no perfil de RTP do suporte que, em contraste com o perfil de redução de CeO₂ pura, o perfil de redução do óxido misto apresenta um pico principal de redução.

Pode-se observar no perfil de redução do catalisador novamente cinco picos de redução. O primeiro, centrado em 240°C é atribuído novamente à presença de O₂ quimissorvido nos centros Co²⁺ (Milt *et al.*, 2002). Nesse catalisador esse pico localiza-se em maior temperatura comparado ao catalisador apresentado na Figura 26. Isso pode ser devido a maior interação da fase de cobalto com o suporte Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, comparado ao suporte CeO₂ sendo essa interação atribuída a pequena

adição de zircônio. O pico centrado em 387°C é atribuído à fase Co_3O_4 presente sobre o suporte na forma de cristalitos com fraca interação com o suporte. Comparando o catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ com Co/CeO_2 , verifica-se que a temperatura de redução desse pico não sofre variação com a adição de zircônio. A redução de espécie Co_3O_4 com maior interação ocorre novamente em duas etapas, representadas pelos picos centrados em 467 e 520°C (Figura 27). O primeiro pico refere-se à redução de Co_3O_4 a CoO (Reação 13) e o pico em maior temperatura (520°C) é atribuído a redução de CoO a Co^0 . Comparando a redução dessa fase para os catalisadores Co/CeO_2 e $\text{Co}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ observa-se pequeno aumento nas temperaturas de redução para as duas etapas, podendo-se dizer que a adição de zircônio levou a maior interação da fase de cobalto com o suporte.

Figura 27: Perfis de RTP - suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ e catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$.

A Figura 28 apresenta os perfis de RTP do suporte $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e seu correspondente catalisador. Observa-se no perfil de RTP do suporte um pico intenso em 635°C e um pequeno “ombro” centrado 380°C. A baixa intensidade desse ombro comparado ao pico principal de redução sugere a existência de alguma amostra não homogênea, não detectada através das

análises de DRX. A inserção de ZrO_2 no retículo de CeO_2 promove fortemente a redução do “bulk” da solução sólida em temperaturas mais baixas, devido ao aumento da mobilidade de oxigênio. Desta maneira, a redução de CeO_2 na superfície e no “bulk” se torna indistinguível por RTP, pois ocorrem aproximadamente na mesma temperatura. Desta maneira, o pico de redução em 635°C será atribuído a redução de CeO_2 superficial e no “bulk” (Bekyarova *et al.*, 1998).

Pode-se observar no perfil de RTP do catalisador os mesmos picos referentes à redução do cobalto encontrados no catalisador $\text{Co/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, porém em maiores temperaturas. Isso significa que a adição de mais 20% em mol de Zr levou a formação de um suporte que interage em maior intensidade com as fases de cobalto. Novamente verifica-se um pico de redução abaixo de 300°C atribuído à presença de O_2 quimissorvido nos centros Co^{2+} (Milt *et al.*, 2002). Observa-se um pico centrado em 409°C , atribuído à fase Co_3O_4 presente sobre o suporte na forma de cristalitos com fraca interação com o suporte. É visível nesse perfil de RTP que a fase cristalito de Co_3O_4 encontra-se em menor quantidade que nos perfis de RTP de Co/CeO_2 e $\text{Co/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, o que pode ser atribuído a maior interação do cobalto com o suporte. Os picos de redução centrados em 496 e 539°C correspondem à redução de espécie Co_3O_4 com maior interação e referem-se novamente as duas etapas, redução de Co_3O_4 a CoO (Reação 13) e a redução de CoO a Co^0 (Reação 14). O pico em maior temperatura corresponde à redução do suporte.

Figura 28: Perfis de RTP - suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e catalisador Co/ Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂.

A Figura 29 apresenta os perfis de RTP do suporte Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂ e de seu respectivo catalisador. O perfil de redução Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂ é semelhante ao apresentado do suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, com um pico mais intenso centrado em 643°C e um ombro em ~418°C. Novamente, a baixa intensidade desse ombro comparado ao pico principal de redução sugere a existência de alguma amostra não homogênea, não detectada através das análises de DRX. Já o pico em 643°C foi atribuído à redução tanto de CeO₂ superficial quanto de CeO₂ no “bulk” do material, pois segundo Bekyarova *et al.* (1998), a inserção de ZrO₂ no retículo de CeO₂ promove fortemente a mobilidade de oxigênio e consequentemente à redução do “bulk” da solução sólida em temperaturas mais baixas. Desta maneira, a redução de CeO₂ na superfície e no “bulk” se torna indistinguível por RTP, pois ocorrem aproximadamente na mesma temperatura.

O perfil de redução do catalisador Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂ também se assemelha ao do catalisador Co/ Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, com as mesmas fases oxidadas de cobalto, porém a redução dessas fases ocorre em temperaturas ligeiramente mais baixas, considerando uma menor interação dos óxidos de cobalto com o suporte. Verifica-se a formação de Co₃O₄ como cristalitos através do pico de redução em 404°C e a redução de Co₃O₄ com maior interação com o suporte, redução essa em

duas etapas, sendo a primeira determinada pelo pico em 450°C correspondendo a redução de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ (Reação 13) e a segunda correspondendo a redução de $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ (Reação 14) (Lin *et al.*, 2004).

Figura 29: Perfis de RTP - suporte $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$ e catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$.

A Figura 30 apresenta os perfis de RTP para suporte $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ e respectivo catalisador. O perfil de RTP do suporte é semelhante ao apresentado para os catalisadores $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$, sendo observado novamente um ombro de redução $\sim 400^\circ\text{C}$ sugerindo a existência de alguma amostra não homogênea, não detectada através das análises de DRX, e um pico de maior intensidade, centrado em 657°C atribuído à redução tanto de CeO_2 superficial quanto de CeO_2 no “bulk” do material, pois segundo Bekyarova *et al.* (1998), a inserção de ZrO_2 no retículo de CeO_2 promove fortemente a mobilidade de oxigênio e consequentemente à redução do “bulk” da solução sólida em temperaturas mais baixas, tornando-se assim difícil a separação entre a redução de CeO_2 na superfície e no “bulk” por RTP, pois essas ocorrem aproximadamente na mesma temperatura.

Verifica-se nesse catalisador um pico em 252°C , que corresponde novamente à presença de O_2 quimissorvido nos centros Co^{2+} (Milt *et al.*, 2002). A redução de cristalitos de Co_3O_4

ocorre em 387°C. Observa-se nesse catalisador que a redução de Co_3O_4 mais fortemente interagido com o suporte não ocorre em duas etapas, como ocorreu nos outros catalisadores. De acordo com Xu *et al.* (2005), o pico em 483°C é atribuído a redução de Co_3O_4 a CoO e uma fração desse pico corresponde a redução de CoO a Co^0 .

Figura 30: Perfis de RTP - suporte $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ e catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$.

Os perfis de RTP do suporte ZrO_2 puro e do catalisador Co/ZrO_2 são apresentados na Figura 31. A redução do suporte ZrO_2 ocorre na temperatura em 682°C. Segundo Dow *et al.* (1996), essa redução é atribuída à redução de Zr^{4+} a Zr^{3+} , a qual ocorre somente na superfície ou em camadas pouco internas do suporte ZrO_2 . No perfil de RTP do catalisador Co/ZrO_2 verifica-se novamente um pico de redução abaixo de 300°C atribuído à presença de O_2 quimissorvido nos centros Co^{2+} (Milt *et al.*, 2002). Pode-se observar uma menor definição para o pico correspondente a redução de cristalitos de Co_3O_4 (centrado em 394°C). Isso pode ser devido a uma maior interação do metal com o suporte, influenciando o perfil de RTP. Observa-se novamente, duas etapas de redução para Co_3O_4 , caracterizados pelos picos centrados em 445°C e 517°C, sendo o primeiro referente à redução de Co_3O_4 a CoO e o segundo referente a redução de Co_3O_4 a Co^0 (Soisuwan *et al.* 2006).

Figura 31: Perfil de RTP do suporte ZrO_2 e catalisador Co/ZrO_2

A Tabela 18 apresenta os dados obtidos a partir dos perfis de RTP dos suportes. Pode-se verificar que a redutibilidade dos suportes aumentou com a quantidade de zircônio. Dessa maneira observa-se que a adição de zircônio aumenta a mobilidade de oxigênio melhorando a redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Tabela 18: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

	CeO_2	$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$
Área total obtida	3509	3971	5908	4200	2590
Nº mol Ce em 80mg (10^{-5} mol)	46,50	38,10	28,50	19,00	9,63
Nº mol H_2 teórico (10^{-5} mol)	23,30	19,00	14,30	9,50	4,82
Nº mol H_2 consumido (10^{-5} mol)	5,10	5,77	8,59	6,11	3,76
Redutibilidade (%)	21,94	30,37	60,06	64,26	78,00

Os dados obtidos a partir da redução dos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ são apresentados na Tabela 19 e através destes dados pode-se verificar que para todos os catalisadores a redução da fase óxida de cobalto foi praticamente total.

