Lidiane Maria de Andrade

Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃

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

"O destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha; não é algo a se esperar, é algo a se conquistar"

William Jennings Bryan

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista a meus pais, José e Maria Tereza pelo incentivo, confiança e amor incondicionais, e a meus avós, Pedro (in memoriam) e Elidia por terem mostrado, na simplicidade, o verdadeiro sentido da vida. Sem todos vocês nada disso teria se tornado real. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida.

Á minha mãe pelo carinho, super proteção e amor, e por estar do meu lado quando precisei.

Á meu pai pelo incentivo, apoio e amor, e por mostrar sempre que o caminho certo é o do conhecimento.

Ao meu irmão, pelo amor, amizade e confiança, sempre.

Á minha avó Elidia, pelo carinho, preocupação e amor.

A todos da minha família, tios(as), primos(as) pela confiança.

Á Prof. Dra. Elisabete Moreira Assaf, por ter sido mãe, amiga e orientadora nas horas certas.

A todos do grupo de catálise, por terem me recebido de braços abertos. Ao Jorge e Eurico pelas valiosas discussões, pelas partidas de tênis e idas ao CAASO. A Alessandra e Luciene por sempre estarem dispostas a ajudar no que fosse preciso, pela amizade e força. Aos Amanda, Analine, Camila, Carlos, Cecília, Fábio, Letícia e Ricardo, pelos momentos de descontração e amizade. Em especial a Thaisa, que esteve ao meu lado o tempo todo, me aturando e me deixando morar por algum tempo com ela, tornando-se uma irmã para mim.

Ao Prof. Dr Francisco Nart (in memorian) por ter cedido gentilmente o principal reagente desta pesquisa, o RhCl_3 e também pelas análises de TEM, realizadas por meio de seu aluno Camilo.

Ao pessoal do CAQI, Silvana, Bento, Paulo e Mauro, por todas as análises realizadas, e a todos os funcionários e professores do IQSC.

Ao DEQ-UFSCAR, especialmente ao Prof. Dr. José Mansur, e ao Espanhol e Rômulo, pelas análises de BET, DRX e RTP.

Ao Prof. Dr. Pedro Nascente, do DEMA-UFSCar, pelas análises de XPS.

Ao Prof. Daniel e ao aluno Alexandre do LDQA-IQSC, pelas análises de GC-MS.

Ao PROCAC do MCT pelo apoio financeiro desta pesquisa.

Á Silvia e Andréia, pelos muitos galhos quebrados.

Á Rafaela, por ser minha amiga fiel e sempre me hospedar com o maior carinho todas as vezes que precisei.

Ao Luis Gustavo, pela amizade e força, e grande ajuda com termo avançada.

Á Vanessa, pela amizade, companhia e também por me hospedar diversas vezes.

Aos amigos que fiz na química e que sempre estiveram presentes: Carol, Paulinha, Mário, Marina, Thelma, Fábio, Fabiana, Rafael, Ju Pinga, Fabiana, Aline, Cacau, Bruno, Roni, Fernando, Jorge.

À Janaína, pela amizade e anos dividindo moradia, alegrias e tristezas.

A todos do vôlei CAASO, pelos muitos momentos de descontração.

Ao pessoal da República: Rafael, Bruno, David, Rodrigo, Bariri, B-2, Felipe, e aos agregados Greg, Maria Elisa, Roberta, Rogéria, Bia. Obrigada pelos trucos, pirataria, churrascos, força, enfim, por tudo.

Ao Prof. Daniel, aos alunos de PDP, e em especial à Camila e ao Edivandro, pela força e ânimo, me fazendo não desistir da minha ousadia em cursar PDP na Engenharia de Produção.

À Rachel e Helena, professoras de inglês, pelo apoio e amizade.

Aos amigos de Rio Claro, sempre presentes: Mariana, Tatiana, Melina, Nathália, Tadeu e Matheus.

Ao pessoal da FAFQ e agregados, Siça, Gisele, Cris, Ítalo, pela ajuda no início deste mestrado.

Enfim agradeço aqui a todos aqueles (e são muitos) que de uma forma ou de outra fizeram parte da minha vida durante esse mestrado, e que possa ter esquecido de citar no momento em que escrevia este texto. A todos, o meu muito obrigada, vocês têm um lugar bem especial reservado no meu coração.

“Só enquanto eu respirar, vou me lembrar de vocês”

Fernando Anitelli

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE REAÇÕES.....	xii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
 CAPÍTULO I	
1) INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
CAPÍTULO III	
3) OBJETIVOS.....	18
CAPÍTULO IV	
4) MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1) Reagentes Utilizados.....	19
4.2) Preparação dos Suportes e dos Catalisadores.....	19
4.3) Métodos Utilizados na Caracterização dos Catalisadores.....	20
4.3.1) Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX).....	20
4.3.2) Determinação da Área Superficial Específica (BET).....	22
4.3.3) Espectroscopia Dispersiva em Emissão de Raios-X (EDX).....	23
4.3.4) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS).....	24
4.3.5) Espectroscopia na Região do Ultra-violeta e do Visível (UV-vis-NIR).....	25
4.3.6) Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	27
4.3.7) Ensaio Catalítico.....	28
4.3.8) Análise Elementar.....	32
4.3.9) Cálculos Realizados.....	33
CAPÍTULO V	
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1) Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX).....	35
5.2) Determinação da Área Superficial Específica (BET).....	38
5.3) Espectroscopia Dispersiva em Emissão de Raios-X (EDX).....	39
5.4) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS).....	40
5.5) Espectroscopia na Região do Ultra-violeta e do Visível (UV-vis-NIR).....	46
5.6) Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	48
5.7) Ensaio Catalítico.....	55
5.7.1) Reforma a Vapor do Etanol – RVE.....	55
5.7.1.1) Reações com Reator em “branco”	57
5.7.1.2) Reações sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	58
5.7.1.3) Reações sobre CeO ₂ e Rh/CeO ₂	62
5.7.1.4) Reação sobre 20%CeO ₂ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Rh/20%CeO ₂ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	67

5.7.1.5) Análise dos Líquidos Coletados.....	71
5.7.1.6) Análise de carbono nos catalisadores após a reação de RVE.....	73
5.7.2) Reforma Oxidativa do Etanol – ROE.....	75
5.7.2.1) Reações com Reator em “branco”	76
5.7.2.2) Reações sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	77
5.7.2.3) Reações sobre CeO_2 e Rh/ CeO_2	80
5.7.2.4) Reação sobre 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Rh/20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	82
5.7.2.5) Análise dos Líquidos Coletados.....	84
5.7.2.6) Análise de carbono nos catalisadores após a reação de ROE.....	86
5.7.3) Reforma a Vapor do Etanol x Reforma Oxidativa do Etanol.....	88
CAPÍTULO VI	
6) CONCLUSÕES.....	94
CAPÍTULO VII	
7) PERSPECTIVAS FUTURAS.....	96
CAPÍTULO VIII	
8) ANEXOS.....	97
CAPÍTULO IX	
9) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de geração de energia a partir da cana-de-açúcar. (baseado em Fatsikostas <i>et al.</i> , 2002).....	5
Figura 2: Feixe de Raios-X incidindo sobre a amostra e sendo refratado.....	21
Figura 3: Linha de ensaio catalítico utilizada para as reações.....	30
Figura 4: Difrátogramas de raios-X do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ após calcinação a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$	35
Figura 5: Difrátogramas de raios-X do suporte CeO_2 e dos catalisadores suportados em CeO_2 após calcinação a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$	36
Figura 6: Estrutura cúbica de CeO_2	37
Figura 7: Difrátogramas de raios-X do suporte $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores suportados em $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ após calcinação a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$	37
Figura 8: Espectros de XPS Al 2p dos catalisadores $3\%\text{Rh}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e $3\%\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (B).....	40
Figura 9: Espectros de XPS Ce 3d dos catalisadores $3\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (A) e $3\%\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (B).....	41
Figura 10: Espectros de XPS dos catalisadores $3\%\text{Rh}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e $3\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (B) e $3\%\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (C).....	44
Figura 11. Espectro de UV-vis para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e para os catalisadores suportados.....	46
Figura 12. Espectro de UV-vis para o suporte CeO_2 e para os catalisadores suportados.....	47
Figura 13. Espectro de UV-vis para o suporte $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e para os catalisadores suportados.....	47
Figura 14. Perfil de RTP- H_2 para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e para os catalisadores $0,5\%\text{Rh}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (B); $1\%\text{Rh}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (C) e $3\%\text{Rh}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (D).....	49
Figura 15. Perfil de RTP- H_2 para o suporte CeO_2 (A) e para os catalisadores $0,5\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (B); $1\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (C) e $3\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (D).....	52
Figura 16. Perfil de RTP- H_2 para o suporte $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e para os catalisadores $0,5\%\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (B); $1\%\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (C) e $3\%\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (D).....	54
Figura 17. Ensaios da RVE com reator em “branco” à 400°C (A), 500°C (B) e 600°C (C). (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	57
Figura 18. Ensaios Catalíticos na RVE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo $0,5\%$ (B), 1% (C) e 3% (D) de Rh à 400°C . (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	58

Figura 19. Ensaio Catalítico na RVE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	60
Figura 20. Ensaio Catalítico na RVE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	61
Figura 21. Ensaio Catalítico na RVE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 400°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	63
Figura 22. Ensaio Catalítico na RVE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	65
Figura 23. Ensaio Catalítico na RVE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	66
Figura 24. Ensaio Catalítico na RVE do suporte 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 400°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	67
Figura 25. Ensaio Catalítico na RVE do suporte 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	69
Figura 26. Ensaio Catalítico na RVE do suporte 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	70
Figura 27. Ensaio Catalítico na ROE com reator em brancos à 500°C (A) e à 600°C (B). (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	77
Figura 28. Ensaio Catalítico na ROE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	78
Figura 29. Ensaio Catalítico na ROE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	79
Figura 30. Ensaio Catalítico na ROE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	80
Figura 31. Ensaio Catalítico na ROE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4).....	81

Figura 32. Ensaaios Catalíticos na ROE do suporte 20%CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ (A) e dos catalisadores suportados em 20%CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H ₂ , ● CH ₄ , ▲ CO, ▼ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄).....	82
Figura 33. Ensaaios Catalíticos na ROE do suporte 20%CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ (A) e dos catalisadores suportados em 20%CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H ₂ , ● CH ₄ , ▲ CO, ▼ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄).....	84
Figura 34. Produção de H ₂ em todos os suportes e catalisadores na RVE.....	88
Figura 35. Produção de H ₂ em todos os suportes e catalisadores na ROE.....	90
Figura 36. Razão CO ₂ /CO em todos os suportes e catalisadores na RVE.....	92
Figura 37. Razão CO ₂ /CO em todos os suportes e catalisadores na ROE.....	92
Figura 38: Difração de raios-X dos padrões γ-Al ₂ O ₃ (A), CeO ₂ (B), CeO(C), Ce ₂ O ₃ (D), RhO ₂ (E) e Rh ₂ O ₃ (F) bem como dos precursores RhCl ₃ (G) e CeO ₂ (NO ₃) ₃ (H), extraídos do JCPDS.....	97
Figura 39: Espectros exploratórios de XPS dos catalisadores 3%Rh/γAl ₂ O ₃ (A) e 3%Rh/CeO ₂ (B) e 3%Rh/20%CeO ₂ -γAl ₂ O ₃ (C).....	100
Figura 40: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H ₂ nas análises RTP.....	103
Figura 41: Perfis de RTP deconvoluídos e suas respectivas áreas. (Massas utilizadas – amostras A-I foi usado 100mg, amostra J e L 50mg, e amostra K 60mg).....	105
Figura 42: Fórmulas estruturais dos produtos líquidos obtidos na ROE identificados por CG-MS.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Maiores emissores de CO ₂ na atmosfera.....	1
Tabela 2: Evolução do preço do barril de petróleo.....	3
Tabela 3: Projeção da produção mundial de álcool.....	4
Tabela 4: Projeção da produção brasileira de etanol.....	7
Tabela 5: Área superficial específica para os suportes.....	38
Tabela 6: Teor metálico real e teórico dos catalisadores contendo Rh.....	39
Tabela 7: Valores das energias de ligação (em eV).....	45
Tabela 8: Composições (% mássica).....	45
Tabela 9: Consumo de H ₂ para os catalisadores suportados em γ Al ₂ O ₃	50
Tabela 10: Consumo de H ₂ para o suporte CeO ₂ e seus catalisadores.....	53
Tabela 11: Consumo de H ₂ para o suporte 20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃ e seus catalisadores.....	55
Tabela 12: Conversão do etanol (X _{Etanol}) na RVE nas diferentes temperaturas.....	56
Tabela 13: Produtos líquidos formados nas reações de RVE à 400°C.....	71
Tabela 14: Produtos líquidos formados nas reações de RVE à 500°C.....	72
Tabela 15: Produtos líquidos formados nas reações de RVE à 600°C.....	73
Tabela 16: Porcentagem de carbono depositado nos catalisadores nas reações de RVE	74
Tabela 17: Conversão do etanol (X _{Etanol}) na ROE nas diferentes temperaturas.....	76
Tabela 18: Produtos líquidos formados nas reações de ROE à 500°C.....	85
Tabela 19: Produtos líquidos formados nas reações de ROE à 600°C.....	85
Tabela 20: Porcentagem de carbono depositado nos catalisadores nas reações de ROE	86
Tabela 21: Porcentagem dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX.....	98
Tabela 22: Dados obtidos através do XPS.....	101
Tabela 23: Valores obtidos através das reações realizadas.....	106

LISTA DE REAÇÕES

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	(1).....	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$	(2).....	7
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(3).....	8
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(4).....	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(5).....	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	(6).....	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	(7).....	8
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(8).....	8
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(9).....	9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(10).....	9
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}$	(11).....	9
$2\text{CeO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	(12).....	12
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$	(13).....	12
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (3-2x)\text{H}_2\text{O} + x\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + (6-2x)\text{H}_2$	(14).....	14
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	(15).....	14
$\text{RhO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Rh}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	(16).....	50
$\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CeO}_x + \text{H}_2\text{O} (x < 2)$	(17).....	50
$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(18).....	51
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Rh}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	(19).....	53
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(20).....	62
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \text{H}_{(\text{ads})}$	(21).....	64
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow {}_{(\text{ads})}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \text{H}_{(\text{ads})}$	(22).....	64
${}_{(\text{ads})}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{CH}_4 {}_{(\text{ads})} + \text{CO}_{(\text{ads})}$	(23).....	64

$C_2H_4 \rightarrow \text{espécies } CH_x \rightarrow \text{polímero} \rightarrow C$	(24).....	74
$CH_4 \rightarrow H_2 + C$	(25).....	75
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	(26).....	75
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(27).....	87
$C + O_2 \rightarrow CO + 1/2O_2$	(28).....	87
$CO + \sigma \rightarrow CO_{ad}$	(29).....	91
$H_2O + 2\sigma \rightarrow H_{ad} + OH_{ad}$	(30).....	91
$OH_{ad} + CO_{ad} \rightarrow HCOO_{ad} + \sigma$	(31).....	91
$HCOO_{ad} + \sigma \rightarrow H_{ad} + CO_{2,ad}$	(32).....	91
$2H_{ad} \rightarrow 2H_2 + 2\sigma$	(33).....	91
$CO_{2ad} \rightarrow CO_2 + \sigma$	(34).....	91
$Cu + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$	(35).....	103

LISTA DE EQUAÇÕES

$n\lambda=2d\sin\theta$	(Equação 1).....	21
$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{c-1}{CV_m} (p/p_0)$	(Equação 2).....	22
$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / M_a$	(Equação 3).....	23
$E = h\nu$	(Equação 4).....	23
$(E/h)^{1/2} = ZC$	(Equação 5).....	23
$E_C = h\nu - E_L - \Phi$	(Equação 6).....	24
$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = K / S$	(Equação 7).....	27
$X_{\text{Etanol}} = \frac{(n_{\text{Etanol(e)}} - n_{\text{Etanol(s)}})}{n_{\text{Etanol(e)}}} * 100$	(Equação 8).....	33
$Y_i = \frac{\frac{\text{Área}_i \text{ cromatograma}}{\text{Área}_i \text{ máxima}} \times F_{\text{molar total saída}}}{F_{\text{mol Etanol alimentado}}} = \frac{F_{\text{mol i}}}{F_{\text{mol Etanol alim.}}}$	(Equação 9).....	33
$F_{\text{molar total saída}} = (\text{vazão}_{\text{volumétrica}} \times P_{\text{ATM}}) / (R \times T_{\text{saída}})$	(Equação 10).....	33
$\text{Rendimento}_{\text{prod}} = \frac{F_{\text{mol prod}}}{F^0_{\text{Etanol}}}$	(Equação 11).....	34
$N_R = \frac{n_{t_e} \times A_p}{A_p}$	(Equação 12).....	103
$N_T = \frac{n_{\text{Rh0}} \times n_{\text{H2 reação}}}{n_{\text{Rh0 reação}}}$	(Equação 13).....	104

RESUMO

Pesquisas realizadas em todo o mundo exploram a possibilidade de utilizar o hidrogênio como combustível para a geração de energia, já que ele produz a chamada “energia limpa”. O hidrogênio pode ser obtido a partir das reações de reforma de etanol, fonte renovável, em contraste com o clássico processo de obtenção a partir de derivados de petróleo.

Desta forma, há um crescente interesse em pesquisa e desenvolvimento de catalisadores eficientes para gerar hidrogênio. Assim, no presente trabalho foram estudados catalisadores de ródio contendo 0,5; 1 e 3% (m/m) suportados em CeO_2 , Al_2O_3 e 20% CeO_2 - Al_2O_3 nas reações de reforma a vapor de etanol (RVE) e reforma oxidativa de etanol (ROE) visando a geração de hidrogênio.

As amostras foram preparadas pelo método de impregnação úmida e caracterizadas por difração de Raios-X (XRD), área superficial específica - método B.E.T., espectroscopia dispersiva em emissão de Raios-X (EDX), espectroscopia de fotoelétrons excitada por Raios-X (XPS), espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-vis-NIR) e redução à temperatura programada (RTP- H_2).

Os ensaios catalíticos, realizados entre 400 e 600°C, mostraram altas conversões de etanol para todos os catalisadores. As maiores produções de H_2 , a partir das reações de RVE e ROE, foram obtidas à 600°C com os catalisadores Rh/ CeO_2 e Rh/20% CeO_2 - Al_2O_3 . Foi observado que a adição de oxigênio proporcionou um aumento na produção de H_2 , bem como na razão CO_2/CO e nas deposições de carbono.

ABSTRACT

The researches made in the world explore the possibility in the use of hydrogen like a fuel for energy generation, since it produces the called “clean energy”. The hydrogen can be obtained through of the ethanol reforming reaction, *i.e.* renewable source, in contrast with the classical process for obtaining from petroleum derivatives.

In this way, there is a crescent interest in research and development of efficient catalysts in order to obtain hydrogen. Thus, in this work were studied the rodium catalysts with 0,5; 1 e 3% (w/w) supported on CeO_2 , Al_2O_3 e $20\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the ethanol steam reforming (ESR) and oxidative reforming (EOR) reactions aiming to the hydrogen generation.