Tabela 19: Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

	Co/CeO_2	$\text{Co/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}$	$\text{Co/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}$	$\text{Co/Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}$	$\text{Co/Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}$	Co/ZrO_2
Área total obtida	12199	12859	13562	13499	15421	14139
Nº mol Co em 80mg (10^{-5} mol)	14,60	14,60	15,00	15,50	18,00	16,07
Nº mol H_2 teórico (10^{-5} mol)	19,60	19,50	20,00	20,60	24,00	21,40
Nº mol H_2 consumido (10^{-5} mol)	17,70	18,90	19,70	19,60	22,40	20,50
Redutibilidade (%)	90,31	96,92	98,50	95,26	93,40	95,79

5.2.5. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-vis NIR)

As Figuras 32 e 33 apresentam os espectros de UV-vis dos suportes e dos catalisadores, respectivamente. Os suportes apresentam bandas na região do ultravioleta, enquanto que os catalisadores apresentam, além das bandas na região do ultravioleta, bandas na região do visível.

Através da Figura 31 observa-se que o espectro para o suporte ZrO_2 fornece duas entradas de absorção em duas regiões próximas, em 230 e 260 nm (retas pontilhadas). De acordo com Rao e Sahu (2001), essas duas bandas são esperadas para amostra na qual a fase predominante é ZrO_2 monoclinica, o que foi identificado pelo DRX de ZrO_2 Figura 23. As duas bandas de absorção correspondem a transições interbandas na ZrO_2 monoclinica. Essas bandas não são observadas nos suportes com composição $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Já o óxido de cério apresenta três fortes bandas de absorção em 234, 277 e 301 nm (retas contínuas). Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Rao e Sahu (2001). De acordo com esses autores, essas três bandas estão presentes tanto no óxido puro, quanto nos óxidos mistos, mas com diferentes intensidades. Além disso, os autores afirmam que essas bandas são atribuídas a transições de transferência de carga

do tipo O-Ce envolvendo um número de íons Ce^{4+} com diferentes números de coordenação. As bandas em 234, 277 nm no espectro de UV-vis de CeO_2 são designadas à transição de transferência de carga (baixa coordenação) de $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ e $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, respectivamente. A banda de absorção em maior comprimento de onda, 301 nm, é atribuída a transição interbanda de CeO_2 . Não foi observada a presença de banda de transição de transferência de carga $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ (~600 nm), que tem sido utilizada para medir o grau de redução dos óxidos, o que é um importante fator relacionado à capacidade de liberar e estocar oxigênio da cérta (Rao e Sahu 2001).

Na Figura 32 são apresentados os espectros de UV-vis dos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. As bandas marcadas com retas contínuas correspondem a bandas de absorção de CeO_2 , as bandas marcadas com retas tracejadas correspondem à absorção de ZrO_2 e as bandas marcadas com retas pontilhadas correspondem à absorção de cobalto. Pode-se observar o mesmo comportamento entre as bandas dos catalisadores e dos respectivos suportes, sendo as bandas localizadas nos mesmos comprimentos de onda, porém verifica-se para o catalisador Co/ZrO_2 um aumento da banda de maior comprimento de onda referente a transições interbandas na ZrO_2 monoclinica. Além disso, observa-se pequena diminuição na intensidade das bandas, quando se compara os espectros de suportes e catalisadores, provavelmente devido à adição do metal cobalto aos suportes.

As linhas pontilhadas em 457 e 750nm representam as bandas de absorção de cobalto, relativas à formação de Co_3O_4 . Observa-se que as bandas se tornam mais intensas com o aumento da área superficial dos catalisadores, o que está de acordo com estudos feitos por Tang *et al.* (2006). Trigueiro *et al.* (2006) afirmam que essas duas bandas demonstram a formação da estrutura espinélica de Co_3O_4 , representada por $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$, a qual é constituída por íons Co(II) e Co(III) em coordenações tetraédrica e octaédrica respectivamente.

Figura 32: Espectros de UV-vis dos suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Figura 33: Espectros de UV-vis dos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

5.2.6. Ensaaios Catalíticos – Reforma a Vapor e Reforma Oxidativa do Etanol

Os ensaios catalíticos de reforma a vapor e oxidativa do etanol serão apresentados separadamente. As reações de reforma a vapor serão apresentadas comparando-se as temperaturas de reação utilizadas (400, 500 e 600°C) e razão H₂O/Etanol (3/1 e 4/1) e avaliando os efeitos dessas variáveis na seletividade dos produtos da reação e na atividade dos catalisadores. Já as reações de reforma oxidativa serão apresentadas considerando a temperatura de 500°C e a variação de oxigênio durante a reação. As razões de água/etanol/oxigênio utilizadas foram 3/1/0,16 e 3/1/0,20.

Os resultados dos ensaios catalíticos serão apresentados em termos de mol de produto/mol de etanol convertido (seletividade) para a composição dos produtos gasosos, como descrito no item 4.4.2. A composição dos produtos gasosos foi acompanhada durante toda a reação, resultando em curvas de seletividade dos produtos gasosos versus tempo de reação. Os produtos líquidos formados e, também, a deposição de carbono foram analisados após a reação. Desta maneira, há somente um valor médio experimental para cada reação.

5.2.6.1. Reforma a Vapor do Etanol

Conversão do Etanol

A conversão do etanol exprime o quanto os catalisadores aqui estudados são ativos frente à reação analisada. A quantidade de etanol não reagido foi analisada por cromatografia gasosa, injetando o líquido condensado ao final da reação. Conhecendo a vazão de entrada dos líquidos e determinando a quantidade de etanol não reagida, tem-se a conversão total desse álcool, calculados conforme a Equação 7. A Tabela 20 apresenta os valores de conversão do etanol para as reações de reforma a vapor.

Tabela 20: Conversão do etanol (%) nos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ na reação de reforma a vapor

Condições de Reação					
T(°C)	400	500	600	400	500
Água/Etanol	3/1	3/1	3/1	4/1	4/1
Conversão do Etanol (%)					
Co/CeO₂	33,97	61,35	66,44	53,71	60,03
Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	40,61	84,89	89,17	62,74	96,95
Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	23,51	79,67	81,87	57,16	82,44
Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	33,79	73,45	83,79	61,74	82,67
Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	36,75	56,66	66,90	84,62	91,87
Co/ZrO₂	60,62	64,32	83,98	76,57	88,24
Efluente Líquido (mL.h⁻¹)					
Co/CeO₂	1,75	2,30	1,70	2,25	2,15
Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	1,75	1,22	1,04	2,38	1,05
Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	1,95	0,95	1,47	2,27	1,63
Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	1,40	0,92	1,16	2,05	1,48
Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	1,50	1,08	2,05	1,33	1,36
Co/ZrO₂	1,41	1,28	1,12	1,68	1,23

Observa-se que o volume/hora de efluente líquido foi alto por hora de reação foi alta, sendo que esse líquido, em sua maioria, corresponde à água e etanol não reagido.

Verifica-se através dos dados apresentados na Tabela 20 um aumento na conversão do etanol com o aumento da temperatura. Observa-se que na temperatura de 400°C, com exceção do catalisador Co/ZrO₂, todos os catalisadores obtiveram conversão abaixo de 50% podendo-se dizer que possuem baixa atividade em temperaturas mais baixas. Essa atividade é melhorada com o aumento de temperatura, chegando, para a maioria dos catalisadores em conversões acima de 80%. Essa baixa conversão pode estar relacionada à baixa área superficial apresentada pelos

catalisadores, levando assim a uma menor superfície reacional. De acordo com a estequiometria da reação de reforma a vapor de etanol, para cada mol de etanol são necessários 3 moles de água (uma porcentagem de 52% de etanol). A adição de um excesso de água na razão de 4/1 de água/etanol (48% de etanol) teve como objetivo melhorar a conversão, provocar a gaseificação de depósitos carbonáceos formados e conseqüente redução da desativação. O aumento na conversão foi observado com o excesso de água para todos os catalisadores.

Ensaaios Catalíticos sobre catalisador Co/CeO₂

A evolução da reação com o tempo para o catalisador Co/CeO₂ é apresentada na Figura 34 e, a Tabela 21 apresenta a seletividade média dos produtos gasosos na reforma a vapor do etanol.