The samples were prepared by wet impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), specific superficial area - BET method, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis spectroscopy (UV-vis), and temperature-programmed reduction (TPR- H_2).

In according to the catalytic tests, performed between 400 and 600°C, it was obtained higher ethanol conversion values for all catalysts. The highest H_2 yield it was obtained at 600°C, with the Rh/CeO_2 e $\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. It was observed that the addition of oxygen caused an increase in H_2 production, as well as, in the CO_2/CO ratio and in the carbon deposition.

CAPÍTULO I

1) INTRODUÇÃO

A preocupação não apenas de ambientalistas, mas de toda a população com o aquecimento global devido à alta poluição atmosférica vem crescendo a cada dia. Assim, o Protocolo de Kyoto, vigente a partir de 16 de fevereiro de 2005, que tem como objetivo conter a elevação da temperatura média do planeta, através da redução da emissão de gases como metano, óxido nítrico, hexafluoretos de enxofre, hidrofluorcarbonetos, perfluorcarbonetos e, principalmente, dióxido de carbono¹, estabelece metas aos países desenvolvidos, responsáveis por 55% dos poluentes emitidos, para que reduzam, de 2008 até 2012, suas emissões em 5,2% em relação aos dados de 1990². A queima de derivados de petróleo contribui para o aquecimento do clima global por elevar os níveis de CO₂ na atmosfera, (para cada 3,8 litros de gasolina que um automóvel queima, são liberados 10 kg de CO₂ na atmosfera)^{2,3}. Pesquisas demonstram que no Brasil, nos próximos 50 anos a temperatura média pode se elevar de 4 a 6°C⁴. A Tabela 1 apresenta as emissões de CO₂ e os países emissores.

Tabela 1: Maiores emissores de CO₂ na atmosfera⁴.

	<i>Milhões de Toneladas de CO₂</i>	<i>% do Total Mundial</i>	<i>Toneladas de CO₂ por habitante</i>
1º) EUA	5.777,7	22,27	19,9
2º) China	4.497,1	17,34	3,5
3º) UE	4.003,2	15,43	8,8
4º) Rússia	1.581,0	6,10	10,9
5º) Japão	1.258,2	4,85	9,9
6º) Índia	1.148,3	4,43	1,1
7º) Alemanha	865,1	3,34	10,5
8º) Reino Unido	552,6	2,13	9,3

	<i>Milhões de Toneladas de CO₂</i>	<i>% do Total Mundial</i>	<i>Toneladas de CO₂ por habitante</i>
9º) Canadá	543,5	2,10	17,2
10º) Coreia	489,0	1,89	10,2
19º) Brasil	332,3	1,28	1,8

Fonte: World Resources Institute – Indicadores de Análises Climáticas

Tendo isso em vista, há a necessidade de se encontrar meios para minimizar a emissão de poluentes na atmosfera e a catálise ambiental pode atuar no controle de emissões automotivas, remoção de NO_x, redução de compostos derivados do enxofre, tratamento de dejetos líquidos e sólidos, conversão de compostos orgânicos voláteis e redução de gases que promovem o efeito estufa.

Dentre todas essas linhas de pesquisa, a busca por uma fonte alternativa de energia, visando o controle de emissões automotivas, merece destaque. Em 1975, o Brasil criou o Proálcool, um programa de substituição em larga escala dos derivados de petróleo. O Programa substituiu um volume de gasolina pura consumida por uma frota superior a 10 milhões de veículos por uma fração de álcool anidro (entre 1,1% a 25%), evitando emissões de CO₂ da ordem de 110 milhões de toneladas de carbono.

Com o aumento dos problemas ambientais, têm-se buscado novas alternativas que minimizem mais ainda a emissão de gases poluentes na atmosfera. O hidrogênio aparece como fonte importante para produzir a chamada energia limpa e pode ser produzido a partir do etanol obtido a partir da fermentação da biomassa.

Neste trabalho serão estudadas as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol para a obtenção de hidrogênio, visando posterior geração de energia limpa.

CAPÍTULO II

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso intenso de combustíveis derivados do petróleo, uma fonte de energia não renovável (com previsão de reservas para mais 40-50 anos) e de crescente valor de mercado (Tabela 2), é o fator chave nos problemas de poluição ambiental⁵. Desta forma, só recentemente tem se pensado em novas formas para produção de energia e dentre elas encontra-se o hidrogênio (H_2), o mais simples e comum elemento do universo, e que possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido – 120,7kJ/g – cerca de 3 vezes mais calor por grama que o petróleo⁷.

Tabela 2: Evolução do preço do barril de petróleo⁶.

Ano	Preço do barril de petróleo (US\$)
2000	27
2001	23
2002	25
2003	29
2004	37
2005	54
2006	75 (em Abril)

Fontes: Unica e Energy Information Administration

O H_2 pode ser aplicado nas chamadas células a combustível, um equipamento que utiliza o H_2 e o O_2 para gerar eletricidade, e tem como único produto o vapor d'água. A importância da célula está na sua alta eficiência (25% a mais que motores a combustão interna), na ausência de emissão de poluentes, quando se utiliza o H_2 puro, além de ser silenciosa⁷.

Com a utilização das células a combustível, haverá diminuição da dependência de combustíveis fósseis como o petróleo, pois previsões do departamento de energia dos EUA acreditam que se o país utilizasse em sua frota 10% de veículos movidos por células a combustível, a economia em petróleo seria de 800.000 barris/dia, quantia que equivale a 13% das importações do país em 2003. No Brasil, o Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível (ProCaC), lançado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) é destinado ao desenvolvimento das células a combustível no país⁷.

Entretanto, o grande problema do H_2 consiste no seu armazenamento. Na forma líquida é difícil por exigir um resfriamento brusco a $-253^\circ C$ e na forma gasosa seria necessário um sistema de alta pressão, o que torna seu uso inadequado em veículos automotivos, pois os tanques de metal pressurizados necessários são muito caros, além do risco de explosão⁸.

Com o problema do armazenamento e sabendo que a maior parte do H_2 é atualmente produzida por reforma de hidrocarbonetos, como nafta e metano que são subprodutos do refino do petróleo, é necessário a busca por uma alternativa que suprima essas dificuldades. Assim, a obtenção de H_2 a partir do etanol vem merecendo destaque, já que o mercado desse álcool, segundo as projeções, tem forte tendência a crescer mundialmente, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3: Projeção da produção mundial de álcool⁶.

Projeção da produção mundial de etanol (em bilhões de litros)	
2004	41
2005	50
2006	54
2007*	58
2008*	61
2009*	66
2010*	70
<i>*Estimativa - Fonte: F.O. Licht</i>	

As vantagens no uso do etanol como combustível incluem: o etanol é uma fonte renovável, possui baixa toxicidade quando comparado a outros combustíveis líquidos como metanol e gasolina, pouco poluente, não sendo nocivo ao meio ambiente no caso de derramamentos e teoricamente não origina emissões de CO_2 ⁹, pois o CO_2 liberado, tanto na produção do etanol, a partir da cana-de-açúcar ou na subsequente reação de reforma, será consumido durante o processo de renovação da safra da cana-de-açúcar, fechando o ciclo global de carbono, (Figura 1)¹⁰.

Figura 1: Processo de geração de energia a partir da cana-de-açúcar. (baseado em Fatsikostas *et al.*, 2002).

Para produção do etanol a partir da cana-de-açúcar (1) é utilizado o processo de sacarificação/fermentação (2). O produto aquoso deste processo é destilado a fim de se obter de 45 – 55% de etanol (3). O resíduo sólido formado na fermentação é utilizado como

alimento para a digestão anaeróbica (4), onde é produzido o biogás, uma mistura de CH_4 e CO_2 . A reforma desta mistura (6) e do etanol (5) produzido por destilação produz uma mistura gasosa rica em H_2 . Um reator shift é usado para a transformação do CO e H_2O formado na reforma do etanol em CO_2 e H_2 (7). Ocorre então a oxidação seletiva do CO (8) seguindo para uma célula de combustível (9) para produzir eletricidade.

O etanol como combustível se destaca no Brasil, por ser este o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (350 milhões de toneladas em 2004) e também o maior produtor de açúcar e etanol (15.935 milhões de litros em 2006), Tabela 4⁶. Uma outra vantagem é que o Brasil domina mundialmente a tecnologia e infra-estrutura de produção, distribuição e transporte do etanol, já desenvolvida pela indústria da gasolina⁹.

Nos últimos anos, significativos avanços tecnológicos resultaram em um aumento da produtividade média de conversão de cana-de-açúcar em etanol de 75 L/ton em 1985 para cerca de 85 L/ton em 1996. Isto pode ser devido a diversos fatores como pequenas modificações nos equipamentos e no sistema operacional que possibilitaram a elevação em 45% da capacidade de moagem, extração do caldo na moagem da cana elevou-se de 92% (início do Proálcool) para 97%, tratamento e fermentação do caldo através de controle biológico seguido da fermentação contínua (mais de 230% de produtividade em relação a 1975) e destilação que teve um aumento da capacidade de acordo com o grau alcoólico da mistura, devido à melhoria nos equipamentos e qualidade genética da cana-de-açúcar².

Tabela 4: Projeção da produção brasileira de etanol⁶.

Produção brasileira de etanol (Em milhões de litros)			
Safra	Volume		Safra
74/75	625,0		91/92
75/76	555,6		92/93
76/77	662,6		93/94
77/78	1.470,4		94/95
78/79	2.490,6		95/96
79/80	3.396,5		96/97
80/81	3.706,4		97/98
81/82	4.240,1		98/99
82/83	5.823,3		99/00
83/84	7.864,2		00/01
84/85	9.192,3		01/02
85/86	11.830,5		02/03
86/87	10.506,7		03/04
87/88	11.458,4		04/05
88/89	11.644,9		05/06
89/90	11.920,5		06/07*
90/91	11.515,2		* projeção. Fonte: Unica

O H₂ pode ser gerado através das reações de reforma do etanol, sendo a reforma vapor do etanol (RVE) a mais conhecida e seu processo global é representado pela reação 1¹¹:

Geralmente, esta reação ocorre em duas etapas: na primeira, uma reação endotérmica entre o etanol e vapor d'água produz 4 moléculas de H₂ e 2 de CO, de acordo com a reação 2¹².

e, na segunda ocorre a chamada reação Shift (ou reação de deslocamento gás-água - WGS), onde o CO produzido na primeira etapa reage com vapor d'água, produzindo CO₂ e H₂, reação 3¹².

No entanto, pode haver formação de outros produtos gasosos, a partir das reações (4), (5) e (6)¹².

Além dos produtos gasosos H₂, CO₂, CO, CH₄ e C₂H₄, pode ocorrer a formação de produtos líquidos como CH₃CHO (acetaldeído), CH₃CH₂OCH₂CH₃ (éter etílico), CH₃OCH₃ (acetona), CH₃COOCH₂CH₃ (acetato de etila) e CH₃COOH (ácido acético), como mostram as reações 7 a 11, respectivamente⁸.

O maior problema das reações de RVE é a produção de CO, que se liga ao centro reativo do catalisador diminuindo a conversão, sendo assim um veneno. Portanto, tem sido intensificada a pesquisa por catalisadores que transformem rapidamente o CO em CO₂, reação 3, e ainda que sejam altamente seletivos para a reação global de RVE, reação 1, com alta produção de H₂⁹, para atender de modo eficiente aos constantes desafios, e determinação das condições apropriadas para a reação¹³.

Assim, tem sido focada a atenção no desenvolvimento de catalisadores ativos, estáveis e seletivos para reações de reforma de etanol. Até o momento, sinterização do metal e formação de carbono são os principais problemas a serem vencidos.

Na literatura, ainda são encontrados poucos trabalhos relacionados a RVE, mas este número vem crescendo a cada ano. Um dos primeiros trabalhos, de autoria de Vasudeva *et al.*¹⁴, é o estudo da viabilidade termodinâmica da RVE, entre 527 a 927°C, para as razões molares H₂O/C₂H₅OH de 0 a 80. Os autores verificaram que a 527°C, com razão molar H₂O/C₂H₅OH = 10, são produzidos 4,41 mol de H₂/mol de etanol. Fixando a temperatura em 527°C e variando a razão molar H₂O/C₂H₅OH, eles observaram que o excesso de água aumentava a produção de H₂ para 5,56 mol de H₂/mol de etanol, quase alcançando a predição da estequiometria que é de 6 mols de H₂. Fixaram, então, a razão molar H₂O/C₂H₅OH em 20 e a produção de H₂ aumentou de 5,56 para 5,72 com o aumento da temperatura de 527 para 627°C e diminuiu para 5,17 com a temperatura de 927°C. Assim a máxima conversão de H₂

ocorreu a 627°C. Ainda, com o aumento da temperatura houve um aumento na formação de CO e uma diminuição na formação de CH₄ e CO₂.

Catalisadores de metais de transição suportados, especialmente Co, Ni, Pt, Pd, Rh e Ru têm sido muito investigados, e dentre os trabalhos, pode-se citar o de Frusteri *et al.*¹⁵, que estudaram o comportamento de catalisadores de Rh suportados em MgO e compararam com Pd, Ni e Co também suportados para RVE. Eles observaram que o catalisador de Rh/MgO apresentou melhor atividade, estabilidade, seletividade para H₂ da ordem de 92% e a formação de carbono foi drasticamente inibida. Os outros catalisadores foram desativados por sinterização metálica. Ainda, os sítios de Rh foram 2,2; 3,7 e 5,8 mais ativos do que os de Pd, Co, Ni, respectivamente.

Os metais de transição suportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, a qual apresenta uma alta área superficial e um baixo custo, são os catalisadores mais utilizados pela área de catálise. A atividade de alguns metais suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, na reação de RVE a 400°C com razão molar H₂O/C₂H₅OH = 4, foi estudada por Haga *et al.*¹⁶ e apenas os catalisadores contendo Co, Ni, Rh, Ru e Pt se mostraram ativos. Barroso *et al.*¹⁷ utilizaram catalisadores de Ni/Zr/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na RVE com razão H₂O/C₂H₅OH entre 3,6 – 3,8 a 500 e 600°C e eles verificaram 100% de conversão de etanol em todos os catalisadores. Com o aumento da temperatura para 600°C, houve um aumento na seletividade para H₂ e CO, diminuição de CH₄. O CO₂ também diminuiu de 59-56% para 40-38% com o aumento da temperatura para 600°C, indicando a ocorrência da Shift reversa.

No trabalho de Cavallaro, *et al.*⁵ sobre RVE, a 650°C com excesso de água, os catalisadores contendo Rh e Co foram comparados e os autores verificaram que 5%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou cerca de 4 vezes mais atividade do que os catalisadores com 20% de Co, onde ocorreu deposição de carbono. Eles observaram também que o catalisador 5%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ produziu somente C₁.

Ainda comparando os metais Rh e Co, Fatsikostas *et al.*¹⁰ mostraram que o catalisador 0,5%Rh/ γ Al₂O₃ exibiu alta atividade comparada ao catalisador de Co suportado em γ Al₂O₃, mas a seletividade para H₂ foi baixa especialmente em temperaturas menores que 750°C

Em uma comparação do Rh com o Ni, Auprêtre *et al.*¹¹ constataram que, a 700°C, o catalisador 1%Rh/ γ Al₂O₃ apresentou alta atividade e seletividade, assim como o catalisador 9,7%Ni/ γ Al₂O₃. O catalisador de Rh teve menor produção de H₂ (2,3 contra 3,1 do catalisador de Ni), mas maior seletividade para CO₂ (75% contra 62% do Ni).

Assim, tem-se que a presença de metais nobres em catalisadores suportados tem mostrado grande atividade para a decomposição do etanol devido a grande capacidade dos metais nobres em promover a ruptura da ligação C-C¹⁸. Entre catalisadores de metais nobres, vários estudos têm mostrado que catalisadores de Rh são significativamente mais ativos e seletivos na RVE quando comparados com catalisadores de Pt, Pd, e Ru^{10,19}.

Rh, entre outros metais (Ru, Pt, Pd), suportado em γ Al₂O₃, MgO e TiO₂, foi estudado por Liguras, *et al.*¹⁹, variando-se a temperatura entre 600 e 850°C, com razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Eles observaram que catalisadores com baixos teores de metal, foram ativos e seletivos para formação de H₂, mas a performance melhora com o aumento do teor metálico, resultando numa alta conversão de etanol e seletividade para H₂. O catalisador 1%Rh/ γ Al₂O₃ teve alta conversão a 600°C, a qual aumenta continuamente até 800°C, quando atinge conversão completa e seletividade para H₂ de 95%. Devido aos resultados eles estudaram o efeito do teor do metal, com 0,5; 1 e 2% de Rh/ γ Al₂O₃ e concluíram que aumentando o teor metálico a seletividade para H₂ e CO₂ aumenta substancialmente.

Um outro suporte, o CeO₂, é um interessante óxido devido a apresentar defeitos na rede cristalina e que, dependendo da atmosfera em que se encontra, pode ser facilmente

reduzido ou oxidado, como mostram as reações 12 e 13, gerando uma alta capacidade de estocagem de oxigênio devido aos defeitos de oxigênio que podem ser atribuídos ao par redox $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$. Estas propriedades podem diretamente contribuir para a atividade de materiais suportados em CeO_2 .

Em particular, catalisadores de metal nobre suportados em CeO_2 podem aumentar a capacidade de estocagem de oxigênio devido a interação metal/suporte, melhorar a resistência térmica do suporte, a dispersão dos metais suportados, a oxidação e redução dos metais nobres suportados, diminuir a formação de carbono na superfície dos catalisadores e aumentar a resistência contra a sinterização metálica^{20,21,22}. Embora muitos estudos sejam realizados utilizando a CeO_2 como suporte e/ou promotor, algumas de suas características ainda não estão bem esclarecidas.

Alguns trabalhos reportaram a performance do metal Rh sobre diferentes suportes, como por exemplo, Breen *et al.*²³ que utilizaram 1% de teor metálico em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$. Quando suportado em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior atividade, mas produziu muito eteno a baixas temperaturas, desaparecendo completamente acima de 650°C. Quando suportado em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ a produção de eteno foi muito baixa em altas temperaturas. Com isso, Rh apresentou alta atividade e 100% de conversão a 650°C, para ambos os suportes.

No trabalho de Diagne *et al.*²⁴, no qual investigaram 2% de Rh suportado em CeO_2 , ZrO_2 e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ sob razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 8$, eles observaram que entre 400-500°C todos os catalisadores mostraram alta atividade e seletividade para H_2 (entre 5 e 5,7 mols de H_2 por mol de etanol). O catalisador 2%Rh/ CeO_2 destacou-se devido à razão CO_2/CO

que cresceu de 0,36 para 5,6 com o aumento da temperatura de 300 a 500°C. Outra observação é que o CeO₂ mostrou-se um bom catalisador para a reação de Shift, reação 3.