Para esse catalisador foi observada uma formação média de H₂ constante nas temperaturas de 400 e 500°C e aumentando a 600°C.

Nas temperaturas de 400 e 500°C observa-se baixa formação de CO, sendo maior a formação de CO₂, com razão CO₂/CO > 1. Nessas duas temperaturas pode-se dizer que a reação de deslocamento gás-água foi favorecida (Reação 2). A baixa formação de CO, CO₂ e CH₄ a 400°C comparado a formação dos mesmos a 600°C pode ser devido a baixa capacidade do metal cobalto de quebrar a ligação C-C da molécula de etanol, dificultando a formação de produtos com um carbono (Zhang *et al.*, 2006).

A 600°C, a formação de produtos como CH₄, CO e CO₂ aumenta. Esses resultados estão de acordo com Barroso *et al.* (2006), que atribui a maior formação desses produtos à diminuição de produtos com mais de um carbono. Nessa temperatura a reação deslocamento gás-água não parece ser predominante, pois a formação de CO é muito grande, comparada às temperaturas de 400 e 500°C.

Para esse catalisador, a adição de água levou a um aumento significativo na seletividade para H₂ a 500°C. Em baixas temperaturas, 400°C, a atividade para a oxidação de CO a CO₂ é reduzida, como pode ser observado nos valores para seletividade de CO₂ nas duas razões água/etanol a 400°C. Esse resultado permite afirmar que o excesso de água inibe a reação de oxidação. De acordo com Kang *et al.*, (2003) isso provavelmente reflete a competição entre moléculas de CO e moléculas de água para adsorção nos sítios ativos.

Figura 34: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10%Co/CeO₂, T = 400, 500 e 600°C, razão H₂O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 21: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador 10%Co/CeO₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>H₂O/Etanol: 3/1</i>			<i>H₂O/Etanol: 4/1</i>	
	<i>T(°C)</i>			<i>T(°C)</i>	
	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
H₂	1,45	1,42	3,28	0,95	3,04
CH₄	0,09	0,06	0,14	0,10	0,45
CO	0,13	0,11	0,64	0,11	0,21
CO₂	0,21	0,40	0,72	0,14	0,74
C₂H₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Ensaio Catalítico sobre catalisador Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂

A evolução catalítica com o tempo do catalisador Co/ Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ é apresentada na Figura 35 e a Tabela 22 apresenta a seletividade média dos produtos gasosos produzidos na reforma a vapor do etanol.

Observa-se para esse catalisador a 400°C, uma diferença marcante entre CO e CO₂, comparado ao catalisador Co/CeO₂. Pode-se dizer que a adição de ZrO₂ levou a diminuição da seletividade para CO. Esses resultados estão de acordo com Diagne *et al.* (2002) que afirmam que a adição de ZrO₂ aumenta a atividade do catalisador para reações de oxidação. Observa-se uma alta razão CO₂/CO a 500°C, devido à reação de deslocamento gás-água. De acordo com Diagne *et al.* (2004) a adição de ZrO₂ aumenta a formação de vacâncias de oxigênio. Os autores sugerem que a reação deslocamento gás-água pode ocorrer através de dois mecanismos: o primeiro através de reação de CO com íons hidróxido da superfície, seguido de decomposição em CO₂ e água regenerando as vacâncias; e, o segundo mecanismo ocorre através da oxidação direta de CO a CO₂ por oxigênios da superfície e novamente a dissociação de água regenera as vacâncias superficiais. O aumento de temperatura para 600°C leva a menor formação de CO₂, comparado à formação de CO e conseqüente diminuição da razão CO₂/CO, indicando que a reação de

deslocamento gás-água, por se tratar de uma reação exotérmica, é desfavorecida em altas temperaturas. O aumento de H_2 pode ser devido à reação de reforma a vapor de CH_4 e não pela reação deslocamento gás-água (Diagne *et al.* (2002). A $600^\circ C$, o aumento de CO e diminuição de CH_4 e CO_2 , indica que as reação de reforma a vapor do CH_4 e a reação reversa de deslocamento gás-água ocorrem como reações majoritárias.

Para esse catalisador, a adição de excesso de água levou novamente a um aumento significativo na seletividade para H_2 a $500^\circ C$, porém levou a um desfavoreciemnto da formação de CO_2 em relação a CO devido a inibição das reações de oxidação pelo excesso de água. (Kang *et al.*, 2003).

Figura 35: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10%Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, T = 400, 500 e 600°C, razão H₂O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 22: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador 10%Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>H₂O/Etanol: 3/1</i>			<i>H₂O/Etanol: 4/1</i>	
	<i>T(°C)</i>			<i>T(°C)</i>	
	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
H₂	1,35	2,78	3,38	0,97	2,87
CH₄	0,06	0,25	0,21	0,09	0,26
CO	0,09	0,12	0,75	0,07	0,20
CO₂	0,26	0,66	0,69	0,19	0,74
C₂H₄	0,01	0,01	0,01	-	0,01

Ensaio Catalítico sobre catalisador Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂

A evolução da reação com o tempo do catalisador Co/ Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ é apresentada na Figura 36 e, a Tabela 23 apresenta a seletividade média dos produtos gasosos formados na reforma a vapor do etanol.

À baixa temperatura, observa-se uma diminuição da seletividade para CO, comparado aos catalisadores (Figuras 33 e 34). Pode-se dizer que o aumento de ZrO₂ na estrutura do suporte levou à diminuição da seletividade para CO. Esses resultados estão de acordo com Diagne *et al.* (2002) que afirmam que a adição de ZrO₂ aumenta a atividade do catalisador para reações de oxidação do CO a CO₂ pela reação de deslocamento gás-água (Reação 2).

Observa-se nesse catalisador que novamente o aumento da temperatura limita drasticamente a reação de deslocamento gás-água e conseqüentemente a razão CO₂/CO. Uma alta razão CO₂/CO é verificada para o catalisador a 500°C, devido à reação de deslocamento gás-água. O aumento de temperatura leva a menor formação de CO₂, comparado à formação de CO e conseqüente diminuição da razão CO₂/CO, indicando novamente que a reação deslocamento gás-água é desfavorecida a altas temperaturas. O aumento de H₂ pode ser devido à reação de reforma a vapor de CH₄ (Reação 9) e não pela reação deslocamento gás-água (Diagne *et al.* (2002). A

600°C, o aumento de CO e diminuição de CH₄ e CO₂, indica que as reação de reforma a vapor do CH₄ e a reação reversa de deslocamento gás-água ocorrem como reações majoritárias.

Para esse catalisador, a adição de excesso de água não modificou muito a seletividade para H₂ a 500°C mas a formação de CO₂ novamente diminuiu em relação a CO devido ao fato do excesso de água inibir reações de oxidação (Kang *et al.*, 2003).

Figura 36: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, T = 400, 500 e 600°C, razão H₂O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 23: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador 10% Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>H₂O/Etanol: 3/1</i>			<i>H₂O/Etanol: 4/1</i>	
	<i>T(°C)</i>			<i>T(°C)</i>	
	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
H₂	1,98	2,21	2,43	1,22	2,35
CH₄	0,15	0,21	0,14	0,11	0,26
CO	0,09	0,09	0,50	0,19	0,25
CO₂	0,23	0,501	0,49	0,18	0,53
C₂H₄	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01

Ensaios sobre o catalisador Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂

A evolução da reação sobre o catalisador Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂ é apresentada na Figura 37 e as seletividades médias dos produtos gasosos são apresentadas na Tabela 24. Pode-se observar que as reações são estáveis nas temperaturas de 400 e 600°C. Verifica-se um aumento de seletividade em H₂ com a temperatura. A 500°C foi verificada a maior formação de CO₂ em comparação à formação de CO. A maior quantidade de ZrO₂ em relação a CeO₂ pode ser a causa dessa maior formação de CO₂, pois de acordo com estudos realizados por Diagne *et al.*, (2002) a adição de ZrO₂ leva a uma maior formação de CO₂, pela oxidação direta de CO a CO₂ através da reação deslocamento gás-água. Esse resultado também é verificado por Marino *et al.* (2005) que atribui a basicidade e capacidade redox do suporte para reações de oxidação. Além desse fato deve ser considerada também a alta atividade do cobalto para reação de deslocamento gás-água o que leva esse catalisador a produzir maior quantidade de CO₂ (Batista *et al.*, 2004, 2005). Além da reação de deslocamento gás-água pode estar acontecendo, nessa temperatura, a reação de decomposição do etanol a CH₄, CO e H₂ (Reação 16).

Observa-se nesse catalisador que novamente o aumento da temperatura para 600°C limita drasticamente a reação de deslocamento gás-água e consequentemente a razão CO₂/CO. O

aumento de temperatura leva a menor formação de CO₂, comparado à formação de CO e conseqüente diminuição da razão CO₂/CO, sugerindo que a reação reversa de deslocamento gás-água é que está sendo favorecida nesta temperatura. Outra possibilidade para explicar a alta formação de CO e também o aumento de H₂ seria a ocorrência das reações de reforma a vapor e reforma seca do CH₄ (Reações 9 e 41, respectivamente), reações essas termodinamicamente favoráveis nessa temperatura (Fatsikostas *et al.*, 2002)

Para esse catalisador, a adição de excesso de água levou a uma diminuição da seletividade para H₂ na temperatura de 500°C e novamente nessa temperatura, observa-se uma diminuição significativa para a razão CO₂/CO, quando comparada à razão obtida para a relação H₂O/Etanol=3/1 o que foi atribuído à inibição das reações de oxidação pelo excesso de água, devido à competição entre moléculas de CO e moléculas de água para adsorção nos sítios ativos (Kang *et al.*, 2003).

Figura 37: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂, T = 400, 500 e 600°C, razão H₂O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 24: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador 10% Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>H₂O/Etanol: 3/1</i>			<i>H₂O/Etanol: 4/1</i>	
	<i>T(°C)</i>			<i>T(°C)</i>	
	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
H₂	1,20	3,33	2,99	1,58	2,62
CH₄	0,22	0,51	0,23	0,38	0,37
CO	0,12	0,07	0,68	0,39	0,29
CO₂	0,14	0,78	0,62	0,21	0,58
C₂H₄	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01

Ensaaios Catalíticos sobre catalisador Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂

A evolução da reação com o tempo para o catalisador Co/ Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂ é apresentada na Figura 38 e, a Tabela 25 apresenta a seletividade média dos produtos gasosos formados na reforma a vapor do etanol.

Pode-se observar para esse catalisador que o aumento da temperatura levou a menores seletividades em CH₄. A diminuição de CH₄ na temperatura de 600°C é acompanhada do aumento da seletividade em CO. Esse fato pode ser devido às reações de reforma a vapor ou seca do CH₄. O aumento da mobilidade de oxigênio com a associação entre CeO₂ e ZrO₂ melhora a atividade para reações de oxidação.

A reação a 500°C com razão molar H₂O/Etanol = 3/1 apresentou a maior seletividade em H₂ e CO₂, sendo a reação com maior razão CO₂/CO. A reação nessa mesma temperatura, mas com razão molar H₂O/Etanol = 4/1 apresentou maior seletividade em CO com pouca variação na formação de CO₂. Isto pode ser devido à gaseificação de parte do carbono formado (Reação 42).

Assim pode-se dizer que a velocidade em que ocorre a reação de deslocamento gás-água é menor que a reação entre água e etanol e que a velocidade da reação gás-água diminui com o

excesso de água devido à inibição das reações de oxidação pelo excesso de água e à competição entre moléculas de CO e moléculas de água para adsorção nos sítios ativos (Kang *et al.*, 2003).

Figura 38: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂, T = 400, 500 e 600°C, razão H₂O/Etanol=3/1 e 4/1. ($\blacksquare$ H_2 $\bullet$ CH_4 $\blacktriangle$ CO , $\blacktriangledown$ CO_2 , $\blacklozenge$ C_2H_4).

Tabela 25: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador 10% Co/ Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>H₂O/Etanol: 3/1</i>			<i>H₂O/Etanol: 4/1</i>	
	<i>T(°C)</i>			<i>T(°C)</i>	
	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
H₂	2,88	3,12	2,52	0,95	2,88
CH₄	0,74	0,46	0,15	0,18	0,43
CO	0,34	0,20	0,60	0,09	0,36
CO₂	0,37	0,73	0,47	0,21	0,64
C₂H₄	0,01	-	0,03	0,01	0,01

Ensaio Catalítico sobre catalisador Co/ZrO₂

As reações de reforma a vapor sobre o catalisador Co/ZrO₂ são apresentadas na Figura 39 e a Tabela 26 apresenta a seletividade média dos produtos nas reações.

A seletividade em H₂ aumenta com o aumento da temperatura. Pode-se observar que nas reações com razão estequiométrica H₂O/Etanol=3/1, observa-se uma diminuição de CH₄ com a temperatura, acompanhada de um aumento em CO. Esse fato pode ser explicado pela reação de reforma a vapor de CH₄ (Reação 1). Pode-se dizer que a reação de deslocamento gás-água nesse caso é limitada pelo aumento de temperatura e por isso esse aumento de CO não é acompanhado de aumento na seletividade em CO₂.

A adição de excesso de água levou a uma diminuição da seletividade para H₂ nas temperaturas de 400 e 500°C. Nesse catalisador, não se observa modificações significativa para a razão CO₂/CO, podendo se dizer que o excesso de água inibe as reações de oxidação devido à competição entre moléculas de CO e moléculas de água para adsorção nos sítios ativos (Kang *et al.*, 2003).

Figura 39: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 10% Co/ZrO₂, T = 400, 500 e 600°C, razão H₂O/Etanol=3/1 e 4/1. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 26: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisador 10% Co/ZrO₂

<i>Produtos Gasosos</i>	<i>H₂O/Etanol: 3/1</i>			<i>H₂O/Etanol: 4/1</i>	
	<i>T(°C)</i>			<i>T(°C)</i>	
	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>400°C</i>	<i>500°C</i>
H₂	1,72	3,18	3,77	1,69	2,70
CH₄	0,40	0,42	0,01	0,43	0,27
CO	0,21	0,30	0,84	0,39	0,32
CO₂	0,23	0,67	0,73	0,24	0,52
C₂H₄	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02

Considerando os resultados obtidos para a reação de reforma a vapor de etanol, as Figuras 40 e 41 apresentam os valores de seletividade para H₂ e razão CO₂/CO para os catalisadores estudados nas três temperaturas de reação.

Figura 40: Comparação entre seletividades para H₂ sobre os catalisadores nas condições estudadas para reforma a vapor do etanol. ((a) Co/CeO₂; (b) Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) Co/ZrO₂)

Pode-se observar na Figura 40 que na maioria dos catalisadores a seletividade para H₂ é maior a 600°C, podendo-se dizer que a temperatura é um fator importante para melhorar a

formação em H_2 . Pode-se dizer que a seletividade para H_2 se relaciona com características estruturais do catalisador, pois catalisadores com maior área e maior raio de poros apresentaram maiores seletividades. A seletividade, portanto, pode estar relacionada à dispersão do cobalto sobre o suporte e também ao tamanho de cristalito de cobalto formado. Através dos valores de área superficial (Tabela 15) e valores de tamanho de cristalito de cobalto (Tabela 17) pode-se relacionar esses valores à seletividade para H_2 , que é maior para maiores áreas superficiais, menores tamanhos de cristalitos e maior dispersão metálica. Outro fator importante é a menor seletividade para H_2 quando a reação é realizada com excesso de água.

Figura 41: Comparação entre razão CO_2/CO para os catalisadores nas condições estudadas de reforma a vapor. ((a) Co/CeO₂; (b) Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) Co/ ZrO₂)

Observa-se através da Figura 41 que para todos os catalisadores a melhor temperatura para obtenção de maior razão CO_2/CO é 500°C. Todos os catalisadores apresentaram razão molar

CO₂/CO na temperatura de 600°C menor do que as obtidas a 400 e 500°C. Esse fato pode ser atribuído à alta temperatura que favorece a reação reversa de deslocamento gás-água (equilíbrio da reação 2 se desloca para a esquerda) e esse fato limita a completa conversão a CO₂.

Pode-se destacar a maior razão CO₂/CO para o catalisador Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂, que foi de aproximadamente 12. Relacionando essa grande razão CO₂/CO com a seletividade em H₂ verifica-se que esta também foi alta. Assim, supõe-se que as reações que ocorreram nessa temperatura para esse catalisador foram as reações de reforma a vapor e decomposição do etanol, além da reação de deslocamento gás água. Para essa reação destaca-se a atividade do cobalto na reação de deslocamento gás-água (Batista *et al.*, 2004), e também a atividade de CeO₂ nas reações de oxidação.