Em outro trabalho, Diagne *et al.*¹⁸ variaram o teor de CeO₂ em ZrO₂ e observaram um aumento na produção de H₂ e um decréscimo de CH₄ com o aumento da temperatura, para todos os catalisadores, indicando que a produção de H₂ ocorre via reforma de CH₄. Acima de 400°C todos os catalisadores mostraram completa conversão de etanol com alta seletividade para H₂, aproximando do valor teórico de 6 mols de H₂ por mol de etanol.

Considerando as características dos suportes CeO₂ e γ -Al₂O₃, tem-se que a adição de CeO₂ em γ -Al₂O₃ induz a modificação da densidade eletrônica da γ -Al₂O₃, o que implica numa mudança das propriedades ácido-base na superfície do suporte, fazendo do CeO₂- γ -Al₂O₃ um material promissor para a obtenção de catalisadores bem dispersos e ativos^{21,22,25}. Monteiro *et al.*²⁵, reportaram que uma boa dispersão da CeO₂ sobre a γ -Al₂O₃ se dá com a utilização de teores de CeO₂ necessários para a formação da monocamada teórica, ou seja, 18-20% de CeO₂ sobre γ -Al₂O₃.

Dentre os trabalhos que utilizam este suporte misto, pode-se citar o estudo de Gomes²⁷, que utilizou o Ru suportado em γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃ à 400, 600 e 700°C. Foi observado que a conversão do etanol é praticamente completa na temperatura de 700°C e que há um aumento na conversão do etanol e diminuição da deposição de carbono com o aumento do teor de CeO₂. Dentre os catalisadores estudados o 3%Ru/15%CeO₂- γ -Al₂O₃ foi o catalisador mais seletivo a H₂ (72,60%). A 400 e 600°C, a relação CO₂/CO aumentou com a adição de CeO₂, quando comparado ao uso do suporte γ -Al₂O₃.

Existem poucos trabalhos envolvendo o metal nobre Rh sobre o suporte misto de CeO₂- γ -Al₂O₃, podendo ser citado o estudo com 1% de Rh suportado em γ -Al₂O₃, CeO₂, 12%CeO₂- γ -Al₂O₃, a 600°C com razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3, realizado por Auprêtre *et*

*al.*¹¹. A ordem encontrada para estabilidade foi: 1%Rh/CeO₂-γAl₂O₃ > 1%Rh/CeO₂ > 1%Rh/γAl₂O₃ e para seletividade a CO₂ a ordem é: 1%Rh/γAl₂O₃ > 1%Rh/CeO₂ > 1%Rh/CeO₂-γAl₂O₃. Desta forma, os resultados mostraram que a presença de CeO₂ na γAl₂O₃ aumenta a estabilidade para os catalisadores de Rh.

Uma outra forma de obtenção de H₂ a partir do etanol é a reação de reforma oxidativa (ROE), reação 14, que é um processo interessante, onde a combinação da oxidação parcial do etanol, reação 15, com reforma a vapor, reação 1, tem sido considerada mais efetiva para produção de gás rico em H₂ e baixa concentração de CO^{28, 29}.

Assim, a adição da água à reação de oxidação parcial do etanol, reação 14, é um processo exotérmico que minimiza a produção de CO, quando comparada a RVE³⁰. Apesar da reação de reforma a vapor produzir mais H₂ do que a reação de reforma oxidativa, ela requer maior quantidade de calor para que a reação ocorra.

Existe um número muito reduzido de estudos sobre esta reação e dentre eles encontra-se o trabalho de Fierro *et al.*³¹ com o catalisador Ni/Cu/SiO₂ na ROE a 700°C com razão 1,6 mols de H₂O/mol de C₂H₅OH e 0,68 mols de O₂/mol de C₂H₅OH a qual forneceu uma mistura rica em H₂. Aumentaram então a razão H₂O/C₂H₅OH para 3,7 e verificaram que o aumento da temperatura de 400 para 600°C favoreceu a produção de H₂ e de CO, enquanto que CH₄, carbono e acetaldeído diminuíram. Nesta faixa quase não se observou diferença na produção de CO₂. Eles concluíram que uma temperatura próxima ou superior a 600°C é apropriada para ROE devido à alta produção de H₂ e alta relação CO₂/CO. Desta forma, eles

estudaram a variação da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e observaram que a conversão do etanol independe desta razão e a seletividade para acetaldeído e ácido acético é negligenciada. Com a diminuição da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, há um aumento na produção de carbono, diminuição da produção de H_2 , CH_4 e da razão CO_2/CO .

Para aprofundar o estudo deste catalisador na ROE, eles variaram a razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entre 0 e 1,8 com $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=3,6$ à 600°C e verificaram que a conversão independeu da adição de O_2 . Entretanto, com o aumento de O_2 ocorreu um aumento na razão CO_2/CO e uma drástica diminuição na quantidade de carbono depositado (de 90% para 20%). A introdução de até 0,8 $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ favoreceu a produção de H_2 e limitou a formação de CH_4 e carbono³¹.

Dentre os trabalhos que utilizaram metal nobre, tem-se o de Navarro, *et al.*²⁹, que estudaram a produção de H_2 na ROE sobre catalisadores de Pt suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ modificada com Ce e La com $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2,28$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,36$ no intervalo de $575 - 675^\circ\text{C}$. Observaram as maiores conversões para o catalisador $0,75\%\text{Pt}/10\%\text{CeO}_2-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ em todas as temperaturas. A produção de H_2 também foi maior para este catalisador, aumentando de 1,22 (575°C) para 5,36 mols de H_2/mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 675°C . Com base nos resultados de atividade, o comportamento de catalisadores de Pt suportados para a produção de H_2 foi fortemente influenciado pela presença de Ce no suporte, comparado à adição de La. O uso de céria como o aditivo se mostrou benéfico para a produção do H_2 por ROE.

Um trabalho envolvendo o uso de metal nobre e o suporte misto $\text{CeO}_2-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ é o de Gomes²⁷ que estudou catalisadores de Ru sobre Al_2O_3 , CeO_2 e $20\%\text{CeO}_2-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na ROE e observou altas conversões de etanol tanto a 400°C quanto a 600°C . Ainda a 400°C , a seletividade a CO_2 foi maior do que para o CO , que também se apresentou maior quanto maior foi a adição de CeO_2 ao suporte, porém com a elevação da temperatura para 600°C , houve uma inversão nas seletividades de CO_2 e CO .

Só recentemente, têm-se encontrado na literatura trabalhos que reportam ROE utilizando o metal nobre Rh. Cavallaro *et al.*⁹ realizaram a otimização da reação sobre catalisadores 5%Rh/ γ -Al₂O₃. Constataram que a seletividade para CO₂, CO, CH₄, CH₃CHO é função da razão O₂/C₂H₅OH e observaram que com o aumento da quantidade de oxigênio, houve um aumento no rendimento de CO₂ e uma diminuição no de CH₄ e CH₃CHO.

Deluga *et al.*³², estudaram a reforma oxidativa sobre metais nobres, entre eles o Rh, suportados em CeO₂, La₂O₃ e MgO. O Rh/CeO₂ foi o mais estável e o mais ativo para a reação Shift, reação 3, e a conversão de etanol cresceu de 40% a 400°C para 95% a 650°C.

Um outro estudo recente, envolvendo o metal Rh em ROE é apresentado por Kugai *et al.*³³. Eles estudaram o efeito do suporte CeO₂ de diferentes procedências no desempenho de catalisadores bimetálicos Ni-Rh suportados contendo 5% de Ni e 1% de Rh na ROE. Eles constataram uma baixa conversão (60%) em baixas temperaturas, à 300°C chegando a 100% em temperaturas superiores. Uma comparação da composição dos produtos com a composição no equilíbrio termodinâmico revela que altas produções de H₂ e baixas produções de CH₄ são obtidas em altas temperaturas de reação. A seletividade para H₂ e conversão de etanol foram melhores para o catalisador preparado a partir do precursor de Ce(NO₃)₃ quando comparado a outros dois suportes comerciais. Este mesmo suporte exibiu baixa seletividade para CO, CH₄ e CH₃CHO. Devido ao desempenho deste catalisador perante os outros estudados, foi feito um outro estudo em diferentes temperaturas. À 350°C a conversão de etanol e a seletividade para CH₄ decrescem enquanto que a seletividade para CO cresce após 5 horas de reação. Em contraste, nas outras temperaturas analisadas, 450 e 600°C, houve maior conversão do etanol e a 600°C obteve-se alta seletividade para H₂ e baixa para CH₄. Ainda nesta temperatura, a seletividade para CO foi alta (>10%) sugerindo que a reforma de CH₄ é mais efetiva a 600°C.

Como pode ser observada, a ROE ainda é pouco explorada o que explica o baixo número de referências encontradas na literatura. Assim, a reação de ROE aparece como um interessante tema de pesquisa, especialmente sobre o suporte misto $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO III

3) OBJETIVOS

Tendo-se em vista a busca por uma fonte alternativa de energia e o potencial da fase ativa Rh e do suporte misto $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, este trabalho tem por objetivo a preparação e caracterização catalisadores de Rh com 0,5; 1 e 3% em massa suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e 20% $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, visando estudar o efeito do teor metálico e do suporte sobre a distribuição dos produtos das reações de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol.

Para atingir tais objetivos, o trabalho consistiu nas seguintes etapas:

- preparação por impregnação dos catalisadores com diferentes teores de Rh suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e 20% $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$;
- caracterização das amostras utilizando-se diversas técnicas físicas e químicas a fim de identificar as espécies presentes nos catalisadores;
- avaliação dos catalisadores, a fim de verificar o efeito dos diferentes teores de Rh nos suportes, o efeito do suporte e o efeito da temperatura sobre as reações de reforma a vapor e reforma oxidativa de etanol.

CAPÍTULO IV

4) MATERIAIS E MÉTODOS

4.1) Reagentes utilizados

- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ – marca Alfa Aesar, PM 101,96g/mol , na forma de pellets de 1,8”, área superficial de 220m²/g, medida de poro de 70 micron e 5000Å, volume total de poros de 1,14cc/g e densidade de 0,395kg/L.
- $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – marca Aldrich, PM 209,26g/mol, ponto de ebulição a 100°C, contendo 40% de Rh e 99,98% de pureza.
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – marca Alfa Aesar, PM 434,22g/mol, com 99,99% de pureza, em forma de cristalitos agregados e altamente higroscópico.
- Álcool Etílico – marca Synth, com 99,5% de pureza.
- Ar Sintético – marca AGA, composição 79% de N₂ e 21% de O₂.
- H₂ – marca AGA, com 99,95% de pureza.
- N₂ – marca AGA, com 99,5% de pureza.
- Água Destilada

4.2) Preparação dos suportes e dos catalisadores

Os catalisadores e suportes foram preparados utilizando-se o método de impregnação com excesso de solvente.

A $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ foi triturada e as partículas com tamanhos entre 65-80mesh (diâmetro: 0,208 – 0,175mm) sofreram um tratamento à 500°C por 3h sob ar sintético para

estabilização térmica. O CeO_2 foi obtido a partir do precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ através do tratamento térmico similar ao descrito para a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Neste caso o tratamento térmico é responsável pela decomposição do nitrato para obtenção da fase óxida. O sal do metal ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foi então pesado, dissolvido em água e levado para um balão juntamente com $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou CeO_2). A solução foi levada para um evaporador rotativo de baixa pressão a 70°C até a retirada de grande parte de água. Após a amostra foi colocada na estufa a 70°C por 24h e finalmente o precursor foi calcinado a 650°C com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ com fluxo de ar sintético de $100\text{mL}/\text{min}$ por 4h para decomposição dos cloretos em óxidos. Os teores metálicos utilizados foram 0,5%, 1 % e 3% de ródio.

Para o suporte misto, $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, o procedimento foi similar. O $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em quantidade previamente calculada para obtenção do teor mássico de 20% de CeO_2 , foi solubilizado em água e levado para um balão juntamente com $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. A solução foi levada para um evaporador rotativo de baixa pressão a 70°C até a retirada de grande parte de água. O suporte foi levado para a estufa a 70°C por 24 h para retirada da água residual e após, foi calcinado a 500°C por 3h. A impregnação do metal foi feita conforme descrito anteriormente.

4.3) Métodos Utilizados na Caracterização dos Catalisadores

4.3.1) Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX)

A técnica permite identificar a estrutura cristalina presente através de efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios-x. A amostra, na forma de pó, é submetida a um

feixe monocromático de raios-X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas, Figura 2.

As condições para que ocorra a interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são descritas pela Lei de Bragg, Equação 1.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

onde n é a ordem de reflexão (número inteiro), λ é o comprimento de raios-X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre o raios-X incidente e o plano de rede³⁴.

Figura 2: Feixe de Raios-X incidindo sobre a amostra e sendo refratados.

Para as análises de DRX dos suportes e catalisadores foi utilizado um difratômetro Siemens D 5000, o qual operava com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ nm}$), tensão de 40kV, corrente de 40mA, velocidade do goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, com ângulo 2θ

percorrido de 3° a 80°. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados do padrão JCPDS³⁵.

4.3.2) Determinação da Área Superficial Específica (BET)

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. A adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos são controladas pelo formato e dimensão dos poros, e estes fenômenos podem interferir na seletividade de uma reação catalítica. A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se no volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada na superfície a ser analisada. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p_0 , na temperatura do nitrogênio líquido. Para os valores de p/p_0 têm-se os volumes de nitrogênio adsorvidos, V , e através da equação de BET, elaborada por Braunauer Emmet e Teller, Equação 2³⁶, determina-se o volume de N_2 adsorvido para formar a monocamada.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{c-1}{C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação 2})$$

onde, p_0 é a pressão de saturação de N_2 líquido, V é o volume de N_2 adsorvido a pressão p/p_0 , V_m é o volume de N_2 para cobrir a monocamada do adsorbato e C é a constante do sistema gás-sólido.

Uma curva de $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ versus p/p_0 pode ser construída - é a chamada isoterma de adsorção - e os coeficientes angular e linear são determinados, obtendo-se os valores de V_m e C , respectivamente.

Utilizando o V_m (cm³) obtido determina-se a área superficial específica (S_g) do catalisador através da Equação 3:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / M_a \quad (\text{Equação 3})$$

onde n é $6,023 \times 10^{23} / 22,414$ (moléculas/cm³), σ é a área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido (16Å²) e M_a é a massa de amostra (g).

Esta análise foi feita utilizando-se um equipamento Quantachrome Nova 2.0.

4.3.3) Espectroscopia Dispersiva em Emissão de Raios-X(EDX)

Com o uso da Microsonda de Emissão de Raios-X, é possível realizar, através do mapeamento dos raios-X emitidos pela amostra e gerados pelo impacto do feixe de elétrons primários, análises qualitativa e semiquantitativa sobre a distribuição dos metais na mesma³⁷.

A relação entre a energia de 1 fóton (E) e a frequência da onda eletromagnética - raios-X- (ν) é dada pela Equação 4³⁸:

$$E = h\nu \quad (\text{Equação 4})$$

A equação de Moseley afirma que $\nu^{1/2}$ é proporcional a Z (número atômico) e com isso, tem-se a Equação 5³⁷:

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{Equação 5})$$

onde C é uma constante.

Portanto, a energia medida identifica o elemento presente na amostra. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e quantidade relativa de cada elemento na amostra³⁹.

Para a realização da análise as amostras foram empastilhadas, coladas no porta-amostra com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e metalizadas com Au para torná-las condutoras.

As análises de EDX com mapeamento elementar foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133eV.

4.3.4) Espectroscopia de Fotoelétrons excitada por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é muito utilizada para caracterizar superfícies de sólidos, pois fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar e o estado químico. O princípio de XPS baseia-se na incidência de raios-X com energia $h\nu$ sobre a amostra excitando elétrons, que deixam a superfície com uma energia cinética, E_C , dada pela relação de Einstein, Equação 6:

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi \quad \text{(Equação 6)}$$

onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo e Φ é a função trabalho.

Como a energia dos raios-X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios

destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Podem ser detectados todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. São estes dois motivos que lhe granjearam a designação ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*).

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), foi feita empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão na faixa de 10^{-8} Torr), empregando-se a radiação $K\alpha$ do alumínio como fonte excitadora, com energia de 1486,6 eV e potência de 65 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 5 mA. O ajuste dos picos foi feito usando-se o software fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e mistas gaussianas-lorentzianas, subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

4.3.5) Espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-vis-NIR)

Ultra-violeta é a região do espectro eletromagnético de comprimento de onda (λ) entre 200-400nm e visível é a região entre 400-700nm como, responsável pela cor das substâncias e objetos⁴⁰.

A absorção da radiação ultra-violeta ou visível provoca a excitação dos elétrons da molécula, originando as transições eletrônicas, onde os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado)⁴⁰.

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 altos valores de λ (350-700nm), atribuídas às transições d-d, sendo as responsáveis pela cor dos compostos dos mesmos. Para valores mais baixos de comprimento de onda ($< 350\text{nm}$) bandas mais intensas são observadas, as quais correspondem às transições eletrônicas permitidas, as chamadas bandas de transferência de carga (TC). Essas bandas podem fornecer não apenas informações sobre as propriedades do sólido estendido (bulk), como também aspectos da superfície do catalisador, como vibrações e transições eletrônicas das moléculas adsorvidas e transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição⁴⁰.

Geralmente a análise é feita por iluminação direta, ou seja, a luz incide tanto na amostra, como na referência. A luz espalhada pela amostra e pela referência é detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), interfaceados a um software, o qual através de funções matemáticas correlaciona os dados da análise segundo a teoria Schuster-Kubelka-Munk (SKM), na qual 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 da iluminação monocromática, enquanto o outro é o fluxo da luz difusivamente espalhada⁴⁰.

Neste trabalho foi utilizada a reflexão difusa da amostra (R_∞), que também é uma das funções matemáticas desenvolvidas pelo software, e está relacionada a uma absorção

aparente (K) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função SKM, Equação 7.

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K / S \quad (\text{Equação 7})$$

onde R_{∞} é igual a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

As análises de UV-Vis-NIR foram realizadas utilizando-se em um equipamento Cary 5G UV-vis-NIR Spectrophotometer Varian.

4.3.6) Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A técnica foi utilizada para determinar as fases óxidas presentes na amostra, através do consumo de H₂, quando esta é submetida a um aquecimento em condições de temperatura programada. A passagem de uma mistura de gases 5% H₂/N₂ (reduztor/diluyente) sobre a amostra com variação da temperatura a uma velocidade de aquecimento constante provoca a redução de óxidos metálicos. Cada pico formado corresponde a um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo de consumo de H₂. A área sob o pico será proporcional a quantidade total de H₂ consumido na redução da espécie em questão. Com isso torna-se possível verificar o número de espécies óxidas formadas.

A análise foi realizada utilizando-se o equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705.

Em um reator de quartzo com formato de “U”, foi colocada uma pequena quantidade de lã de quartzo para formar um leito de sustentação de forma que o gás não arrastasse a amostra, a qual é colocada sobre a lã. O sistema é aquecido a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $30\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de H_2/N_2 . A água produzida é retida em um “trap” resfriado.