5.2.6.2. Reforma Oxidativa do etanol – Catalisadores Ce_xZr_{1-x}O₂

Conversão do Etanol

As reações de reforma oxidativa do etanol foram realizadas a 500°C pois essa foi a temperatura em que os catalisadores apresentaram as maiores razões CO₂/CO na reação de reforma a vapor. Assim foi feita uma comparação entre as duas reações e seus produtos nessa temperatura. A variação de oxigênio realizada foi muito pequena devido a observações experimentais que mostraram a oxidação dos catalisadores com maiores quantidades de oxigênio. A conversão do etanol para as reações de reforma oxidativa com catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ foram calculadas a partir da equação 7 e são apresentados na Tabela 27. Nesta tabela também está apresentado o volume do efluente líquido obtido em cada reação.

Tabela 27: Conversão do etanol (%) nos catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ em reforma oxidativa

<i>Temperatura de reação: 500°C</i>			
Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}/\text{O}_2$	Catalisador	Efluente líquido (mL.h^{-1})	Conversão do etanol (%)
3/1/0,16	Co/CeO_2	1,95	78,49
	$\text{Co/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	1,70	84,84
	$\text{Co/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$	1,40	84,64
	$\text{Co/Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$	1,40	89,90
	$\text{Co/Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	1,41	89,15
	Co/ZrO_2	1,30	95,07
3/1/0,20	Co/CeO_2	2,00	74,77
	$\text{Co/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	2,00	73,24
	$\text{Co/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$	1,80	68,03
	$\text{Co/Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$	1,60	85,03
	$\text{Co/Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	1,50	89,08
	Co/ZrO_2	1,50	86,78

Através da Tabela 27 pode-se verificar que o aumento da quantidade de oxigênio levou a um decréscimo na atividade dos catalisadores frente à reforma oxidativa do etanol. Esses valores de conversão, quando comparados às conversões obtidas na reação de reforma a vapor do etanol, são maiores podendo-se dizer que os catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ possuem uma atividade um pouco maior para a reação oxidativa do que para a reação de reforma a vapor.

Ensaaios Catalíticos de Reforma oxidativa do etanol sobre catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂

Através das Figuras 42 e 43 e da Tabela 28 pode-se analisar a evolução das reações em função do tempo para os catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂. Pode-se observar que a distribuição dos produtos ao longo do tempo varia não só com a quantidade de oxigênio, mas também com a composição do suporte catalítico. O catalisador Co/CeO₂ se mostrou estável nas duas razões H₂O/Etanol/O₂, mas com uma maior seletividade para H₂ na com o aumento de O₂. Já o catalisador Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ se mostrou estável com maior quantidade de oxigênio, porém, nessa mesma condição, sua seletividade em H₂ diminuiu. O catalisador Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ se mostrou mais estável e mais seletivo para H₂ na condição de reação com H₂O/Etanol/O₂ = 3/1/0,16, o mesmo ocorreu para o catalisador Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂. Já o catalisador Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂ não apresentou variação na estabilidade e na seletividade em H₂ para as duas condições de reação. Finalmente, o catalisador Co/ZrO₂ não se apresenta muito estável durante as reações além de sofrer uma maior diminuição da seletividade em H₂ com aumento de oxigênio.

Com relação à distribuição dos produtos pode-se dizer que a seletividade para os produtos gasosos depende dos suportes e da razão Ce/Zr nos mesmos, devido ao fato dos suportes em questão também serem responsáveis por reações de oxidação. Observa-se que o aumento de oxigênio melhora as propriedades oxidativas dos sistemas reacionais com menor conteúdo de ZrO₂ levando a um consumo de CH₄, sendo esse na maioria das reações, convertido a CO, como pode ser observado na maior quantidade de CO na razão H₂O/Etanol/O₂ = 3/1/0,20. Esses resultados estão de acordo com Fierro *et al.* (2002). A presença de eteno em todas as reações e em maior quantidade que nas reações de reforma a vapor sugere que a desidratação do etanol esteja ocorrendo (Navarro *et al.*, 2005).

Pode-se observar que a seletividade para CH₄ aumenta com a diminuição da razão Ce/Zr, ou seja, com maiores conteúdos de ZrO₂. De acordo com Mattos *et al.* (2005b), que estudaram a oxidação parcial de etanol, esses suportes com propriedades redox favorecem a produção de produtos intermediários como espécies acetato, sendo que essas espécies podem ser convertidas em CH₄. Em alguns catalisadores é observado que o aumento na seletividade em CO é acompanhado de aumento de seletividade em CH₄, como é o caso do catalisador 10%Co/ZrO₂. Esse fato pode ser atribuído à decomposição de acetaldeído em CO e CH₄ (Reação 43). Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por Navarro *et al.* (2005).

Figura 42: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma oxidativa do etanol. Catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂, T = 500, , razão H₂O/Etanol/O₂=3/1/0,16 e 4/1/0,20. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Figura 43: Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma oxidativa do etanol. Catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂, T = 500, , razão H₂O/Etanol/O₂=3/1/0,16 e 4/1/0,20. (■ H₂ ● CH₄ ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄).

Tabela 28: Seletividade média dos produtos gasosos formados sobre catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nas reações de reforma oxidativa do etanol

<i>Condições de reação: $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}/\text{O}_2$</i>		
	3/1/0,16	3/1/0,20
<i>Produtos Gasosos</i>	10%Co/CeO₂	
H ₂	1,96	2,28
CH ₄	0,140	0,12
CO	0,12	0,21
CO ₂	0,56	0,67
C ₂ H ₄	0,05	0,03
<i>Produtos Gasosos</i>	10%Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	
H ₂	2,44	1,96
CH ₄	0,29	0,16
CO	0,33	0,30
CO ₂	0,65	0,56
C ₂ H ₄	0,02	0,05
<i>Produtos Gasosos</i>	10%Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	
H ₂	2,98	2,47
CH ₄	0,37	0,31
CO	0,23	0,43
CO ₂	0,69	0,63
C ₂ H ₄	0,02	0,04
<i>Produtos Gasosos</i>	10%Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	
H ₂	2,75	2,76
CH ₄	0,30	0,34
CO	0,17	0,35
CO ₂	0,71	0,77
C ₂ H ₄	0,05	0,04
<i>Produtos Gasosos</i>	10%Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	
H ₂	3,13	3,29
CH ₄	0,50	0,43
CO	0,20	0,43
CO ₂	0,81	0,87
C ₂ H ₄	0,02	0,02
<i>Produtos Gasosos</i>	10%Co/ZrO₂	
H ₂	3,10	2,58
CH ₄	0,29	0,50
CO	0,33	0,41
CO ₂	0,80	0,69
C ₂ H ₄	0,07	0,06

Na Figura 44 são apresentadas as seletividades para H_2 para cada catalisador a $500^\circ C$, considerando as variações realizadas como adição de excesso de água e adição de duas quantidades de oxigênio. Pode-se verificar que para o catalisador Co/CeO_2 as melhores condições para obtenção de maior seletividade em H_2 são a reforma a vapor do etanol com razão $H_2O/Etanol=4/1$ e a reforma oxidativa do etanol com razão $H_2O/Etanol/O_2=3/1/0,20$. Já para o catalisador $Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ as melhores condições para maximizar a formação de H_2 são as reações de reforma a vapor com razão $H_2O/Etanol= 3/1$ e $4/1$. O catalisador $Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ apresentou máxima formação de H_2 na reforma oxidativa do etanol $H_2O/Etanol/O_2=3/1/0,16$, enquanto que o catalisador $Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$ tem sua seletividade em H_2 maximizada na reforma a vapor com $H_2O/Etanol=3/1$. Para os catalisadores $Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ e Co/ZrO_2 a seletividade é similar em H_2 tanto para reforma a vapor, quanto para reforma oxidativa.

Figura 44: Comparação entre seletividades para H_2 sobre os catalisadores a $500^\circ C$ nas condições estudadas ((a) Co/CeO_2 ; (b) $Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$; (c) $Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$; (d) $Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$; (e) $Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$; (f) Co/ZrO_2)

Uma das razões para a realização das reações de reforma oxidativa foi tentar maximizar a razão CO_2/CO . A Figura 45 apresenta as razões CO_2/CO a 500°C , considerando as variações realizadas como adição de excesso de água e adição de duas quantidades de oxigênio. Na maioria das reações de reforma oxidativa pode-se observar que a adição de uma maior quantidade de oxigênio diminui a seletividade para CO_2 , nas condições estudadas nessa temperatura. Esse fato pode ser devido ao cobalto ser facilmente oxidado, perdendo assim sua atividade perante a reação (Batista *et al.*, 2003).

Verifica-se que para o catalisador Co/CeO_2 a reforma oxidativa possibilita aumentar a formação de CO_2 em relação a CO , porém o aumento de oxigênio diminui essa razão devido ao fato desse catalisador sofrer desativação com o aumento de oxigênio.

Já para o catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, essa reação não leva a maior razão CO_2/CO sendo essa maximizada com a adição de excesso de água ($\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} = 4/1$). O catalisador $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$ merece destaque com relação a razão CO_2/CO na reação de reforma a vapor do etanol $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} = 3/1$, sendo que nesse catalisador a reforma oxidativa não foi expressiva. Os catalisadores $\text{Co}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, $\text{Co}/\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ e Co/ZrO_2 apresentam comportamentos semelhantes, com aumento da razão CO_2/CO na reforma oxidativa.

Figura 45: Comparação entre razão CO₂/CO para os catalisadores a 500°C nas condições estudadas ((a) CeO₂; (b) Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; (c) Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂; (d) Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂; (e) Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂; (f) ZrO₂)

5.2.7. Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do etanol

Durante o procedimento das reações de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol verificou-se a formação de produtos líquidos que foram condensados durante a reação e recolhidos no final para análise e identificação dos produtos formados. Este resíduo apresentou etanol não reagido e alguns produtos derivados do etanol como: acetona, éter etílico, acetato de etila, aldeído e ácido acético (Figura 2). Na Tabela 29 são apresentados os rendimentos dos produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado

Tabela 29: Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol

Condições de Reação							
Reforma	Vapor					Oxidativa	
T (°C)	400	500	600	400	500	500	500
Razão H ₂ O/Etanol/O ₂	3/1/0	3/1/0	3/1/0	4/1/0	4/1/0	3/1/0,16	3/1/0,20
Mol acetaldeído/mol etanol alimentado							
Co/CeO ₂	0,17	0,45	0,02	0,03	0,01	0,46	0,43
Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	0,08	0,33	0,12	0,34	0,04	0,22	0,40
Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	0,19	0,06	0,03	0,08	0,04	0,34	0,24
Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	0,22	0,03	0,01	0,02	0,09	1,07	0,53
Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	0,23	0,04	t	t	0,01	0,04	0,15
Co/ZrO ₂	0,17	0,05	0,27	0,03	0,05	0,39	0,17
Mol éter etílico/mol etanol alimentado							
Co/CeO ₂	-	0,20	0,36	0,04	0,04	t	t
Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	-	t	0,11	0,04	t	-	0,71
Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	t	-	0,41	0,06	0,02	0,18	0,65
Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	t	-	0,16	0,08	0,02	0,31	0,61
Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	t	-	0,52	0,02	0,02	0,17	0,31
Co/ZrO ₂	-	-	0,06	0,09	0,03	0,34	0,71
Mol acetona/mol etanol alimentado							
Co/CeO ₂	t	-	0,01	t	t	0,01	0,06
Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	0,02	t	t	t	-	0,03	0,03
Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	0,01	t	0,01	t	t	t	0,02
Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	0,01	t	t	-	t	0,01	0,01
Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	t	t	-	t	t	t	t
Co/ZrO ₂	t	t	0,01	-	t	t	0,01
Mol acetato de etila/mol etanol alimentado							
Co/CeO ₂	0,02	0,16	t	t	t	0,10	0,42
Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	0,01	t	0,01	t	t	0,01	0,04
Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	0,02	0,01	t	0,03	t	0,01	0,055
Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	0,02	t	t	0,05	0,01	0,01	0,01
Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	0,05	0,01	0,21	t	-	0,01	0,02
Co/ZrO ₂	0,03	t	t	0,01	t	t	0,04
Mol ácido acético/mol etanol alimentado							
Co/CeO ₂	t	t	t	t	t	t	t
Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	t	t	t	t	t	t	t
Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	t	t	t	t	t	t	t
Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	t	t	t	t	t	t	t
Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	t	t	0,01	t	t	t	t
Co/ZrO ₂	t	-	t	t	t	t	t

t: formação de traços de produtos.

A formação de acetaldeído foi verificada sobre todos os catalisadores e aumenta com a temperatura. Essa formação pode ser atribuída ao par redox Ce^{4+}/Ce^{3+} , sendo que os oxigênios do suporte participam de reações de oxidação. Este produto é observado em maior quantidade nas reações de reforma oxidativa do etanol, e pode ser atribuída à oxidação do etanol. Mattos e Noronha (2005a) estudaram catalisadores metálicos suportados em CeO_2 para oxidação parcial do etanol e propuseram um mecanismo para essa reação de oxidação (Reações 24-29).

O éter etílico formado durante as reações pode se formar através da reação de etanol com eteno (Reação 30) ou através da desidratação do etanol (Reação 31), e de acordo com estudos termodinâmicos, a reação de formação de éter etílico provavelmente ocorre através da desidratação do etanol (Reação 31), pois nas temperaturas utilizadas, somente essa reação é espontânea. Para as reações de reforma a vapor observa-se que esse líquido foi formado em maior quantidade com o aumento da temperatura. Nas reações de reforma oxidativa observa-se uma formação deste produto superior a observada nas reações de reforma a vapor a $500^{\circ}C$.

A formação de acetona pode ocorrer por diversos caminhos, dentre eles, podem-se citar as reações de decomposição do etanol em acetona e formaldeído e a decomposição do ácido acético em acetona, CO_2 e H_2O (Reações 32 e 33). De acordo com Reche (2004), acima de $400^{\circ}C$ pode ocorrer à formação de acetona por ambas as reações e abaixo de $400^{\circ}C$ somente a Reação 33 é espontânea. Verifica-se a presença de somente traços de acetona nas reações de reforma a vapor enquanto que nas reações de reforma oxidativa esse produto encontra-se em maiores quantidades.

O acetato de etila é formado pela reação do etanol com o ácido acético (Reação 35). Observa-se a presença de maior quantidade de acetato de etila, principalmente nas reações a maior temperatura na reforma a vapor de etanol e nas reações de reforma oxidativa. Como esse líquido é formado a partir do ácido acético, observa-se que em algumas reações ocorreu a

formação de acetato de etila, mas não do ácido. Pode-se dizer que nesses casos, a quantidade de ácido formada foi totalmente convertida a acetato de etila.

Já a formação do ácido acético provém da oxidação do acetaldeído (Reação 34), e de acordo com Reche (2004), esta reação é espontânea até 600 °C. Como o ácido acético é formado através da oxidação do acetaldeído verifica-se a presença do ácido em maiores quantidades nas reações oxidativas, nas quais a formação de acetaldeído é maior.

Além desses produtos já conhecidos e quantificados tanto para reforma a vapor quanto para oxidativa, observou-se a formação de outros produtos que foram analisados em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas, mas não foram quantificados. As fórmulas químicas dos produtos são apresentadas no ANEXO D. Dentre os produtos obtidos na reação de reforma oxidativa pode-se destacar: butanal, 1,1-dietoxi-etano, butanona, 2-pentanona, 3-metil-2-pentanona, 2-butenal (crotonaldeído) butanol, cicloexanona, ácido butanóico, 2-heptanona e fenol.

5.2.8. Análise da formação de carbono durante as reações

A formação de carbono e deposição do mesmo sobre a superfície catalítica, é um dos principais fatores que leva à desativação do catalisador, através de impedimento estérico, evitando que o etanol alimentado durante a reação atinja os sítios catalíticos (fase metálica) presentes na superfície do catalisador. Desta maneira, a formação de carbono consiste numa etapa indesejada da reação que, podendo evitá-la, obtém-se uma maior vida útil para o catalisador.

A Tabela 30 apresenta os valores de formação de carbono em porcentagem mássica por hora para os catalisadores $\text{Co/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

Tabela 30: Formação de carbono (%) para os catalisadores Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ nas reações estudadas

Condições de Reação							
Reforma	Vapor					Oxidativa	
T(°C)	400	500	600	400	500	500	500
Razão H ₂ O/Etanol/O ₂	3/1/0	3/1/0	3/1/0	4/1/0	4/1/0	3/1/0,16	3/1/0,20
Formação de Carbono (%)							
Co/CeO ₂	7,00	5,55	2,28	2,83	8,53	3,06	3,87
Co/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	11,68	11,66	3,43	2,43	11,94	9,00	9,51
Co/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	2,55	10,09	7,57	3,87	11,31	9,11	7,73
Co/Ce _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	9,00	12,26	7,28	8,31	12,66	11,62	10,36
Co/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	10,25	6,93	3,31	6,53	11,17	6,47	12,39
Co/ZrO ₂	9,39	9,20	7,22	9,03	9,21	8,01	11,90

A formação de carbono pode estar relacionada à variação de temperatura no caso das reações de reforma a vapor e a variação de oxigênio no caso das reações de reforma oxidativa. Pode-se observar que no caso da reforma a vapor de etanol, o aumento de temperatura ocasiona uma diminuição de formação de carbono. Essa diminuição ocorre devido ao aumento na formação de produtos do tipo C1 (CH₄, CO e CO₂) na fase gasosa, o que pode ser verificado nas Tabelas 18-23.