4.3.7) Ensaios catalíticos

Após a caracterização dos catalisadores, estes foram avaliados na RVE e na ROE, através de uma linha de reação catalítica acoplada a um cromatógrafo a gás para a identificação e quantificação dos gases formados durante as reações.

Os ensaios de avaliação da atividade catalítica foram realizados em micro-reator tubular de leito fixo construído em quartzo, contendo lã de quartzo e quartzo moído sobre o qual foram depositados 150mg de suporte ou catalisador a ser analisado. Primeiramente foi feita redução dos catalisadores “in situ” à 500°C por 60 min, utilizando um fluxo de $30\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de H_2 e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Este procedimento é realizado para transformar a fase óxida em fase metálica, pois esta é a fase ativa. Após a redução, o sistema era limpo com N_2 , enquanto se atingia a temperatura desejada para a reação (400 , 500 ou 600°C). Este procedimento foi realizado para ambas as reações de RVE e ROE.

Para a RVE uma bomba de baixa vazão alimentava a mistura água/etanol com razão molar 3:1 e vazão constante de $2,5\text{mL}.\text{h}^{-1}$ e, para a ROE este mesmo procedimento foi realizado, entretanto, somente após 30 minutos o ar sintético com 21% de O_2 , sob fluxo constante em $6,7\text{mL}.\text{min}^{-1}$ foi ligado para evitar a oxidação da fase ativa reduzida. Desta

forma a ROE com razão molar água:etanol:oxigênio de 3:1:016 foi realizada com excesso de água, de acordo com a reação 14. O tempo de análise para cada reação foi de 6h.

A bomba de baixa vazão levava a mistura líquida de água/etanol até o evaporador que se encontrava a 180°C e posteriormente ao reator que continha o catalisador. O efluente passava então por um condensador para que ocorresse a separação das fases líquida e da gasosa. A fase gasosa passava por um filtro de zeólita, para que as possíveis partículas líquidas fossem retidas, e então era dirigida ao cromatógrafo por intermédio de válvulas pneumáticas de injeção. A cromatografia a gás permitiu a separação, identificação e quantificação dos componentes da mistura. Estas separações basearam-se na distribuição seletiva dos diferentes componentes de uma amostra entre duas fases miscíveis, a móvel – um gás – e a fixa – sólido ou líquido. A separação ocorreu quando a fase móvel fluiu através da coluna transportando a amostra, sendo que a molécula com maior tendência a se dissolver na fase fixa ficou mais tempo retida na coluna. Na saída da coluna, foi emitido um sinal pelo detector indicando a presença de uma substância diferente do gás de arraste. Este sinal foi transmitido ao registrador e forneceu informações na forma de gráficos, os chamados cromatogramas⁴¹. A linha de ensaios catalítica pode ser visualizada na Figura 3.

Para a análise dos produtos gasosos das reações foi utilizado um cromatógrafo à gás Varian Chrompack modelo CP-3800.

Figura 3: Linha de ensaio catalítico utilizada para as reações.

O sistema de cromatografia a gás continha dois canais. O primeiro canal possuía duas colunas em série, uma Porapak-N de 2m de comprimento para separação do CO_2 e C_2H_4 e uma peneira molecular 13X de 3 m de comprimento, para separação do N_2 , CO e CH_4 , ambas com diâmetro interno de 1/8" e o He como gás de arraste. O segundo canal possuía apenas uma peneira molecular 13X, utilizada para quantificação do H_2 , sendo N_2 o gás de arraste.

Em cada canal havia um detector do tipo DCT (detector de condutividade térmica) que baseia-se no princípio de que um corpo aquecido perde calor a uma velocidade dependente da composição do gás ao seu redor. Assim, quando somente o gás de arraste passa por um filamento de tungstênio, o calor é dissipado a uma velocidade constante. Na presença de outras moléculas misturadas a esse gás, a velocidade de perda de calor diminui e a resistência do filamento aumenta. A variação da resistência, devido a presença de amostra, é medida por uma ponte de Wheatstone, e um sinal é enviado ao registrador que é proporcional à quantidade de substância que atravessa o detector.

O DCT é chamado de detector universal por apresentar resposta para praticamente todas as substâncias, a exceção do gás de arraste que deve ter elevada condutividade térmica, ou seja, pequena massa molecular como o He (Hélio) e H_2 .

A fase líquida coletada ao final da reação foi também analisada por cromatografia a gás, utilizando-se um cromatógrafo Van Den, Tecnologia HP modelo VDC 5890A, com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar FFAP de 25cm e diâmetro interno de 0,2mm e espessura do filme de 0,33 μm . A temperatura inicial da análise foi 30°C e a final foi 200°C, com aquecimento de 5°C.min⁻¹, e H_2 era o gás de arraste.

4.3.8) Análise Elementar

Esta análise pode fornecer as porcentagens dos elementos 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 gasosas⁴². No caso deste estudo, ela visou determinar a porcentagem de carbono depositada sobre o catalisador ao final das reações.

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

O ponto principal da operação é a combustão da amostra, que deve ser quantitativa e instantânea de forma que os gases possam ser eficazmente injetados na coluna cromatográfica, onde o detector 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 He (gás de arraste) aquecido. Para a amostra entrar em combustão, o fluxo do He é enriquecido com O₂ 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 detector após a combustão são respectivamente CO₂, H₂O, N₂ e SO₂.

Para a determinação de carbono depositado ao final da reação, foi utilizado o equipamento Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O, com coluna Porapak PQS.

4.3.9) Cálculos realizados

Para os cálculos de conversão do etanol (X_{Etanol}), foi utilizada a Equação 8, onde $n_{\text{Etanol(e)}}$ é o número de mols de etanol alimentado e $n_{\text{Etanol(s)}}$ é o número de mols de etanol não reagido.

$$X_{\text{Etanol}} = \frac{(n_{\text{Etanol(e)}} - n_{\text{Etanol(s)}})}{n_{\text{Etanol(e)}}} * 100 \quad (\text{Equação 8})$$

O cálculo para rendimento em produtos partiu do princípio que 1 mol de etanol pode gerar até 6 mols de hidrogênio e 2 mol de dióxido de carbono, conforme mostrado pela reação global, reação 2. A equação utilizada para o cálculo de formação de cada gás por mol de etanol, está apresentada como Equação 9.

$$Y_i = \frac{\frac{\text{Área}_i \text{ cromatograma}}{\text{Área}_i \text{ máxima}} \times F_{\text{molar total saída}}}{F_{\text{mol Etanol alimentado}}} = \frac{F_{\text{mol } i}}{F_{\text{mol Etanol alim.}}} \quad (\text{Equação 9})$$

onde Y_i é o rendimento no produto, a $\text{Área}_i \text{ máxima}$ é área obtida com “looping” cheio do composto i e $F_{\text{molar total saída}}$ é a fluxo molar total dos gases produzidos.

A $F_{\text{molar total saída}}$ é dada pela Equação 10,

$$F_{\text{molar total saída}} = (\text{vazão}_{\text{volumétrica}} \times P_{\text{ATM}}) / (R \times T_{\text{saída}}) \quad (\text{Equação 10})$$

Para os produtos líquidos, padrões externos foram utilizados. Assim, diversas soluções de concentrações conhecidas foram preparadas a fim de se obter as curvas analíticas de cada um dos produtos formados, e a partir delas, determinou-se a concentração dos

produtos obtidos em mol.L⁻¹. O número de mols de cada produto líquido foi obtido através da multiplicação da concentração obtida anteriormente pelo volume de líquidos condensado. A divisão desse número de moles pelo tempo de reação fornece o fluxo molar médio produzido de produto líquido. A formação dos produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado é descrita pela Equação 11.

$$\text{Rendimento}_{\text{prod}} = \frac{F_{\text{mol prod}}}{F_{\text{Etanol}}^0} \quad (\text{Equação 11})$$

onde, $F_{\text{mol prod.}}$ é o fluxo molar do produto i e F_{Etanol}^0 é o fluxo molar de etanol alimentado.

CAPÍTULO V

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Os difratogramas do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ são mostrados na Figura 4 e os padrões do JCPDS são encontrados no Anexo I.

Os três picos principais da $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ são vistos em $2\theta = 18,9; 37,01; 39,3; 45,91; 60,58$ e $66,94^\circ$. Como pode ser observado, a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta picos de base larga e de baixa intensidade, que são característicos de uma amostra amorfa.

Não foram observados picos relativos às espécies oxidas de Rh, (RhO_2 : $2\theta = 28,05; 35,25; 54,52^\circ$ e Rh_2O_3 : $2\theta = 34,52; 48,85$ e $62,13^\circ$)³⁵. Isto se deve aos baixos teores metálicos impregnados nos catalisadores, como tem sido reportado em diversos trabalhos publicados na literatura^{24, 43}.

Figura 4: Difratogramas de raios-X do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ após calcinação a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Para os catalisadores suportados em CeO_2 , são observados picos de base estreita e com alta intensidade, característico de amostras altamente cristalinas. Os picos de CeO_2 se encontram em $2\theta = 27,3; 32,0; 46,7; 55,4; 68,5$ e $75,5^\circ$ ³⁵, Figura 5. Nestas amostras também não foram observados os sinais referentes ao ródio.

Figura 5: Difratomogramas de raios-X do suporte CeO_2 e dos catalisadores suportados em CeO_2 após calcinação a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$.

A CeO_2 apresenta estrutura fluorita, a qual é obtida quando o óxido é formado em temperaturas inferiores a 627°C . A célula unitária é uma estrutura cúbica face centrada, Figura 6, podendo ser considerada como um cubo simples no qual os centros das faces e os vértices são ocupados por íons Ce^{4+} . Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo o

cubo em oito pequenos cubos, onde as posições centrais são ocupadas por íons oxigênio enquanto que os vértices alternados são ocupadas por Ce^{4+} .

Figura 6: Estrutura cúbica de CeO_2 .

Já para o suporte misto $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 7, são observadas as fases de cada óxido isoladamente, ou seja, os picos referentes a CeO_2 e a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 7: Difratogramas de raios-X do suporte $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores suportados em $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ após calcinação a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$. (■ CeO_2 , ● $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)

Não foi observada interação entre os suportes com formação de solução sólida, sugerindo que houve apenas uma mistura dos óxidos⁴⁴. Houve uma diminuição da intensidade dos picos de CeO₂, quando comparados ao suporte puro. Mais uma vez, foi impossível observar as fases relativas às espécies de Rh, devido ao baixo teor impregnado.

5.2) Determinação da Área Superficial Específica (BET)

A Tabela 5 apresenta os valores de área superficial específica dos suportes.

Tabela 5: Área superficial específica para os suportes.

CATALISADOR	Área Superficial Específica (m ² /g)
γ Al ₂ O ₃	236,1
CeO ₂	46,3
20%CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	126,8

Os resultados obtidos por BET mostram que o suporte CeO₂ tem área superficial baixa (46,3 m²/g) quando comparada a γ Al₂O₃ (236,1 m²/g). Observou-se um decréscimo da área superficial específica com a introdução de CeO₂ sobre a γ Al₂O₃, quando comparada a γ Al₂O₃ pura. Sendo a γ Al₂O₃ um suporte com alta área superficial, devido a sua alta porosidade e a CeO₂ um suporte com baixa área, ou seja, baixa porosidade, ocorre um recobrimento dos poros de menor diâmetro da γ Al₂O₃, pela CeO₂ provocando a diminuição da área superficial do suporte misto 20%CeO₂- γ Al₂O₃ para 126,8 m²/g.

O recobrimento da γ -Al₂O₃ pode ser calculado de acordo com a metodologia proposta por Johnson e Mooi⁴⁵ onde a área obtida para a CeO₂ (46,3m²/g) é descontada da área obtida para 20%CeO₂- γ Al₂O₃ (126,8m²/g), resultando em uma área de 80,5m²/g de γ -Al₂O₃ exposta no suporte misto. Levando em consideração a área da γ -Al₂O₃ pura (100%),

pode-se encontrar o grau de recobrimento da $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ no suporte misto. O valor encontrado neste trabalho 66% corrobora com o encontrado por Monteiro *et al.*²⁶.

5.3) Espectroscopia Dispersiva em Emissão de Raios-X (EDX)

A Tabela 6 apresenta os percentuais médios elementares de Rh obtidos através das análises de EDX, bem como os valores teóricos. A análise foi feita em 3 pontos distintos da amostra e os dados se encontram no Anexo II.

Tabela 6: Teor metálico real e teórico dos catalisadores contendo Rh.

Catalisador	Teor Metálico Teórico (%)	Teor Metálico Real (%)	Desvio padrão
0,5%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	0,38	0,0781
1%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	1,0	1,27	0,2483
3%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	3,0	3,26	0,4750
0,5%Rh/ CeO_2	0,5	0,49	0,3879
1%Rh/ CeO_2	1,0	1,39	0,1905
3%Rh/ CeO_2	3,0	3,02	0,5667
0,5%Rh/20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	0,33	0,1300
1%Rh/20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	1,0	1,02	0,5488
3%Rh/20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	3,0	3,22	0,4251

Os teores metálicos impregnados em todos os catalisadores estão próximos aos valores teóricos. Entretanto, essa técnica é semi-quantitativa e foram utilizados baixos teores metálicos, tornando-se necessário o uso de uma técnica mais sensível para uma determinação mais precisa dos valores reais impregnados.

5.4) Espectroscopia de Fotoelétrons excitada por Raios-X (XPS)

Visando obter valores mais precisos da quantidade real de metal impregnado, foi utilizada a técnica de XPS apenas nas amostras contendo 3%, pois o equipamento não é sensível para os teores mais baixos de metal.

Inicialmente foi obtido um espectro exploratório das amostras (Anexo III), visando identificar os elementos presentes. Não foi observada a presença de íons cloreto, que poderiam ser provenientes do precursor RhCl_3 , indicando que o mesmo foi totalmente decomposto para a forma óxida.

Para as amostras contendo Al, o pico Al 2p, com energia de ligação (BE) de 74,3eV, foi decomposto em apenas um componente, correspondendo a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura8.

Figura 8: Espectros de XPS Al 2p dos catalisadores 3%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e 3%Rh/20%CeO₂- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (B).

Para as amostras contendo Ce, o pico Ce 3d foi decomposto em seis componentes principais, correspondendo a CeO_2 , Figura 9.

Figura 9: Espectros de XPS Ce 3d dos catalisadores 3%Rh/CeO₂(A) e 3%Rh/20%CeO₂- γ Al₂O₃ (B).

O espectro Ce 3d é bem complexo e a interpretação é dificultada, por apresentar componentes associados a Ce^{4+} e, com menor intensidade, a Ce^{3+} . O CeO_2 apresentou 6 picos correspondentes a 3 pares de dubletos spin-órbita devido às diferentes formas de ocupação do estado final Ce 4f, corroborando com a literatura^{21,46,47,48}. O u e v referem-se aos componentes spin-órbita $3d_{5/2}$ e $3d_{7/2}$ respectivamente.

Para o catalisador suportado em CeO_2 , Figura 9A, a atribuição dos picos foi realizada segundo Fujimori *et al.*⁴⁹, os picos v''' e u''' em 898,43 e 916,85eV, respectivamente, referem-se à transição do estado inicial $4f^0$ para o estado final $4f^0$. O v e u, 882,7 e 901,2eV, respectivamente, correspondem à transição do estado inicial $4f^1$ para o estado final $4f^1$ e v'' e u'', 889,4 e 907,8eV respectivamente, são correspondentes a transição do estado inicial $4f^2$ para o estado final $4f^2$. O pico Ce $3d_{5/2}$ em 882,7eV refere-se a Ce^{4+} , enquanto que o componente com maior energia de ligação, em 886,4eV, está associado a Ce^{3+} .

Para o catalisador suportado em $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 9B, o espectro de XPS é um pouco diferente. Devido ao menor teor de CeO_2 na amostra, um novo componente é encontrado, em 890,3eV, v', indicando que a configuração do Ce está mais próxima de Ce^{4+} ⁵⁰. Para este catalisador, tem-se v''', u''', v, u, v'' e u'' sendo 898,43; 916,85; 882,7; 901,2; 889,4 e 907,8eV respectivamente. Ainda, os picos Ce $3d_{5/2}$ em 882,5 e 887,1eV são referentes a Ce^{4+} e Ce^{3+} , respectivamente.

Para a análise do metal nobre, o pico Rh 3d foi decomposto em dois componentes, Figura 10.

Figura 10: Espectros de XPS dos catalisadores 3%Rh/ γ Al₂O₃(A) e 3%Rh/CeO₂ (B) e 3%Rh/20%CeO₂- γ Al₂O₃(C)

Os espectros de XPS do Rh 3d apresentaram um dubleto para as três amostras, correspondentes a 3d_{5/2} e 3d_{3/2}.

O catalisadores 3%Rh/ γ Al₂O₃, Figuras 10A, apresenta pico em 309,7eV, que segundo Suhonen *et al.*⁵¹ e Polvinen *et al.*⁵² é atribuído à formação de RhO₂ e Rh₂O₃ não estequiométrico, Já os catalisadores 3%Rh/CeO₂ e 3%Rh/20%CeO₂- γ Al₂O₃, Figuras 10B-C, apresentaram picos em 309,2eV, referentes a formação da fase Rh₂O₃⁵².

Segundo Diagne *et al.*²⁴, a diferença entre estas duas espécies é menor que 1eV e a pequena quantidade de Rh utilizada gera dificuldade na interpretação dos resultados.

A Tabela 7 apresenta as energias de ligação (eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos.

Tabela 7. Valores das energias de ligação (em eV).

CATALISADOR	Energia de Ligação (eV)				
	C 1s	O 1s	Al 2p	Ce 3d _{5/2}	Rh 3d _{5/2}
3%Rh/γAl₂O₃	283,3 (17 %)	529,2 (12 %)	74,3 *	—	309,7
	285,1 (59 %)	530,5 (48 %)			
	287,0 (15 %)	532,1 (34 %)			
	289,2 (9 %)	533,8 (6 %)			
3%Rh/CeO₂	284,8 (81 %)	529,8 (86 %)	—	882,7 (87 %) *	309,2
	289,0 (19 %)	531,3 (11 %)		886,4 (13 %)	
		532,4 (3 %)			
3%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃	283,5 (18 %)	529,4 (21 %)	74,3 *	882,5 (71 %)	309,2
	285,0 (56 %)	530,8 (45 %)		887,1 (29 %)	
	286,4 (26 %)	532,4 (28 %)			
		534,0 (5 %)			

* Pico usado como referência de energia de ligação.

As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

Após a deconvolução dos picos, o grau de redução das espécies de Ce⁺³ e as concentrações de Rh reais puderam ser estimadas, Tabela 8. Pode-se observar que os teores de Rh estão próximos ao teóricos 3%. As tabelas, fornecidas pela análise, a partir das quais foram feitos os cálculos, se encontram no Anexo IV. A precisão nas análises em torno de 15% do valor.

Tabela 8. Composições (% mássica).

CATALISADOR	Concentração (% mássica)					
	O	Al	Rh	Ce	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
3%Rh/γAl₂O₃	48,67	48,67	2,66	—	—	—
3%Rh/CeO₂	17,70	—	2,25	80,05	10,41	69,64
3%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃	44,94	45,86	2,76	6,44	1,87	4,57

Cabe mencionar que durante as medidas ocorre redução de CeO_2 devido à exposição da superfície ao feixe de raios-X e ao tratamento a vácuo, devido à eliminação dos grupos hidroxila da superfície e dos oxigênios do CeO_2 superficial, fato confirmado por Mastelaro *et al.*⁴⁸ e Damyanova *et al.*⁵⁰.

5.5) Espectroscopia na Região do Ultra-violeta e do Visível (UV-vis-NIR)

A Figura 11 apresenta os espectros de UV-vis dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ bem como do suporte puro. Nota-se que para o suporte puro a intensidade de absorção é baixa e conforme se aumenta o teor de Rh, é observado um aumento da banda em torno de 445nm. Esta banda é atribuída às transições d-d do metal Rh, responsáveis pela sua coloração.

Figura 11. Espectro de UV-vis para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e para os catalisadores suportados.

O CeO_2 cristalino tem uma forte absorção na região do UV com absorção até o comprimento de onda de 400nm⁵³. Os espectros, Figura 12, apresentam três bandas estreitas na extensão de 200-350nm para cristalitos de CeO_2 . As bandas em 229nm e 271nm são atribuídas à transição de transferência de carga $\text{Ce}^{+3} \leftarrow \text{O}^{-2}$ e $\text{Ce}^{+4} \leftarrow \text{O}^{-2}$, respectivamente. A

banda em 346nm é referente às transições interbanda da CeO_2 ⁵⁴. Ainda, pode ser notado que a intensidade das bandas de CeO_2 diminuem gradativamente com a adição do metal Rh, entretanto, sem sofrerem deslocamentos. Novamente a intensidade da banda em 464nm referente ao Rh aumenta com o aumento do teor metálico.

Figura 12. Espectro de UV-vis para o suporte CeO_2 e para os catalisadores suportados.

E, na Figura 13, tem-se os espectros do suporte misto, bem como dos catalisadores suportados.

Figura 13. Espectro de UV-vis para o suporte CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e para os catalisadores suportados.

Devido a forte absorção do CeO_2 e baixa absorção do $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, o comportamento destas amostras é muito semelhante aos catalisadores suportados em CeO_2 puro, descrito anteriormente, sendo a banda em 227nm e 283nm atribuídas, respectivamente, à transferência de carga $\text{Ce}^{+3} \leftarrow \text{O}^{-2}$ e $\text{Ce}^{+4} \leftarrow \text{O}^{-2}$, e a banda em 301nm é referente às transições interbanda da CeO_2 . Para o Rh, foi encontrada uma transição d-d em 463nm.

5.6) Redução a Temperatura Programada (RTP)

As medidas foram realizadas utilizando-se condições de análises específicas para cada amostra.

Os perfis de RTP- H_2 do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ são mostrados na Figura 14.

Como esperado, o suporte puro $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 14A, não apresentou picos de redução, já que sua redução ocorre em uma temperatura próxima a 1700°C^{55} e a limitação do equipamento é de 1000°C .

Para os catalisadores, observaram-se picos de redução do Rh entre 300 e 600°C . Segundo Yao⁵⁶, sob condições oxidantes, o Rh é facilmente dispersado sobre a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e o excesso de Rh formam agregados. Ainda, a interação entre o metal Rh e o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ é muito alta, justificando a maior dificuldade na redução.

A Figura 14B mostra o perfil de redução para o catalisador 0,5%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, onde observa-se um ombro com T_{max} em $477,5^\circ\text{C}$ atribuído a redução do Rh menos interagido com o suporte e um pico de redução com T_{max} em $589,8^\circ\text{C}$, que corresponde à redução do Rh mais interagido com o suporte. É interessante notar que neste catalisador a maior parte do Rh está interagido com o suporte, e o oposto acontece com os outros dois catalisadores. Isto é

devido à quantidade de metal impregnado, sendo que com um maior teor, há uma maior possibilidade de haver agregados de Rh.

Para 1%Rh/ γ Al₂O₃, Figura 14C, o pico de redução do Rh menos interagido com o suporte apresentou-se centrado em 517,5°C, enquanto que a redução do Rh mais interagido apresentou T_{max} em 591,8°C.

Para 3%Rh/ γ Al₂O₃, Figura 14D, foram novamente observados dois picos de redução do Rh, sendo o primeiro em 301,2°C, atribuído à redução do Rh menos interagido com o suporte, e o segundo pico, em 385,8°C, atribuído ao metal mais interagido.

Figura 14. Perfil de RTP-H₂ para o suporte γ Al₂O₃ (A) e para os catalisadores 0,5%Rh/ γ Al₂O₃ (B); 1%Rh/ γ Al₂O₃(C) e 3%Rh/ γ Al₂O₃ (D).

Através das áreas dos picos de redução foi calculada a quantidade de H₂ necessário para reduzir completamente a fase oxida à fase metálica, bem como o grau de

redutibilidade de cada amostra, Tabela 9. O padrão utilizado e os picos deconvoluídos para a obtenção das áreas de todas as amostras se encontram no Anexo V e VI, respectivamente.

Tabela 9: Consumo de H₂ para os catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

	0,5%Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	1%Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	3%Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
Nº mol de H₂ experimental	$3,8 \times 10^{-6}$	$0,97 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$
Nº mol de H₂ teórico	$9,7 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-5}$
Grau de redutibilidade (%)	39	48	110

Pode-se observar que não houve redução total do RhO₂, reação 16, para os catalisadores contendo 0,5 e 1% de Rh, já que o consumo de H₂ real foi menor que do que o teórico. Para o catalisador 0,5%Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ isso se justifica já que o teor real impregnado, segundo as análises de EDX, foi menor do que o calculado.

Os perfis de RTP-H₂ do suporte CeO₂ e dos catalisadores são mostrados na Figura 15.

A Figura 15A apresenta o perfil de RTP-H₂ do suporte CeO₂, onde a redução se dá essencialmente em duas regiões. De acordo com a literatura^{21,24,53}, a primeira região, entre 400 e 700°C, apresentou um pico em 488,6°C, característico da redução da superfície de CeO₂ recoberta por oxigênios (ânions O⁻² ou O⁻) e outro em 642,8°C, atribuído a formação de óxidos de cério não estequiométricos (CeO_x), reação 17.

A segunda região, entre 800 e 1000°C, com temperatura máxima em 883,5°C, corresponde à redução do CeO₂ na região do “bulk”, por eliminação de ânions O²⁻, levando a formação de Ce₂O₃. O processo de redução de CeO₂ pode ser visto na reação 18.

Assim, a redução total de CeO₂ se dá em temperaturas superiores a 1000°C, já que, de acordo com Rao e Sahu⁵³, a redução dos oxigênios do “bulk” do material necessita que os mesmos sejam transportados para a superfície.

Em todos os RTP-H₂ dos catalisadores, Figura 15, observou-se um pico em torno de 900°C, que corresponde à redução do CeO₂ “bulk”, como já explicado para o suporte puro.

Segundo Rao e Sahu⁵³ e Diagne *et al.*²⁴, a redução dos catalisadores Rh/CeO₂ não ocorre em altas temperaturas, como também se observou nos perfis de RTP-H₂ obtidos neste trabalho, onde a redução do Rh se inicia em torno de 100°C e termina em 400°C, com temperatura máxima em 249,7°C, para o catalisador 0,5%Rh/CeO₂, Figura 15B. Ainda, segundo Santos *et al.*⁵⁷, a adição de metais nobres sobre CeO₂ facilita a redução da sua superfície pelo conhecido efeito “spillover”, o qual envolve o transporte de uma espécie ativa formada em uma primeira fase para uma outra fase. Este efeito diminui a temperatura de redução com o aumento do teor metálico, como observado para os perfis.

Somente para o catalisador 0,5%Rh/CeO₂, Figura 15B, foi observado um pico em 578,8°C, que, como descrito anteriormente, é atribuído à redução do CeO₂ superficial. Isto se deve ao baixo teor de Rh, fazendo com que a superfície de CeO₂ fique altamente exposta, propiciando este processo de redução. Com o aumento do teor metálico, este pico não é

observado, Figuras 15C e 15D. Mizuno *et al.*⁵⁸ descreveu o primeiro pico, em 122,3°C, como sendo relativo a redução de Rh_2O_3 na interface $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e também aglomerados de Rh_2O_3 .

Para 1%Rh/CeO₂, Figura 15C, o pico de redução do Rh apresentou-se centrado em 148,7°C.

Para 3%Rh/CeO₂, Figura 15D, foram observados dois picos de redução do Rh, indicando que o mesmo se apresenta em dois estados diferentes, mas não necessariamente estado eletrônico distinto. O primeiro pico, em 122,3°C foi atribuído à redução do Rh menos interagido com o suporte CeO₂. Já o segundo pico, a 176,3°C, foi atribuído ao metal mais interagido.

Figura 15. Perfil de RTP-H₂ para o suporte CeO₂ (A) e para os catalisadores 0,5%Rh/CeO₂ (B); 1%Rh/CeO₂ (C) e 3%Rh/CeO₂ (D).

O consumo de H_2 para os catalisadores suportados em CeO_2 pode ser visto na Tabela 10.

Tabela 10. Consumo de H_2 para o suporte CeO_2 e seus catalisadores

	CeO_2 T = 488,6 e 642,8°C	0,5%Rh/CeO_2 T = 249,7°C	1%Rh/CeO_2 T = 148,7°C	3%Rh/CeO_2 T = 122,3 e 176,3°C
Nº mol de H_2 experimental	$0,31 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$
Nº mol de H_2 teórico	$2,9 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$
Grau de redutibilidade (%)	11	123	87	76

Foi observado que não houve redução total do suporte CeO_2 já que a sua redução a Ce_2O_3 só ocorre a partir de 1000°C. O catalisador contendo 0,5 de Rh apresentou grau de redutibilidade superior a 100%, e desta forma, pode estar havendo redução de CeO_2 superficial juntamente com a redução do Rh_2O_3 . Nos catalisadores 0,5%Rh/ CeO_2 e 1%Rh/ CeO_2 praticamente todo o Rh_2O_3 foi reduzido a Rh metálico (Rh^0), de acordo com a reação 19.

A Figura 16 apresenta os perfis de RTP- H_2 do suporte 20% CeO_2 - γAl_2O_3 e dos catalisadores suportados.

A Figura 16A apresenta o perfil de RTP- H_2 do suporte 20% CeO_2 - γAl_2O_3 . Assim como para o suporte CeO_2 puro, esta amostra apresenta duas regiões de redução. Na primeira região, com temperatura máxima em 488,6°C, ocorre a redução parcial do CeO_2 com formação de óxido não-estequiométrico CeO_x , reação 17, e na segunda região, com temperatura máxima em 985,5°C, ocorre a formação da fase Ce_2O_3 .

Também como nos perfis anteriores, observou-se a redução do Rh à baixas temperaturas, entre 70 e 400°C.

Figura 16. Perfil de RTP-H₂ para o catalisador 20%CeO₂-γAl₂O₃ (A) e dos catalisadores 0,5%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃ (B); 1%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃ (C) e 3%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃ (D).

Para o catalisador 0,5%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃, Figura 16B, observou-se um pico de redução com temperatura máxima em 224,2°C, que corresponde à redução do Rh interagido com o suporte. O pico em 447,8°C foi atribuído a redução de CeO₂ a Ce₂O_x.

Para 1%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃, Figura 16C, o pico de redução do Rh apresentou-se centrado em 206,7°C, o qual foi atribuído à redução do Rh interagido com o suporte. Este catalisador, diferentemente do mesmo teor suportado em CeO₂ pura, apresentou um pico de redução de CeO₂ a Ce₂O_x, com temperatura máxima em 447,7°C. Com o aumento do teor metálico para 3%, não se observa mais este pico, Figura 16D.

Para 3%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃, Figura 16D, foram novamente observados dois picos de redução do Rh, em 158,7°C e em 271,7°C, atribuídos à redução do Rh interagido com os suportes CeO₂ e γAl₂O₃⁵⁹.

Para o suporte e seus catalisadores, o consumo de H₂ é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Consumo de H₂ para o suporte 20%CeO₂-γAl₂O₃ e seus catalisadores

	20%CeO₂- γAl₂O₃ T = 488,6 e 642,8°C	0,5%Rh/20%CeO₂- γAl₂O₃ T = 224,2°C	1%Rh/20%CeO₂- γAl₂O₃ T = 206,7°C	3%Rh/20%CeO₂- γAl₂O₃ T = 158,7 e 271,7°C
Nº mol de H₂ experimental	0,6x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁶	0,7x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁵
Nº mol de H₂ teórico	5,89x10 ⁻⁵	7,2x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁵
Grau de redutibilidade (%)	10	81	47	86

No suporte misto não houve redução total dos íons Ce⁺⁴, da mesma forma que no suporte puro CeO₂. Nos catalisadores contendo 0,5 e 3% de Rh a maior parte do metal foi reduzida. O catalisador contendo 1% de Rh apresentou 47 % de redutibilidade, que pode estar atribuída a baixa dispersão do Rh neste catalisador.

5.7) Ensaios catalíticos

5.7.1) Reforma a Vapor de Etanol - RVE

Os ensaios catalíticos foram realizados nas temperaturas de 400, 500 e 600°C, e visaram verificar o efeito do teor metálico, do suporte e do aumento da temperatura de reação sobre a atividade dos catalisadores na reação de RVE, bem como sobre a distribuição dos

produtos. A fim de auxiliar na avaliação dos resultados obtidos nas reações catalisadas, primeiramente foi feito uma reação em “branco”, ou seja, conectou-se apenas o reator à linha de reação, sem suporte ou catalisador.

Na Tabela 12 se encontram as conversões médias do etanol (X_{Etanol}) para todos os catalisadores na RVE realizada nas diferentes temperaturas.

Tabela 12: Conversão do etanol (X_{Etanol}) na RVE nas diferentes temperaturas.

	400°C (%)	500°C(%)	600°C(%)
Reator em “branco”	5,36	7,4	7,72
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	90,74	96,67	97,35
0,5%Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	90,73	99,69	99,39
1%Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	87,03	97,82	99,66
3%Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	84,43	99,91	96,88
CeO_2	60,92	70,67	88,68
0,5%Rh/ CeO_2	59,39	85,63	88,22
1%Rh/CeO_2	87,76	98,57	98,76
3%Rh/CeO_2	85,58	97,06	100
20%CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	86,08	91,01	99,07
0,5%Rh/20%CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	86,07	96,17	99,45
1%Rh/20%CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	80,02	96,33	95,20
3%Rh/20%CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	95,10	92,47	99,54

Observa-se uma tendência a aumentar a X_{Etanol} com o aumento da temperatura.

A melhor X_{Etanol} obtida foi para o catalisador 3%Rh/ CeO_2 , a 600°C. Entretanto, nesta temperatura, as X_{Etanol} apresentam valores muito próximos a 100%, na maioria dos casos.

5.7.1.1) Reações com reator em “branco”

Este teste foi realizado com tempo de reação de 3h, com o objetivo de verificar a possibilidade de ocorrência da reação térmica entre etanol e água. O número de mols de produtos gasosos formados em relação ao número de mols convertidos das reações realizadas a 400°, 500° e 600°C para os brancos são mostrados na Figura 17.

Figura 17. Ensaios da RVE com reator em “branco” à 400°C (A), 500°C (B) e 600°C (C). ($\blacksquare$ H_2 , $\bullet$ CH_4 , $\blacktriangle$ CO , $\blacktriangledown$ CO_2 , $\blacklozenge$ C_2H_4)

A 400°C, Figura 17A, praticamente não houve a formação de nenhum produto. Um pequeno aumento do número de mols de H_2 é observado com o aumento da temperatura para 500°C, Figura 17B, e para 600°C, Figura 17C. Isto ocorre porque as reações de decomposição do etanol ou RVE são espontâneas para temperaturas superiores a 400°C.

Entretanto, nota-se que a 500°C e 600°C a produção de H₂ é extremamente baixa, quando comparada ao uso de suportes puros ou catalisadores, mostradas a seguir.

5.7.1.2) Reações sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Os ensaios catalíticos da RVE para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e para os catalisadores 0,5% Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 1% Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e 3% Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ à 400°C são mostrados na Figura 18.

Figura 18. Ensaios Catalíticos na RVE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 400°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

A 400°C, praticamente não houve diferença entre os produtos formados com o uso do suporte puro, Figura 18A, ou com o uso de catalisadores contendo 0,5% e 1% de Rh, Figuras 18B e 18C, respectivamente, exceto pelo pequeno aumento na produção de H₂ nos primeiros minutos de reação, que logo é sobreposta pela grande quantidade de C₂H₄ formada. A produção de C₂H₄ sobre os sítios ácidos da γ -Al₂O₃ ocorre de acordo com a reação de desidratação do etanol, reação 5. Assim, o suporte γ -Al₂O₃, associado à baixa temperatura da reação e aos baixos teores metálicos impregnados não apresentaram bom rendimento em H₂.

O efeito do Rh na reação fica evidente com o aumento do teor metálico para 3%, Figura 18D, onde se observa uma produção de H₂ superior quando comparada aos demais teores. Observou-se também produção de CO₂ e produção de CH₄, pois a sua decomposição para H₂ ocorre em temperaturas superiores a 600°C, de acordo com os estudos termodinâmicos realizados por Reche⁸. Entretanto, após cerca de 180 minutos de reação, observa-se um decréscimo na formação de H₂, CO₂ e CH₄, e a formação de C₂H₄ volta a se manifestar de forma intensa.

Segundo Cavallaro⁶⁰, que também utilizou catalisadores de Rh suportados em γ -Al₂O₃, o Rh estaria favorecendo primeiramente a desidrogenação do etanol, reação 7, produzindo acetaldeído e H₂. Uma segunda etapa seria a conversão do acetaldeído em CO e CH₄, e o CO seria posteriormente oxidado a CO₂, reação 3.

A temperatura da reação de RVE foi elevada para 500°C e os ensaios catalíticos são mostrados na Figura 19. O suporte puro, a 500°C, Figura 19A, novamente apresentou alta produção de C₂H₄, devido à presença apenas dos sítios ácidos do suporte.

Figura 19. Ensaio Catalítico na RVE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3 % (D) de Rh à 500°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

O aumento da temperatura favoreceu a produção de H₂ para cerca de 0,6 mol/mol_{EtOH convertido} para os catalisadores com menores teores metálicos, Figuras 19B e 19C, quando comparado a 0,15 mol/mol_{EtOH convertido}*, à 400°C. Mas, ainda há uma alta exposição do suporte, favorecendo a produção de C₂H₄.