A formação de carbono pode ocorrer através da decomposição do CO levando a formação de CO₂ e carbono, o que é representado pela reação de Boudouard (Reação 36).

Comparando as reações com razão H₂O/Etanol = 3/1 com a razão 4/1 verifica-se que o excesso de água não leva a gaseificação do carbono, como era esperado.

Considerando a temperatura de 500°C para as reações, observa-se que a presença de oxigênio diminui a formação de carbono. Esses resultados estão de acordo com resultados obtidos por Fierro *et al.* (2002) que utilizaram catalisadores Cu/Ni/SiO₂ na reação de reforma oxidativa do etanol e mostraram que a adição de O₂ diminui a formação de carbono.

Esta queda no teor de carbono nas reações de reforma oxidativa está relacionada à adição de O_2 à reação de reforma, pois o O_2 auxilia na oxidação do carbono depositado sobre o catalisador, segundo as reações 38 e 39.

6. CONCLUSÕES

Através da realização deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

A análise de EDX indicou que os teores reais de metal estão próximos aos nominais, indicando que o método de impregnação da fase cobalto sobre os suportes foi efetivo.

A análise de DRX dos suportes γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃ constatou a presença das estruturas da γ -Al₂O₃ com baixa cristalinidade, da CeO₂ altamente cristalina e dos óxidos isolados para o suporte misto, indicando a coexistência de duas fases. Nos suportes Ce_xZr_{1-x}O₂ foi evidenciada a formação de solução sólida, pelo deslocamento dos principais picos de difração em relação a CeO₂. Nos suportes com maior teor de Ce ocorreu a estabilização da estrutura cúbica de CeO₂ pela adição de ZrO₂ e nos suportes com maior teor de Zr a estabilização da estrutura tetragonal de ZrO₂ pela adição de CeO₂. Os difratogramas dos catalisadores mostraram formação da fase Co₃O₄, e nos suportados em γ -Al₂O₃ e CeO₂- γ -Al₂O₃ foi verificada também formação de aluminato de cobalto não-estequiométrico.

Através da RTP foi observada a fase Co₃O₄ e fases de maior interação com o suporte, dependendo da natureza do mesmo. Nos suportes Ce_xZr_{1-x}O₂, a adição de ZrO₂ levou a uma maior mobilidade de oxigênio do “bulk” do material, diminuindo a temperatura de redução dessa região do suporte.

A análise de UV-vis mostrou a presença de bandas de absorção nos suportes que possuem CeO₂, sendo estas, referentes a transições de transferência de carga e transições interbandas. Os suportes que possuem ZrO₂ apresentaram, além das bandas de CeO₂, as de transições interbandas da ZrO₂ monoclinica. As bandas referentes aos catalisadores

evidenciaram a estrutura espinélica do Co_3O_4 representada por $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$, a qual é constituída por íons Co(II) e Co(III) em coordenações tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

Os ensaios catalíticos sobre $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co/CeO_2 e $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram a maior seletividade para H_2 a 600°C . A seletividade também foi maior para os catalisadores com maiores áreas superficiais e menores tamanhos de cristalitos. Os catalisadores Co/CeO_2 e $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram altas razões CO_2/CO , devido à atividade do cobalto para a reação de deslocamento gás-água e a de CeO_2 para a reação de oxidação. Nas reações de reforma oxidativa verificou-se a melhor seletividade para H_2 sobre $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}/\text{O}_2=3/1/0,20$, e sobre Co/CeO_2 , na razão $3/1/0,16$.

Os ensaios catalíticos sobre $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ demonstraram que a conversão do etanol e a seletividade para H_2 foram dependentes da temperatura, sendo maiores a 600°C . O aumento da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ levou a um aumento da conversão para todos os catalisadores, embora a seletividade para H_2 tenha sido maior para a menor razão. A melhor relação CO_2/CO (≈ 12) foi verificada a 500°C com alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ de $3/1$ para o catalisador $\text{Co}/\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$. Os melhores catalisadores para reforma oxidativa foram $\text{Co}/\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ e Co/ZrO_2 .

A adição de oxigênio nas reações favoreceu a redução da deposição de carbono para todos os catalisadores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARNOLDY, P.; MOULINIEN, J. A. Temperature-Programmed Reduction of CoO/Al₂O₃ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 93, p. 38-54, 1985.

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

BARROSO, M.N.; GOMEZ, M.F.; ARRUIA, L.A.; ABELLO, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 304, p. 116-123, 2006.

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

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

BATISTA, M.S.; SANTIAGO, E.I.; ASSAF, E.M.; TICIANELLI, E.A. Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformat gases and the coupling to a PEM fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 50-54, 2005.

BERYARIVA, E.; FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANI, M. CO oxidation on Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 45, p. 179-183, 1998.

BOARO, M.; GIORDANO, F.; RECCHIA, S. DAL SANTO, V.; GIONA, M.; TROVARELLI, A. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, p. 225-237, 2004.

BRAYNER, R.; CIUPARU, D.; CRUZ, G. M.; VINCENT, F. F.; VERDURAZ, F. B. Preparation and characterization of high surface area niobia, ceria-niobia and ceria-zirconia. **Catalysis Today**, v. 57, p. 261-266, 2000.

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

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of Gases in Mutimolecular Layers. **Journal of Americam Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. 2º curso Ibero – americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. São Carlos, Brasil, 2001.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A.; FRENI, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 123, p. 10-16, 2003.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 9-145.

CIOLA, R. **Fundamentos em catálise**. São Paulo: EDUSP, 1981. 377 p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1990. 279 p.

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

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C.A.; SCHMAL, M.; BUENO, J.M.C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 271-282, 2002.

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; KIENNEMANN, A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 565-571, 2002.

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GARCÍA, M. A. G.; 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. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 617-622, 2004.

DOW, W. P., WANG Y. P., HUANG T. J. Ytria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction. **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 155–170, 1996.

FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J.M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging. **Catalysis Today**, v. 59, p. 373-386, 2000.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 175, p. 145-155, 2002.

FIERRO, V.; KLOUZ, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 75, p. 141-144, 2002.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H. MIRODATOS, C. Etanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 659-666, 2005.

FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; DI MONTE, R.; KASPAR, J.; SERGO, V.; GUBITOSA, G.; FERRERO, A.; GRAZIANI, M. Modification of the Redox Behaviour of CeO₂ Induced by Structural Doping with ZrO₂. **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 173-183, 1996.

FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANI, M. On the rate determining step in the reduction of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. L11-L14, 1999.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 53-57, 2002.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; YAMASHITA, K.; MISHIMA, S. Effect of Particle on Steam reforming of Etanol over Alumina-Supported Catalyst. **Journal of Chemical Society of Japan**, v. 11, p. 758-762, 1997a.

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

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Effect of crystallite on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 63, p. 253-259, 1998.

HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen Storage in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 14-25, 1998.

HORI, C. E., PERMANA, H., SIMON NG, K. Y., BRENNER, MORE, A. K., RAHMOELLER K. M., BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 105-117, 1998.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., BENITO, M., FERREIRA-APARICIO, P., COLILLA, M., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L. Síntesis y caracterización de catalizadores para reformado de biogás por método sol-gel. In: SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 20., 2006, Gramado. **Livro de resumos...**Rio Grande do Sul: Sociedade Brasileira de Catálise, 2006. p. 190.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA (JCPDS). Pensilvânia: JCPDS, 1994. 1 CD-ROM.

JACOBS, G., DAS, T. K., PATTERSON, P.M., LI J., SANCHEZ, L., DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst **Applied Catalysis A: General**, v. 247, p. 335-343, 2003.

JONGSOMJIT, B., PANPRANOT J., GOODWIN, J. G. Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 98-109, 2001.

KADDOURI, A.; MAZZOCCHIA, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 339-345, 2004.

KANG, M.; SONG, M.W., LEE, C.H. Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO/CeO₂ composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.251, p.143-156, 2003.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v. 77, p. 419-449, 2003 (a).

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; DI MONTE, R.; HICKEY, N.; SERGO, V. Effect of ZrO₂ content on textural and structural properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions made by citrate complexation route. **Inorganica Chimica Acta**, v. 349, p. 217-226, 2003(b).

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285-298, 1999.

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

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

LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Editora Acta, 1993. 240 p.

LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C. A.; AVILLEZ, R.R.; SILVA, M.I.P.; FRAGA, M.A.; APPEL, L.G. Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 203-210, 2005.

LETICHEVSKY, S. **Efeito das condições de preparação nas características dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ obtidos pelo método de coprecipitação**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LIMA, L. C.; VEZIROGLU, T.N. Long-term environmental and socio-economic impact of a hydrogen energy program in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 39-45, 2001.

LIN, H.Y.; CHEN, Y.W. The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen. **Material Chemistry and Physics**, v. 85, p. 171-175, 2004.

LIOTTA, L.F.; DI CARLO, G.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G. Co₃O₄/CeO₂ e Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 329-336, 2005.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; PISCINA, P. R. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 306-317, 2002.

MARCOS, P.J.B.; GOUVÊA, D. Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO₂ durante a síntese pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 50, p. 38-42, 2004.

MARIÑO F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 175-183, 2005.

MALUF, S.S. **Reforma a Vapor de Metano: Preparação de catalisadores Níquel/ Alumina com promotores e Ensaios catalíticos**. 2001. 110 f. Dissertação (Mestrado) –Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. The influence of nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 50-59, 2005a.

MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Partial oxidation on Supported Catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 10-15, 2005b.

MENG, M.; LIN, P.; FU, Y. The catalytic removal of CO and NO over Co-Pt(Pd, Rh)/ γ -Al₂O₃ catalysts and their structural characterizations. **Catalysis Letters**, v. 48, p. 213-222, 1997.

MILT, V.G.; LOMBARDO, E.A.; ULLA, M.A. Stability of cobalt supported on ZrO₂ catalysts for methane combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 63-73, 2002.

MONTE, R.; KASPAR, J. Heterogeneous environmental catalysis-a gentle art: CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as a case history. **Catalysis Today**, v. 100, p. 27-35, 2005.

NAVARRO, R.M.; ALVAREZ-GALVAN M.C.; CRUZ SA´NCHEZ-SA´NCHEZ, M.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, p. 229-241, 2005.

NELSON, A.E.; SCHULZ, K.,H. Surface chemistry and microstrucyural analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surface. **Applied Surface science**, v. 210, p. 206-221, 2003.

ORTIZ, J.I.G.; RIVAS, B.; FONSECA, R.L.; VELASCO, J.R.G. Combustión of aliphatic C₂ chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 147-155, 2004.

PANPRANOT, J.; TAOCHAIYAPHUM, N.; PRASERTHDAM, P. Glycothermal synthesis of nanocrystalline zirconia and their applications as cobalt catalyst supports. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, p. 207-212, 2005.

PETTERSON, L.; WESTERHOLM, R. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 243-264, 2001.

RAO, G. R.; MISHRA, B. G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122-134, 2003.

RAO, G. R.; SAHU, H. R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. **Proceedings – Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences**, v. 113, p. 651-658, 2001.

RECHE, T.V. **Preparação e caracterização da catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co/Cu/Al₂O₃ e Co/Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol**. 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

REDDY, B.M.; KHAN, A. Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 9, p. 155-171, 2005.

RIVAS, B.; LÓPEZ-FONSECA, R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; GONZÁLEZ-VELASCO J. R. Mecanismo de la combustión catalítica de 1,2-dicloroetano sobre óxidos mixtos de ceria/zirconia In: SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 20., 2006, Gramado. **Livro de resumos...** Rio Grande do Sul: Sociedade Brasileira de Catálise, 2006. p. 205.

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

SANTOS, A.C.S.F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G.N.R.; MATTOS L.V.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B.; BUENO, J.M.C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 123-132, 2005.

SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, TIMOTHY A.; **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Ignez Caracelli. 50. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SPRAGUE ELECTRIC CO. Preparing dielectric ceramic materials using Ti, Nb or Zr resin intermediates. US n. 3330697, 26 ago. 1963.

SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; POTDAR, H.S.; RATNASAMY, P. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 323-334, 2003.

SOISUWAN, P.; PRASERTHDAM P.; PANPRANOT, J.; TRIMM, D. L. Effects of Si- and Y-modified nanocrystalline zirconia on the properties of Co/ZrO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 761-767, 2006.

SUGIURA, M. Oxygen Storage Materials for Automotive Catalysts: Ceria-Zirconia Solid Solutions. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, p. 77-87 2003.

TANG, C.W.; KUO, C.C.; KUO, M. C.; WANG, C. B.; CHIEN, S.H. Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 309, p. 37-43, 2006.

TRIGUEIRO, F.E.; FERREIRA, C.M.; VOLTA J.C.; GONZALEZ, OLIVEIRA, P.G.P. Effect of niobium addition to Co/ γ -Al₂O₃ catalyst on methane combustion. **Catalysis Today**, v. 118, p. 425-432, 2006.

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

VARGAS, J.C.; LIBS, S.; ROGER, A.C.; KIENNEMANN, A. Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, v. 107, p. 417-425, 2005.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, LIEW, K.; LI, J. Catalytic performance of zirconium- modified Co/Al₂O₃ for Fisher-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 231, p. 145-151, 2005.

XU, D.; LI, W. DUAN, H.; GE, Q.; XU, H. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fisher-Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. **Catalysis Letters**, v. 102, p. 229-235, 2005.

YEE, A. MORRISON, S.J.; IDRIS, H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. **Catalysis Today**, v. 63, p. 327-335, 2000.

WANG, C.B.; TANG, C.W.; TSAI, H.C.; CHIEN, S.H. Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts. **Catalysis Letters**, v. 107, p. 223-220, 2006.

ZHANG, B.; TANG, X.T.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y. SHEN, W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir e Ni catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 367-372, 2006.

ANEXO A: Quantidades de Cobalto nos catalisadores determinadas por EDX

<i>% Elementar no catalisador</i>			
Catalisador	Medida 1	Medida 2	Medida 3
20%Co/γ Al₂O₃	22,42	20,47	23,44
20%Co/CeO₂	24,11	18,23	21,14
20%Co/20%CeO₂/γ Al₂O₃	17,80	19,65	23,45
10%Co/ZrO₂	11,71	12,02	11,80
10%Co/CeO₂	9,80	11,41	11,86
10%Co/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂	15,10	10,02	13,21
10%Co/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂	11,20	9,82	12,30
10%Co/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂	8,65	12,43	11,85
10%Co/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	8,79	10,62	11,70

ANEXO B – Padrões do JCPDS para identificação das estruturas cristalinas

ANEXO C: Cálculo do consumo de H₂ e redutibilidade nas análises de RTP

Para determinação do consumo de H₂ nas curvas de RTP, utilizou-se padrão de CuO (Figura 46). Através da Reação 44 verifica-se que 1 mol de H₂ é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰.

Figura 46: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises de redução a temperatura programada de catalisadores e suportes

A área sob a curva de redução de CuO, para a massa de 13 mg de CuO foi de 11213, indicando a presença de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de CuO e, conseqüentemente, o consumo de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de H₂.

Com esses dados e através da área total calculada para cada catalisador de cobalto, calculou-se a quantidade de H₂ consumido na redução dos catalisadores, através da relação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_e \times n}{Ac} \quad (\text{Equação 13})$$

Na qual:

N_{H2}= quantidade de H₂ em mols consumida para redução

A_e = área total obtida

n = número de mols de H_2 consumido na redução de CuO

A_c = área total obtida na redução do padrão CuO

Após determinação do número de real de H_2 consumido na análise de RTP, quantificou-se o número teórico de mols de H_2 necessário para a redução dos óxidos, pois através dessa análise foi possível constatar se o óxido analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do óxido de cério (Reação 12) e óxido de cobalto (Reação 13 e 14)

Portanto para redução de 1mol de Ce^{4+} a Ce^{3+} é necessário 0,5 mol de H_2 . Já para a redução de 1 mol de Co_3O_4 a $3Co^0$ são necessários 4 moles de H_2 . Desta maneira, o consumo teórico de hidrogênio para ambos os óxidos pode ser descrito pela Equação 14

$$N_T = n_{\text{óxido}} \times n_{H_2 \text{ reação}} \quad (\text{Equação 14})$$

Na qual:

N_T = número de mols teórico consumido na redução

$n_{\text{óxido}}$ = massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mesmo

$n_{H_2 \text{ reação}}$ = número de mols de H_2 estequiométricos na reação

ANEXO D: Fórmulas químicas dos produtos identificados nas reações de reforma oxidativa do etanol

BUTANAL

2-PENTANONA

1,1 DIETOXI-ETANO

3-METIL-2 PENTANONA

BUTANONA

2-BUTENAL
(CROTONALDEÍDO)

BUTANOL

2-HEPTANONA

ÁCIDO BUTANÓICO

CICLOEXANONA

FENOL

ANEXO E: Difratomogramas de Raios-X para suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$