Mais uma vez o efeito do Rh é verificado na reação utilizando o catalisador com maior teor metálico, 3%, Figura 19D, onde é observada uma produção de 1,58 mol_{H₂}/mol_{EtOH convertido}. Ainda se observa a produção de 0,8 mol_{CH₄}/mol_{Etanol convertido} e 0,59 mol_{CO₂}/mol_{EtOH convertido}, este último justificado pela ocorrência da reação Shift, reação 3. A

*

MÉDIAS ARITMÉTICAS (Anexo VII)

produção de CH_4 novamente foi alta pois a temperatura de reação utilizada ainda é baixa para que ocorra sua reforma⁸. Novamente o mecanismo proposto por Cavallaro⁶⁰ pode ver verificado.

Para tentar minimizar a produção de CH_4 , elevou-se mais uma vez a temperatura para 600°C e os ensaios catalíticos são mostrados na Figura 20.

Figura 20. Ensaios Catalíticos na RVE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C . (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

O novo aumento da temperatura de reação para 600°C sobre o suporte puro, Figura 20A, provocou um leve aumento na produção de H_2 , mas ainda há favorecimento da formação de C_2H_4 .

Para todos os catalisadores observa-se que, nas condições reacionais utilizadas, houve um aumento da produção para H_2 , e concomitantemente, maior produção dos outros gases quando comparado às outras temperaturas.

Para o catalisador 0,5% Rh/ γ - Al_2O_3 , Figura 20B, observou-se uma tendência a aumentar a produção de C_2H_4 com o passar do tempo. Entretanto, obteve-se a produção de 1,94 mol $_{H_2}$ /mol $_{EtOH}$ convertido. Alta produção de CO (0,71 mol $_{CO}$ /mol $_{Etanol}$ convertido) e baixa de CO_2 são observadas para todos os catalisadores, indicando a ocorrência da reação Shift inversa, a qual é favorecida com aumento da temperatura para 600°C, reação 20.

O catalisador 1% Rh/ γ - Al_2O_3 apresentou comportamento similar ao 0,5% Rh/ γ - Al_2O_3 . Para o catalisador 3% Rh/ γ - Al_2O_3 , Figura 20D, observou-se uma alta produção de CH_4 (0,53 mol $_{CH_4}$ /mol $_{EtOH}$ convertido), indicando que 600°C ainda é uma temperatura baixa para que ocorra a sua reforma.

5.7.1.3) Reações sobre CeO_2 e Rh/ CeO_2

Os ensaios catalíticos na RVE à 400°C para o suporte CeO_2 e seus respectivos catalisadores são apresentados na Figura 21.

Figura 21. Ensaio Catalítico na RVE do suporte CeO₂ (A) e dos catalisadores suportados em CeO₂ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 400°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

Na RVE sobre o suporte CeO₂ puro, Figura 21A, praticamente não se observou a produção de C₂H₄, o que se deve a basicidade do CeO₂, desfavorecendo a reação de desidratação do etanol, reação 5, e favorecendo a reação de desidrogenação⁶¹, reação 7.

A produção de H₂, CO₂, CO e CH₄ aumentam com o aumento do teor metálico, Figuras 21B-D.

Segundo Diagne *et al.*²⁴ e Idriss⁶², o Rh é eficiente na dissociação da ligação C-C do etanol, o que é necessário para uma eficiente decomposição do etanol, sem a formação de C₂H₄.

A interação entre o Rh e espécies etóxicas, como um oxametalacíclico $[(\text{ads})\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-(ads)}]$, formadas na superfície CeO_2 , pode, por decomposição, gerar CO e CH_4 , como mostram as reações 21-23^{61,62}.

Com isso, Rh estaria favorecendo apenas a etapa da reação que leva o etanol a CO, não auxiliando na oxidação do CO formado a CO_2 , reação 3.

Assim como para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, a temperatura da reação de RVE foi elevada a 500°C e os ensaios catalíticos são mostrados na Figura 22.

A RVE sobre o suporte CeO_2 puro, Figura 22A, apresentou comportamento semelhantemente ao mostrado para 400°C , quase não sendo observada a produção de C_2H_4 e havendo apenas um discreto aumento na produção de H_2 , CO, CO_2 e CH_4 , devido ao efeito da temperatura.

O mecanismo apresentado anteriormente, reações 21-23, pode também ser utilizado para esta temperatura, já que há aumento na produção de CH_4 com o aumento de Rh, sendo $\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{mol}_{\text{Etanol convertido}} = 0,49$; $0,77$ e $0,94$ para catalisadores com $0,5$; 1 e 3% de Rh, respectivamente, Figura 22B-D. Observa-se, também, alta formação de CO_2 , indicando que após o mecanismo proposto por Yee *et al.*⁶¹ e Idriss⁶², reações 21-23, ocorre oxidação de CO a CO_2 , reação 3.

Figura 22. Ensaios Catalíticos na RVE do suporte CeO₂ (A) e dos catalisadores suportados em CeO₂ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

Os ensaios de RVE à 600°C utilizando o suporte CeO₂ são vistos na Figura 23.

A 600°C, a RVE sobre o suporte CeO₂ puro, Figura 23A, tem um comportamento diferente, sendo observado um considerável aumento na produção dos gases H₂, CO, CO₂ e CH₄.

Para estes catalisadores, Figura 23, é notório o efeito da adição do Rh, que inibe a formação de C₂H₄, devido à eficiência do metal na quebra da ligação C-C, já citada anteriormente^{26,62}.

Figura 23. Ensaio Catalítico na RVE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3 % (D) de Rh à 600°C . (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

O aumento do teor metálico favorece a produção de H_2 , sendo $\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Etanol convertido}} = 1,15; 2,81; 2,92$ e $3,30$ para 0; 0,5; 1 e 3% de Rh, respectivamente, Figura 23A-D, e, também, a produção de CH_4 , confirmando o mecanismo já proposto por Yee *et al.*⁶¹ e Idriss⁶² e considerando que 600°C é ainda uma temperatura baixa para a reforma do mesmo¹⁰. Observou-se uma alta formação de CO a qual é justificada pela alta temperatura para oxidar CO a CO_2 , reação 3.

5.7.1.4) Reações sobre 20%CeO₂- γ Al₂O₃ e Rh/20%CeO₂- γ Al₂O₃

A Figura 24 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos utilizando o suporte misto 20%CeO₂- γ Al₂O₃ na RVE à 400°C.

Figura 24. Ensaios Catalíticos na RVE do suporte 20%CeO₂- γ Al₂O₃ (A) e dos catalisadores suportados em 20%CeO₂- γ Al₂O₃ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 400°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

O suporte misto, Figura 24A, apresentou grande formação de C₂H₄, devido aos sítios ácidos da γ Al₂O₃, indicando que a dispersão da CeO₂ não foi adequada ou o teor de

CeO₂ utilizado não foi suficiente para a formação da monocamada esperada, corroborando com os resultados obtidos pelas análises de BET, com 66% de recobrimento da γ Al₂O₃.

Para os catalisadores contendo 0,5 e 1% de Rh, Figuras 24B e 24C, respectivamente, inicialmente obteve-se uma produção de H₂ superior aos outros gases, a qual nos primeiros minutos de reação é superado pela alta formação de C₂H₄. Estes resultados concordam com os resultados encontrados por Liguras *et al*¹⁹.

Com o aumento do teor metálico de Rh para 3%, Figura 24D, se observa uma alta produção de H₂, CO₂ e CH₄ e praticamente nenhuma formação de C₂H₄, atribuída novamente à inibição do suporte CeO₂ e principalmente pela facilidade do metal na quebra da ligação C-C, o que torna o Rh e o suporte misto, ainda que a baixa temperatura, um ótimo conjunto catalítico. A formação de CO₂ e CH₄ é atribuída ao favorecimento da reação Shift, reação 3, e da baixa temperatura para a reforma do CH₄.

Os ensaios de RVE à 500°C utilizando o suporte misto são mostrados na Figura 25.

À 500°C, para o suporte puro, Figura 25A, observa-se que somente nos primeiros 100min a produção de H₂ é superior a de C₂H₄ e, após este tempo, o C₂H₄ tende a aumentar.

Os catalisadores contendo 0,5 e 1% de Rh, Figuras 25B e 25C, respectivamente, tiveram um comportamento similar, com um leve aumento na produção de H₂ (de 1,67 para 1,89 mol_{H2}/mol_{Etanol} convertido) com o aumento do teor metálico. Com o passar do tempo, há uma tendência a aumentar a produção de C₂H₄, para ambos os teores, devido a exposição do suporte ácido γ Al₂O₃.

Com o aumento do teor metálico de Rh para 3%, Figura 25D, se observa uma produção de H₂ de 1,55 mol_{H2}/mol_{Etanol} convertido e praticamente nenhuma formação de C₂H₄, atribuída ao suporte CeO₂ e a facilidade do Rh na quebra da ligação C-C.

Ainda, para todos os catalisadores, observa-se um favorecimento da reação Shift, reação 3, a 500°C, pois se tem alta produção de CO₂ e baixa de CO. Novamente, para todos os catalisadores, foi encontrada uma alta formação de CH₄, a qual tende a aumentar com o aumento do teor metálico, corroborando com o mecanismo proposto por Yee *et al.*⁶¹ e Idriss⁶², reações 21-23.

Figura 25. Ensaios Catalíticos na RVE do suporte 20%CeO₂-γAl₂O₃ (A) e dos catalisadores suportados em 20%CeO₂-γAl₂O₃ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3 % (D) de Rh à 500°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

Os ensaios utilizando o suporte misto e seus respectivos catalisadores na RVE à 600°C são mostrados na Figura 26.

Figura 26. Ensaio Catalítico na RVE do suporte 20%CeO₂-γAl₂O₃ (A) e dos catalisadores suportados em 20%CeO₂-γAl₂O₃ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3 % (D) de Rh à 600°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

O suporte 20%CeO₂-γAl₂O₃ à 600°C, Figura 26A, apresentou melhor produção de H₂, mas ainda uma alta formação de C₂H₄, quando comparado às temperaturas mais baixas.

Com o aumento do teor metálico, os catalisadores apresentaram altas produções de H₂, sendo mol_{H₂}/mol_{Etanol convertido} = 0,90; 2,71; 2,76 e 2,77 para 0; 0,5; 1 e 3% de Rh, respectivamente, Figura 26A-D, e altas produções de CH₄, justificando o mecanismo já apresentado^{61,62}, observando novamente o efeito do Rh na quebra da ligação C-C, desfavorecendo a formação de C₂H₄^{24,62}.

À 600°C, para todos os catalisadores, observou-se alta produção de CO pois nesta temperatura é desfavorecida a oxidação de CO a CO₂, reação 3.

5.7.1.5) Análise dos líquidos coletados

Ao final de 6h de reação, a fase líquida foi coletada para análise cromatográfica dos compostos formados.

Além do etanol não reagido, foram encontrados alguns subprodutos derivados do etanol, tais como, éter etílico, acetaldeído, acetona e acetato de etila, mostrados nas Tabelas 13 a 15, para as temperaturas de 400°, 500° e 600°C, respectivamente, em mol de produto líquido formado/mol de etanol alimentado.

Tabela 13: Produtos líquidos formados nas reações de RVE à 400°C.

	Éter Etílico	Acetaldeído	Acetona	Acetato de Etila
	(mol produto / mol Etanol convertido)/h			
Reator em “branco”	0	0,01	0	0
γAl₂O₃	0	0	0	0
0,5% Rh/γAl₂O₃	0	0,03	0	0
1% Rh/γAl₂O₃	0,01	0,02	0	0
3%Rh/γAl₂O₃	0,01	0,03	0	0
CeO₂	0	0	0	0
0,5% Rh/CeO₂	0	0,05	0,01	0,03
1%Rh/CeO₂	0	0,02	0	0
3%Rh/CeO₂	0	0,05	0	0,01
20%CeO₂-γAl₂O₃	0,02	0,02	0	0,01
0,5%Rh/20% CeO₂-γAl₂O	0,03	0,08	0	0,01
1% Rh/20% CeO₂-γAl₂O₃	0,01	0,04	0	0
3% Rh/20% CeO₂-γAl₂O₃	0	0,01	0	0

A Tabela 13 mostra que à 400°C praticamente só se obteve acetaldeído, proveniente da reação de desidrogenação do etanol, segundo a reação 7.

O éter etílico encontrado na RVE com alguns catalisadores, especialmente aqueles contendo $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, é formado através da desidratação de duas moléculas de etanol, gerando uma molécula de água, como pode ser mostrado na reação 8.

Nesta temperatura, não foi detectada a presença de ácido acético, o qual foi totalmente consumido para a formação de acetato de etila, reação 10.

A propriedade do Rh de dissociar a ligação C-C, segundo Yee *et al.*⁶¹ e Idriss⁶², é evidenciada pelo aumento na produção de CH_4 e pela diminuição de acetaldeído, o qual é convertido a CO e CH_4 .

Entretanto, deve-se notar que as quantidades de efluentes líquidos apresentadas são muito pequenas, podendo ser considerados como traços apenas.

Na Tabela 14 encontram-se os produtos líquidos obtidos na RVE à 500°C. Com o aumento da temperatura para 500°C, observa-se uma diminuição na formação de produtos líquidos, não sendo observadas a produção de éter etílico e acetato de etila.

Tabela 14: Produtos líquidos formados nas reações de RVE à 500°C.

	Acetaldeído	Acetona
	(mol produto / mol Etanol convertido)/h	
Reator em “branco”	0,04	0
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
CeO_2	0,01	0,01
0,5% Rh/CeO_2	0,02	0
1% Rh/CeO_2	0	0
3% Rh/CeO_2	0	0
20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
0,5% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
1% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
3% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0

A Tabela 15 apresenta os produtos líquidos formados á 600°C na RVE, e como pode ser visto, nesta temperatura praticamente não ocorreu a formação de produtos líquidos.

Tabela 15: Produtos líquidos formados nas reações de RVE à 600°C.

	Acetaldeído	Acetona	Acetato de Etila
	(mol produto / mol Etanol convertido)/h		
Reator em “branco”	0,18	0	0
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0,03
CeO₂	0	0,01	0
0,5% Rh/CeO₂	0	0	0
1% Rh/CeO₂	0,01	0	0
3% Rh/CeO₂	0	0	0
20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
0,5% Rh/20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
1% Rh/20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
3% Rh/20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0

Para as reações em “branco”, observa-se um aumento na produção de acetaldeído e de H₂, Figura 16, com o aumento da temperatura e desta forma tem-se que a decomposição térmica do etanol ocorre segundo a reação de desidrogenação, reação 7.

5.7.1.6) Análise de carbono nos catalisadores após a reação de RVE.

Os catalisadores, após o término das reações, foram submetidos a análise elementar para verificação da deposição de carbono. Os resultados apresentam a % de carbono formado por hora, Tabela 16.

Tabela 16: Porcentagem de carbono depositado nos catalisadores nas reações de RVE.

Reforma a Vapor de Etanol			
	% Carbono/h		
	400°C	500°C	600°C
Reator em “branco”	0	0	0
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,090	0,088	0,487
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,268	0,468	0,285
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,270	0,358	1,192
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,505	0,660	0,020
CeO_2	0,115	0,117	0,275
0,5% Rh/CeO_2	0,165	0	0,025
1% Rh/CeO_2	0,08	0,047	0,037
3% Rh/CeO_2	0,038	0,060	0,023
20%CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,153	0,790	1,282
0,5% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,237	0,120	0,042
1% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,160	0	0,087
3% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,182	0,160	0

Observa-se uma certa tendência a diminuir a quantidade de carbono formado com o aumento da temperatura, que corresponde aos mesmos resultados encontrados por Gomes²⁷, para as amostras contendo CeO_2 .

Ainda, para catalisadores contendo o mesmo teor metálico, observam-se as menores deposições de carbono para os catalisadores suportados em CeO_2 , as maiores para os suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e valores intermediários para os catalisadores com suporte misto.

O carbono, nos catalisadores que utilizam o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, pode ser formado via C_2H_4 , que apresentou altas produções, através da reação 24¹⁰.

Para os outros catalisadores, a formação de carbono pode ser através da decomposição do CH_4 , reação 25⁶³, justificado pela alta formação de CH_4 e conseqüentemente maiores deposições de carbono para os catalisadores com maiores teores metálicos.

Ou ainda o carbono pode ser formado via reação de Boudouard¹⁰, reação 26, para as temperaturas de 400° e 500°C, o que se justifica pelo aumento da formação de CO₂ e diminuição da formação de carbono com o aumento da temperatura.

Entretanto, os valores de deposição de carbono encontrados nos catalisadores de Rh são extremamente baixos quando comparado a catalisadores contendo por exemplo, Co e Ni^{9,15}, mostrando que o uso de metais nobres diminui a formação de carbono na superfície catalítica a partir do eteno, novamente devido a sua eficiência na quebra da ligação C-C.

5.7.2) Reforma Oxidativa de etanol - ROE

Os ensaios catalíticos, realizados nas temperaturas de 500° e 600°C, visaram verificar o efeito do teor metálico e do aumento da temperatura de reação sobre a atividade dos catalisadores e distribuição dos produtos na reação de ROE.

A Tabela 17 apresenta as conversões médias do etanol (X_{Etanol}) para as amostras na ROE realizada nas diferentes temperaturas.

Tabela 17: Conversão do etanol (X_{Etanol}) na ROE nas diferentes temperaturas.

Reforma Oxidativa de Etanol		
	X_{Etanol} (%)	
	500°C	600°C
Reator em “branco”	8,80	31,51
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	59,83	60,92
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	93,13	98,06
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	92,54	95,43
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	97,77	96,11
CeO_2	33,61	48,57
0,5% Rh/CeO_2	55,97	61,80
1% Rh/CeO_2	99,51	99,03
3% Rh/CeO_2	93,50	81,48
20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	65,80	81,80
0,5% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	99,05	97,96
1% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	98,74	99,07
3% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	98,81	98,45

Na maioria dos catalisadores, observa-se um aumento na X_{Etanol} com o aumento da temperatura, e, além disso, a presença do catalisador aumenta consideravelmente a X_{Etanol} , obtendo-se valores superiores a 90% para quase toda as reações.

A melhor X_{Etanol} obtida foi para o catalisador 1% Rh/ CeO_2 , tanto a 500° quanto à 600°C.

5.7.2.1) Reações com reator em “branco”

Para verificar a possibilidade da reação térmica, novamente foram realizados testes em branco a 500 e 600°C, por 3h. Os resultados, Figura 27, são apresentados em número de mols de produtos gasosos formados em relação ao número de mols de etanol convertido.

Figura 27. Ensaio Catalítico na ROE com reator em branco à 500°C (A) e à 600°C (B). (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

Diferentemente do observado na RVE, a 400°C, Figura 27A, houve alta formação de produtos, sendo o CH₄ o mais abundante. A reação estabilizou após cerca de 100 minutos. O aumento da temperatura para 600°C, Figura 27B, proporcionou maior estabilidade nos produtos, e, as maiores produções foram de H₂, CO e CH₄.

5.7.2.2) Reações sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Os ensaios da ROE para o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e seus respectivos catalisadores à 500°C são mostradas na Figura 28.

O uso do suporte puro, Figura 28A, levou a formação de grande quantidade de C₂H₄ atribuída a reação de desidratação do etanol, reação 5.

Os catalisadores com baixo teor de Rh, 0,5%, Figura 28B, e 1%, Figura 28C, apresentaram melhora na produção de H₂ quando comparados ao suporte puro, mas devido à alta exposição do suporte, logo há favorecimento da produção de C₂H₄.

O efeito do Rh é fortemente observado no catalisador contendo 3% de Rh, Figura 28D, onde se observam altas produções de H₂ e CO₂. O catalisador apresentou alta

formação de CH_4 , novamente devido à baixa temperatura de reação. O mecanismo que ocorre neste catalisador é o mesmo apresentado para os catalisadores suportados em CeO_2 com posterior favorecimento da Shift, reação 3.

Figura 28. Ensaios Catalíticos na ROE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

Os ensaios de ROE à 600°C utilizando o mesmo suporte e seus catalisadores são mostrados na Figura 29.

Figura 29. Ensaios Catalíticos na ROE do suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

Para o suporte puro, Figura 29A, observa-se uma queda na produção de H_2 , e aumento de CO_2 , CH_4 e C_2H_4 .

Nos catalisadores com 0,5% de Rh, Figura 29B, e 1% de Rh, Figura 29C, nota-se uma pequena produção de C_2H_4 , sendo que nesta temperatura há uma leve tendência a aumentar a quantidade de C_2H_4 . Para todos os catalisadores, Figura 29B-D, houve um aumento da produção para H_2 , e maior produção dos outros gases quando comparados ao suporte puro. O Rh favorece a formação de CO , pois é observado seu aumento com o aumento do teor metálico, e, novamente a 600°C, a Shift, reação 3, é desfavorecida.

5.7.2.3) Reações sobre CeO_2 e Rh/CeO_2

Os ensaios de ROE à 500°C utilizando o suporte CeO_2 e seus catalisadores são mostrados na Figura 30.

Figura 30. Ensaios Catalíticos na ROE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 500°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

A baixa produção de C_2H_4 sugere que na ROE, não há favorecimento de sua produção.

A produção de H_2 diminui com o aumento do teor metálico, sendo que o melhor comportamento foi obtido para o catalisador contendo 0,5% de Rh, Figura 30B. Ainda, em todos os catalisadores foram obtidas altas produções de CH_4 , a qual aumenta com

o aumento do teor metálico, sendo de 0,3; 0,46; 0,90 e 1,00 para os catalisadores contendo 0; 0,5; 1 e 3% de Rh, respectivamente.

Os ensaios realizados a 600°C são mostrados na Figura 31.

Figura 31. Ensaios Catalíticos na ROE do suporte CeO_2 (A) e dos catalisadores suportados em CeO_2 contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3% (D) de Rh à 600°C. (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

O CeO_2 puro, Figura 31A, apresentou uma diminuição na produção de C_2H_4 e um aumento na produção de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , quando comparada a 500°C.

A produção de H_2 tende a uma constância com o aumento do teor metálico, ressaltando a maior produção de H_2 obtida, entre todas as amostras analisadas por este estudo, pelo catalisador com 3% de Rh/ CeO_2 , Figura 31D. Observou-se ainda um aumento na

produção de CH_4 e CO com o aumento do teor metálico, atribuído ao mecanismo apresentado para estes catalisadores na RVE.

5.7.2.4) Reações sobre $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Os ensaios de ROE à 500°C utilizando o suporte misto $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ são mostrados na Figura 32.

Figura 32. Ensaios Catalíticos na ROE do suporte $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores suportados em $20\%\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3 % (D) de Rh à 500°C . (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

O suporte misto puro, Figura 32A, levou a uma menor produção de C_2H_4 quando comparado ao suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ puro.

Os catalisadores com baixo teor de Rh, 0,5% , Figura 32B, e 1%, Figura 32C, melhoram a produção de H_2 quando comparados ao suporte puro, mas, tiveram um decréscimo de H_2 e aumento de C_2H_4 com o passar da reação.

No catalisador contendo 3% de Rh, Figura 32D, foram observadas altas produções de H_2 , CO_2 e CH_4 , corroborando mais uma vez com o mecanismo proposto anteriormente, com posterior oxidação do CO a CO_2 .

Os ensaios utilizando o suporte misto e seus respectivos catalisadores na RVE à 600°C são mostrados na Figura 33.

O aumento da temperatura de reação sobre o suporte 20% CeO_2 - γ Al_2O_3 puro, Figura 33A, diminuiu a produção de C_2H_4 e aumentou a produção de H_2 .

Para todos os catalisadores, há uma melhora na produção de H_2 com a inserção do Rh, sendo de 0,6; 2,97; 3,00 e 3,05 $mol_{produzido}/mol_{Etanol\ convertido}$ para os catalisadores contendo 0; 0,5; 1 e 3% de Rh, respectivamente. Observa-se também um aumento na produção de CH_4 .

Figura 33. Ensaio Catalítico na ROE do suporte 20%CeO₂-γAl₂O₃ (A) e dos catalisadores suportados em 20%CeO₂-γAl₂O₃ contendo 0,5 % (B), 1 % (C) e 3 % (D) de Rh à 600°C. (■ H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

5.7.2.5) Análise dos líquidos coletados

A 500°C, Tabela 18, não foram observadas produções de ácido acético e éter etílico, porém, acetaldeído, proveniente da desidrogenação do etanol⁸, reação 7, foi obtido em grande quantidade para praticamente todos os catalisadores estudados. Acetato de etila, produto da reação do etanol com ácido acético⁸, reação 10, se apresentou na forma de traços para alguns catalisadores, justificando a ausência do ácido. Acetona também foi detectada na forma de traços para os suportes contendo CeO₂.

Tabela 18: Produtos líquidos formados nas reações de ROE à 500°C.

	Éter Etílico	Acetaldeído	Acetona	Acetato de Etila
	(mol produto / mol Etanol convertido)/h			
Reator em “branco”	0	0,13	0	0,01
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01	0,37	0	0
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0,11	0	0
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0,21	0	0
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0,03	0	0
CeO_2	0	0,07	0,03	0,02
0,5% Rh/CeO_2	0	0,08	0,03	0,01
1% Rh/CeO_2	0	0,09	0	0,01
3% Rh/CeO_2	0	0	0	0
20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0,12	0,02	0,03
0,5% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0,02	0	0,01
1% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0,01	0	0
3% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0	0

A 600°C, Tabela 19, novamente não foram observadas produções de ácido acético e éter etílico. Acetona foi obtida na forma de traços para os suportes puros contendo CeO_2 , similarmente aos dados encontrados nas RVE em todas as temperaturas e na ROE à 500°C. Acetaldeído foi obtido em grande quantidade para praticamente todos os catalisadores estudados. Acetato de etila e acetona foram obtidos na forma de traços.

Tabela 19: Produtos líquidos formados nas reações de ROE à 600°C.

	Acetaldeído	Acetona	Acetato de Etila
	(mol produto / mol Etanol convertido)/h		
Reator em “branco”	0,23	0	0,01
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,71	0	0
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,04	0	0,01
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05	0	0
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
CeO_2	0,17	0,02	0,02
0,5% Rh/CeO_2	0,09	0	0,01
1% Rh/CeO_2	0,12	0	0
3% Rh/CeO_2	0,03	0	0
20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,09	0,02	0,02
0,5% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01	0	0
1% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,04	0	0
3% Rh/20% CeO_2-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0

Deve-se ressaltar aqui que outros produtos além dos apresentados aqui, podem ser formados na ROE ainda que em forma de traços. Estes produtos foram detectados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS). Entre eles, encontram-se butanal, butanona, butanol, ácido butanóico, 2-pentanona, 2-butenal (crotonaldeído), 1,1-dietoxi-etano, 3-metil-2-pentanona, cicloexanona, 2-heptanona e fenol. As fórmulas estruturais destes compostos são apresentadas no Anexo VII.

5.7.2.6) Análise de carbono nos catalisadores após a reação de ROE.

A deposição de carbono nos catalisadores utilizados na ROE se encontra na Tabela 20, dada em % de carbono formado por hora.

Tabela 20: Porcentagem de carbono depositado nos catalisadores nas reações de ROE.

Reforma Oxidativa de Etanol		
	% Carbono/h	
	500°C	600°C
Reator em “branco”	0	0
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	4,109	4,017
0,5% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,285	1,427
1% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,103	1,277
3% Rh/$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,252	0,148
CeO₂	0,274	0,077
0,5% Rh/CeO₂	0,353	0,023
1% Rh/CeO₂	0,062	0
3% Rh/CeO₂	0,004	0
20%CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,757	0,934
0,5% Rh/20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,645	0,071
1% Rh/20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,257	0,160
3% Rh/20% CeO₂-$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,075	0,056

Assim como nas reações de RVE, observa-se uma diminuição na deposição de carbono com o aumento da temperatura e do teor de Rh.

Segundo estudos de Cavallaro *et al.*⁹, uma modesta presença de O₂ na RVE deveria contribuir para reduzir drasticamente a formação de carbono depositado na superfície devido ao efeito positivo do O₂ na reação de combustão das espécies carbonáceas formadas durante a reação. Entretanto, houve maior porcentagem de carbono formado na ROE do que na RVE. Isto ocorreu provavelmente devido a baixa quantidade de O₂ utilizada que deve ter sido totalmente consumida na ROE, já que foram observadas maiores produções de H₂ comparadas à RVE.

À 500°C, só para os catalisadores contendo 3% de Rh, houve uma diminuição na formação de carbono nas reações de ROE comparadas às reações de RVE. O aumento da temperatura para 600°C levou a uma diminuição na deposição de carbono para a maioria dos catalisadores, nas reações de ROE.

Resultados semelhantes foram encontrados por Gomes²⁷, onde as menores deposições de carbono foram observadas nas reações de RVE em temperatura mais baixa, à 400°C e nas reações de ROE em temperaturas mais altas, 600°C.

Ainda, os catalisadores com suporte misto apresentaram deposições intermediárias às encontradas em catalisadores que utilizam os suportes puros, sendo as maiores formações de carbono encontradas para os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃, similarmente aos dados obtidos na RVE.

Nos catalisadores suportados em CeO₂ são observadas menores deposições de carbono na superfície catalítica, fato atribuído a adição de O₂ à reação de RVE que oxida o carbono formado na superfície catalítica, levando a CO₂, reação 27²⁷, ou a CO, reação 28²⁷.

Nos outros catalisadores a formação de carbono se dá através da decomposição do CH_4 , reação 25, já que é observada uma diminuição na formação de CH_4 quando comparado às reações RVE.

5.7.3) Reforma a Vapor do Etanol x Reforma Oxidativa do Etanol

Para fins comparativos do efeito do teor metálico, da temperatura e do suporte, entre a RVE e a ROE para todos os suportes e catalisadores, e em todas as temperaturas, utilizou-se primeiramente apenas a produção de H_2 . Na Figura 34 são apresentados os dados obtidos na RVE.

Figura 34. Produção de H_2 em todos os suportes e catalisadores na RVE.

Em todos os catalisadores, a presença do Rh bem como o aumento do seu teor favorece a formação de H_2 , confirmando a sua capacidade da quebra da ligação C-C.

O aumento da temperatura também favorece a produção de H_2 . À $400^\circ C$, obteve-se melhores resultados para os catalisadores suportados em CeO_2 , sendo o melhor para o catalisador 3%Rh/ CeO_2 . Nos catalisadores suportados em γAl_2O_3 , especialmente usando baixo teor metálico e baixa temperatura, há uma baixa produção de H_2 , que é devido principalmente aos sítios ácidos do suporte que favorecem a reação de desidratação do etanol, reação 6. Nos catalisadores utilizando o suporte misto, houve uma produção de H_2 intermediária às encontradas com o uso dos suportes puros.

Já a $500^\circ C$, os melhores resultados ainda foram obtidos para os catalisadores suportados em CeO_2 , sendo a mais elevada para o catalisador 3%Rh/ CeO_2 . Entretanto, o uso do suporte misto mostrou bons resultados, compatíveis aos obtidos para o suporte CeO_2 . Nos catalisadores suportados em γAl_2O_3 , somente com o uso do maior teor metálico, 3%, pode-se observar uma produção considerável de H_2 , e neste caso o efeito do Rh em dissociar a ligação C-C é mais intenso. Nos catalisadores utilizando o suporte misto 20% CeO_2 - γAl_2O_3 , observaram-se valores intermediários na produção de H_2 , quando comparado aos suportes puros.

À $600^\circ C$, os catalisadores suportados tanto em CeO_2 quanto no suporte misto 20% CeO_2 - γAl_2O_3 , apresentaram altas produções de H_2 , em torno de 3 mols por mol de etanol convertido. Novamente, dentre os catalisadores suportados em γAl_2O_3 , somente apresentou boa produção de H_2 o catalisador com o maior teor metálico.

Estudos recentes^{18,64,65} mostraram que a reforma a vapor do etanol é mais efetiva em baixas temperaturas (entre 300 e $450^\circ C$) produzindo alta seletividade para H_2 com o uso de metais ou metais nobres suportados em CeO_2 . Isto se deve a forte interação metal-suporte presente nos catalisadores suportados em óxidos redox, assim como o CeO_2 , que fazem a reforma a vapor do etanol mais complexa, envolvendo várias etapas elementares e reações consecutivas à baixa temperatura, aumentando a conversão de etanol e seletividade

para H_2 . Em contraste, catalisadores suportados em $\gamma-Al_2O_3$ requerem alta temperatura de reação (acima de $600^\circ C$) para a obtenção de alta seletividade para H_2 .

Os dados obtidos da ROE são mostrados na Figura 35.

Figura 35. Produção de H_2 em todos os suportes e catalisadores na ROE.

Da mesma forma que na RVE, a presença do Rh e o aumento da temperatura de reação favorecem a formação de H_2 .

À $500^\circ C$, assim como na RVE, os melhores resultados foram obtidos para os catalisadores suportados em CeO_2 devido a atividade de CeO_2 nas reações de oxidação, e neste caso, sendo a mais elevada para o catalisador 0,5%Rh/ CeO_2 . Segundo Gorte e Zhao⁶⁶, metais nobres suportados em CeO_2 apresentam alta atividade para a reação Shift, reação 3, e o mecanismo desta reação ocorre via formação de um intermediário $HCOO_{ad}$, reações 29 a 34, onde σ é um sítio de adsorção.

Novamente os catalisadores suportados em 20%CeO₂-γAl₂O₃ apresentaram boas produções de H₂, mas ainda inferiores às produzidas pelos catalisadores suportados em CeO₂ pura. Nos catalisadores suportados em γAl₂O₃, obteve-se melhores resultados na ROE quando comparados à RVE.

Já á 600°C, todos os catalisadores apresentaram altas produções de H₂, entre 2,50 e 3,50 mol_{H₂}/mol_{Etanol convertido}. Desta forma, a ROE parece ser melhor em termos de produção de H₂ quando comparada à RVE, nas condições utilizadas neste estudo.

Ainda para fins comparativos, as razões CO₂/CO também foram analisadas para todos as amostras estudadas, Figura 36.

Há uma tendência em aumentar a razão CO₂/CO com o aumento do teor metálico, coerentemente ao mecanismo proposto por, Cavallaro⁶⁰, Yee *et al.*⁶¹ e Idriss⁶².

As maiores razões CO₂/CO foram obtidas a 500°C, e principalmente pelos catalisadores contendo CeO₂ que devido à propriedade do par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ de estocar e liberar oxigênio facilita a oxidação de CO a CO₂. Entretanto, a maior razão CO₂/CO entre todas as amostras foi obtida para o catalisador 3%Rh/γAl₂O₃ à 400°C.

A 600°C observou-se para praticamente todos os catalisadores que a razão CO₂/CO está próxima de 1, o que é justificado pela alta temperatura para oxidar CO a CO₂, reação 3.

Figura 36. Razão CO_2/CO em todos os suportes e catalisadores na RVE.

Os resultados da ROE se encontram na Figura 37.

Figura 37. Razão CO_2/CO em todos os suportes e catalisadores na ROE.

A ROE foi realizada visando maximizar a razão CO_2/CO e, como pode ser observado na Figura 37, a ROE realmente obteve maiores razões CO_2/CO quando comparada a RVE, Figura 36.

Como na RVE, as maiores razões CO_2/CO foram obtidas à 500°C , sendo os sistemas suportados em CeO_2 os que apresentaram as maiores relações CO_2/CO , fato justificado pelo mecanismo apresentado por Gorte e Zhao⁶⁶, reações 29 a 34. Isto se deve ao favorecimento da reação Shift, reação 3, que oxida o CO a CO_2 .

Entretanto, entre todos eles, o catalisador, 3%Rh/20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, foi o que apresentou a maior razão CO_2/CO na ROE.

CAPÍTULO VI

6) CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que através da DRX foram observadas as fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 para os suportes puros. Para o suporte misto $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ essas fases foram encontradas isoladamente, indicando que não houve formação de uma solução sólida, apenas uma mistura de óxidos. Não foi possível observar os picos referentes à fase óxida de Rh, devido ao baixo teor metálico.

Com o teor de CeO_2 usado no suporte misto não houve o total recobrimento da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qual permaneceu 33% exposta, segundo os dados de BET.

A análise de EDX mostrou que os teores metálicos impregnados estão próximos aos teóricos, entretanto, pode-se observar regiões metálicas mais ricas e mais pobres, e a análise de XPS, mostrou que para o catalisador suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ há formação da fase RhO_2 e Rh_2O_3 não estequiométrico, e nos outros suportes, CeO_2 e 20% $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é formado Rh_2O_3 .

A análise de UV-vis mostrou 3 intensas bandas de absorção nos suportes que contém CeO_2 , referentes as transições de transferência de carga e transições interbandas. A banda de absorção na região de 445-465nm foi atribuída às transições d-d do Rh.

Os perfis de RTP mostraram que a redução do Rh se dá em baixas temperaturas (120-270°C) nos catalisadores contendo CeO_2 , onde houve formação de Rh_2O_3 , e que esta temperatura aumenta (300-592°C) para os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, onde houve formação de RhO_2 . O suporte CeO_2 apresentou duas regiões de redução, entre 400-700°C referente a redução de CeO superficial e formação de CeO_x , e entre 800-1100°C, onde ocorre a redução de CeO_2 do “bulk” levando a formação de Ce_2O_3 .

Através dos ensaios catalíticos observou-se altas conversões de etanol para todos os catalisadores, chegando próximos a 100%. Tanto na RVE quanto na ROE, a presença do Rh bem como o aumento do seu teor e da temperatura favorecem a formação de H_2 e a razão CO_2/CO . Os melhores resultados foram obtidos para os catalisadores suportados em CeO_2 , seguido de 20% CeO_2 - γAl_2O_3 e por último γAl_2O_3 , para a maioria dos casos.

Houve maior formação de H_2 na ROE quando comparada à formação na RVE, nas condições utilizadas neste estudo.

A adição de oxigênio nas reações favoreceu a deposição de carbono provavelmente porque todos os O_2 foi consumido na reação de reforma oxidativa, já que foi observado um aumento na produção de H_2 .

O mecanismo de reação para todos os catalisadores é o mesmo, ou seja, o Rh favorece a reação de desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído e H_2 . O acetaldeído é convertido em CH_4 e CO , sendo este último oxidado a CO_2 nas temperaturas de 400° e 500°C.

CAPÍTULO VII

7) PERSPECTIVAS FUTURAS

Os sistemas de Rh suportados tanto em CeO_2 como em 20% CeO_2 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram um ótimo desempenho na produção de H_2 , especialmente nas reações de ROE, como observou-se nos resultados deste estudo.

Sugere-se como continuidade deste trabalho:

- Avaliar o efeito do aumento da temperatura de reação para 700° C, visando diminuir a quantidade de CH_4 nos produtos reacionais.
- Conitnuar buscando um metal ou um suporte que iniba a formação de CO.
- Reduzir a acidez da $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ por exemplo, através de sua estabilização utilizando La ou Ba.
- Estudar com mais atenção a ROE, principalmente com relação aos produtos líquidos formados, já que pouco se sabe a respeito deles.
- Uma sugestão para ROE seria variar a quantidade de O_2 para diminuir a formação de carbono na superfície catalítica, sem oxidar o catalisador.

CAPÍTULO VIII

8) ANEXOS

ANEXO I: Padrões obtidos a partir do JCPDS³⁵

Figura 38: DRX dos padrões $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A), CeO_2 (B), CeO (C), Ce_2O_3 (D), RhO_2 (E) e Rh_2O_3 (F) bem como dos precursores RhCl_3 (G) e $\text{CeO}_2(\text{NO}_3)_3$ (H), extraídos do JCPDS³⁵.

ANEXO II: Medidas da composição elementar obtidos por EDX**Tabela 18:** Porcentagem dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX.

<i>Catalisador</i>	Rh			
	1	2	3	Média
0,5%Rh/γAl₂O₃	0,43	0,42	0,29	0,38
0,5%Rh/CeO₂	0,37	0,29	0,80	0,49
0,5%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃	0,33	0,46	0,20	0,33
1%Rh/γAl₂O₃	1,21	1,27	1,33	1,27
1%Rh/CeO₂	1,28	1,28	1,61	1,39
1%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃	1,67	0,76	0,63	1,02
3%Rh/γAl₂O₃	3,36	3,37	3,05	3,26
3%Rh/CeO₂	3,32	2,39	3,36	3,02
3%Rh/20%CeO₂-γAl₂O₃	2,79	3,64	3,23	3,22

ANEXO III: Espectros exploratórios de XPS

Figura 39: Espectros exploratórios de XPS dos catalisadores 3%Rh/ γ Al₂O₃(A) e 3%Rh/CeO₂ (B) e 3%Rh/20%CeO₂- γ Al₂O₃(C)

ANEXO IV: Tabelas fornecida pela análise de XPS**Tabela 22:** Dados obtidos através do XPS.

<i>Pico</i>	<i>Posição da BE (eV)</i>	<i>FWHM (eV)</i>	<i>Área</i>	<i>Fator de Sensibilidade</i>	<i>Concentração Mássica (%)</i>	<i>Concentração Mássica Total (%)</i>
3%Rh/ γ -Al ₂ O ₃						
O 1s	529,172*	1,962	304	0,660	6,7	57,9
	530,523**		1263		28,0	
	532,080***		883		19,6	
	533,754****		164		3,6	
Al 2p	74,300	2,919	260	0,185	34,7	34,7
Rh 3d	309,685	3,411	54	4,100	1,2	1,9
	314,417		31		0,7	
3%Rh/CeO ₂						
O 1s	529,804*	1,540	1049	0,660	15,7	18,2
	531,261**	1,462	128		1,9	
	532,446***	1,462	41		0,6	
Rh 3d	309,195	1,699	80	4,100	1,2	2,0
	311,786	2,493	8		0,1	
	314,058	2,054	48		0,7	
Ce 3d	882,700	3,106	1939	10,000	16,8	71,0
	886,404	3,356	611		5,3	
	889,372	3,379	1022		8,8	
	898,430	2,381	1659		14,4	
	901,156	2,392	1015		8,8	
	904,153	3,379	362		3,1	
	907,775	2,880	541		4,7	
	916,850	2,423	1053		9,1	

<i>Pico</i>	<i>Posição da BE (eV)</i>	<i>FWHM (eV)</i>	<i>Área</i>	<i>Fator de Sensibilidade</i>	<i>Concentração Mássica (%)</i>	<i>Concentração Mássica Total (%)</i>
3%Rh/20%CeO₂-γ-Al₂O₃						
O 1s	529,405*	1,915	246	0,660	11,1	34,2
	530,781**		510		23,1	
	532,384***		322		14,5	
	534,035****		63		2,8	
Al 2p	74,300	3,260	128	0,185	34,9	34,9
Rh 3d	309,229	3,914	28	4,100	1,3	2,1
	313,969		19		0,8	
Ce 3d	882,523	3,937	54	10,000	1,4	4,9
	887,072	3,911	28		0,7	
	890,247	3,751	8		0,2	
	898,423	4,167	39		1,0	
	901,662	4,118	29		0,7	
	906,552	3,520	16		0,4	
	916,460	3,778	22		0,5	

* Oxigênio ligado ao cério e ao ródio.

**Oxigênio ligado a alumínio.

*** Oxigênio ligado a carbono (C=O).

**** Oxigênio ligado a hidrogênio (O-H).

ANEXO V: Padrão de cobre utilizado na análise quantitativa.

Para a determinação do consumo de hidrogênio a partir dos perfis de RTP, foi utilizado um padrão de CuO, Figura 40, para a quantificação das amostras dos suportes e catalisadores.

Figura 40: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises RTP.

Através da reação 35, tem-se que 1 mol de H₂ é necessário para reduzir 1 mol de CuO à Cu⁰.

Portanto, a área sob a curva de redução de CuO, para a massa de 1,7mg de CuO, equivale ao consumo de $1,6 \times 10^{-5}$ mol de CuO, logo haverá um consumo de $1,6 \times 10^{-5}$ mol de H₂ na redução de CuO. Através da relação entre as áreas e o consumo de H₂ obtida pelo perfil de RTP, pode-se determinar, através da Equação 12, o número de mols de H₂ real consumido durante a análise.

$$N_R = \frac{n_{\text{H}_2} \times A_p}{A_p} \quad (\text{Equação 12})$$

onde N_R é o número de mols de H_2 real consumido na análise de RTP, n_{H_2} é o número de mols de H_2 consumido na redução do padrão CuO, A_p é a área do pico e A_t é área total de redução do padrão CuO.

Através do número de mols de H_2 real consumido no RTP, foi quantificado o número de mols de H_2 teoricamente necessário para a redução dos óxidos segundo a massa de material utilizada. Através da comparação entre o consumo real e teórico de hidrogênio, pode-se constatar se o óxido analisado realmente sofreu redução, se esta redução foi total ou parcial, e sob qual temperatura este processo ocorreu.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução de cada óxido estudado, ou seja, dos óxidos de ródio, reações 16 e 19, e do óxido de cério, reação 18, e pode ser descrito pela Equação 13.

$$N_T = \frac{n_{Rh0} \times n_{H_2 \text{ reação}}}{n_{Rh0 \text{ reação}}} \quad (\text{Equação 13})$$

onde, N_T é o número de mols de H_2 teórico consumido na redução do óxido pela estequiometria, n_{Rh0} é a massa do ródio metálico dividido pela massa molar, $n_{Rh0 \text{ reação}}$ é o número de mols de Rh^0 equivalente pela estequiometria a $n_{H_2 \text{ reação}}$ e $n_{H_2 \text{ reação}}$ é o número de mols de H_2 estequiométricos da reação.

ANEXO VI: Perfis de RTP deconvoluídos.

Figura 41: Perfis de RTP deconvoluídos e suas respectivas áreas. (Massas utilizadas – amostras A-I foi usado 100mg, amostra J e L 50mg, e amostra K 60mg).

ANEXO VII: Médias aritméticas das produções de gases nas reações de reforma.**Tabela 23:** Valores obtidos através das reações realizadas.

Tabela 2.7 - Valores obtidos através das reações realizadas.							
T(°C)	Catalisador	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CO ₂ /CO
		Mol _{Produto gasoso} /mol _{Etanol convertido}					
	Reforma a Vapor de Etanol (RVE)						
400	-	0,03	0	0	0	0	0
	γ-Al ₂ O ₃	0,05	0	0	0	0,93	0
	0,5%Rh/γ-Al ₂ O ₃	0,16	0,01	0,01	0	0,82	0
	1%Rh/γ-Al ₂ O ₃	0,15	0	0	0	0,85	0
	3%Rh/γ-Al ₂ O ₃	1,30	0,44	0,01	0,17	0,29	17
	CeO ₂	0,51	0	0,02	0,02	0,03	1
	0,5%Rh/CeO ₂	0,89	0,14	0,11	0,16	0,01	1,45
	1%Rh/CeO ₂	1,83	0,62	0,36	0,36	0,01	1
	3%Rh/CeO ₂	1,84	0,63	0,27	0,37	0,01	1,37
	20%RhCeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	0,12	0,01	0	0,01	0,66	0
	0,5%Rh/20%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	0,53	0,08	0,02	0,06	0,65	3
	1%Rh/20%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	0,88	0,06	0	0,05	0,69	0
	3%Rh/20%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	1,14	0,47	0,03	0,21	0,08	7
500	-	0,26	0,02	0,07	0,04	0,03	0,57
	γ-Al ₂ O ₃	0,06	0	0,01	0	0,85	0
	0,5%Rh/γ-Al ₂ O ₃	0,82	0,03	0,08	0,06	0,69	0,75
	1%Rh/γ-Al ₂ O ₃	0,48	0	0,05	0,03	0,86	0,60
	3%Rh/γ-Al ₂ O ₃	1,58	0,80	0,05	0,59	0,02	11,80
	CeO ₂	0,57	0,06	0,04	0,15	0,02	3,75
	0,5%Rh/CeO ₂	2,05	0,49	0,22	0,62	0,01	2,82
	1%Rh/CeO ₂	1,78	0,77	0,11	0,63	0,01	5,73
	3%Rh/CeO ₂	1,69	0,94	0,06	0,68	0,01	11,33
	20%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	0,47	0	0,02	0,07	0,79	3,50
	0,5%Rh/20%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	1,67	0,23	0,14	0,43	0,17	3,07

		<i>H₂</i>	<i>CH₄</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>CO₂/CO</i>
	1%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	1,89	0,18	0,14	0,43	0,32	3,07
	3%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	1,55	0,65	0,06	0,55	0,02	9,17
	-	0,47	0,02	0,06	0,05	0	0,83
	γ -Al ₂ O ₃	0,21	0	0,02	0,04	0,87	2,00
	0,5%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	1,94	0,15	0,72	0,31	0,36	0,43
	1%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	1,47	0,07	0,71	0,15	0,44	0,21
	3%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	3,01	0,53	0,70	0,76	0	1,09
	CeO ₂	1,15	0,47	0,21	0,36	0,34	1,71
	0,5%Rh/CeO ₂	2,81	0,35	0,64	0,68	0,01	1,06
	1%Rh/CeO ₂	2,92	0,51	0,69	0,71	0,01	1,03
	3%Rh/CeO ₂	3,30	0,56	0,77	0,81	0,01	1,05
	20%RhCeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	0,90	0,08	0,06	0,20	0,68	3,33
	0,5%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	2,71	0,34	0,57	0,67	0,04	1,18
	1%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	2,76	0,40	0,79	0,62	0,12	0,78
	3%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	2,77	0,52	0,69	0,71	0	1,03
Reforma Oxidativa de Etanol (ROE)							
	-	0,64	0,55	0,55	0,31	0,26	0,56
	γ -Al ₂ O ₃	0,06	0,03	0,07	0,02	0,93	0,29
	0,5%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0,84	0,06	0,20	0,11	0,80	0,55
	1%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0,51	0,07	0,14	0,06	0,83	0,43
	3%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	1,58	0,69	0,15	0,54	0,06	3,60
	CeO ₂	1,63	0,30	0,27	0,56	0,35	2,07
	0,5%Rh/CeO ₂	3,96	0,46	0,56	0,88	0,09	1,57
	1%Rh/CeO ₂	2,69	0,90	0,22	0,96	0	4,36
	3%Rh/CeO ₂	2,61	1,00	0,22	0,90	0	4,09
	20%RhCeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	0,36	0,13	0,21	0,11	0,96	0,52
	0,5%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	1,77	0,14	0,34	0,34	0,69	1,00

		H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	CO_2/CO
	1%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	1,92	0,15	0,40	0,40	0,56	1,00
	3%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	2,2	1,13	0,14	0,92	0	6,57

600	-	0,80	0,52	0,54	0,05	0,16	0,09
	γ -Al ₂ O ₃	0,33	0,25	0,32	0,05	0,71	0,06
	0,5%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	2,58	0,36	0,92	0,53	0,11	0,58
	1%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	2,67	0,24	0,94	0,47	0,31	0,50
	3%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	3,30	0,64	0,51	0,94	0	1,84
	CeO ₂	1,37	0,65	0,52	0,39	0,28	0,75
	0,5%Rh/CeO ₂	3,26	0,39	0,54	1,33	0,03	2,46
	1%Rh/CeO ₂	2,68	0,44	0,58	0,71	0,02	1,22
	3%Rh/CeO ₂	3,42	0,50	0,61	0,93	0,01	1,52
	20%RhCeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	0,60	0,25	0,25	0,15	0,77	0,60
	0,5%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	2,97	0,35	0,77	0,74	0,02	0,96
	1%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	3	0,36	0,61	0,76	0,07	1,25
	3%Rh/20%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	3,05	0,59	0,47	0,87	0	1,85

ANEXO VI: Fórmulas estruturais dos produtos líquidos obtidos na ROE identificados por CG-MS

Butanal	2-butenal	1-1-diethoxy-etano
3-metil-2-pentanona	2-heptanona	Fenol
2-pentanona	Ácido Butanóico
Butanol	Butanona	Ciclohexanona

Figura 42: Fórmulas estruturais dos produtos líquidos obtidos na ROE identificados por CG-MS

CAPÍTULO IX

9) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - DOYLE. A. **Protocolo de Kyoto é apenas o começo, alerta ONU**. AOL Notícias. Disponível em:
<http://noticias.aol.com.br/ciencia_e_tecnologia/fornecedores/rts/2005/02/15/0004.adp>. Acesso em: 15 fev. 2005.
- 2 – ECOOLEO. Disponível em: <<http://www.biodieselecooleo.com.br>> Acesso em: 13 jun. 2006.
- 3 – O ESTADO. **O mundo já aprendeu com Kyoto, diz ministro argentino**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/rss/ciencia/2005/fev/14/77.htm>>. Acesso em: 14 fev. 2005.
- 4 – LOVELOCK, J. A terra ardente. **Revista Planeta**. n. 33, p. 34-40, 2007.
- 5 – CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol reforming molten carbonate fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 198-204, 2001.
- 6 – SALOMÃO, A.; ONAGA, M. Etanol: o mundo quer, o Brasil tem. **Revista Exame**. n. 12, p. 18-24, 2006.
- 7 – PORTAL Célula a Combustível. Disponível em:
<<http://www.celulaacombustivel.com.br>> Acesso em 07 set. 2005.
- 8 – RECHE, Tiago Vicente. **Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co-Cu/Al₂O₃, Co-Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. 2004. 106f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 9 – CAVALLARO, V.; CHIODO, V.; VITA, A.; FRENI, S. Hydrogen production by autothermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. **Journal Power Sources**, v. 123, p. 10-16, 2003.

- 10 – FATSIKOSTAS, A. N.; KONNDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 145-155, 2002.
- 11 – AUPRÊTRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 263-267, 2002.
- 12 – WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHIMIDT, L. D. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 155-162, 2004.
- 13 – MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. **Journal Power Sources**, v. 145, p. 10-15, 2005.
- 14 – VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, C. S. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13-18, 1996.
- 15 – FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, V. H₂ Production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 611-615, 2004.
- 16 – HAGA, F.; NAKAJIMO, T.; YAMASHITA, K.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported transition metal catalysts for conversion of ethanol in the presence of water steam. **The Chemical Society of Japan**, v. 48, p. 33-36, 1997.
- 17 – BARROSO, N. M.; GOMEZ, M. F.; ARRUÁ, L. A.; ABELLO, M. C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZrAl catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 304, p. 116-123, 2006.
- 18 – DIAGNE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GÓMES-GARCIA, M. A.; 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.
- 19 – LIGURAS, D. K.; KONNDARIDES, D. I.; VERYKROS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported for noble metal catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 345-354, 2003.

20 – BERNAL, S.; CALVINO, J. J.; CAUQUIVITA, M. A.; CATICA, J.M.; LARESE, C., PÉREZ OMIL, J. A.; PINTADO, J.M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: Noble Metal) catalyst. **Catalysis Today**, v. 50, p. 175-206, 1999.

21 – DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 135-150, 2003.

22 – WANG, S.; MAX LU, G. Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 267-277, 1998.

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

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

25 – CENTENO, M. A.; PAULIS, M.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J.A. Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 65-78, 2002.

26 – MONTEIRO, R. S.; DIEQUEZ, L.; SCHMAL, M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 65, p. 77-89, 2001.

27 – GOMES, Letícia, B. **Desenvolvimento de catalisadores de rutênio suportado em CeO₂-g-Al₂O₃ para reação de reforma a vapor e oxidativa de etanol**. 2003. 106f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

28 – KUGAI, J.; VELU, S.; SONG, C. Oxidative reforming of bio-ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. **Journal of American Chemical Society: Division of Fuel Cells**, v. 48, p. 754-755, 2003

29 – NAVARRO, R. M.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; CRUZ SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 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.

- 30 – DALY, J. **The conversion of ethanol to Hydrogen**. Disponível em:
<<http://www.env.wustl.edu/REU/2005/Students/Daly/Final%20Report/Dalyfinal1.htm>>.
Acesso em: 07 set. 2005.
- 31 – 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.
- 32 – DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science**, v. 303, p. 993-997, 2004.
- 33 – KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M.H.; CHIN, Y. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 430-440, 2006.
- 34 – WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Jonh Wiley, 1985. 214p.
- 35 – JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. INTERNACIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (JCPDS). Powder Diffraction File 1994: PDF-2 Database sets 1-44. New square: ICDD, 1994. 1 CD-ROM.
- 36 – CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. 22p.
- 37 – SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5. ed. Philadelphia: Saunders College, 2002. 836p.
- 38 – GOLDSTEIN, J. I. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum, 1992. 820p.
- 39 – WACHS, I. E.; FITZPATRICK, L. E. **Characterization of catalytic materials**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992. 202p.
- 40 – ALVES, O. L. **Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS**. Campinas: LQES – UNICAMP, 2001. 21 p. (Relatório técnico, CP-6154).
- 41 – CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 145-149.

- 42 – INSTRUCTION Manual EA1110 Elemental Analyzers. Milano: CE Instruments, 1996. 1v.
- 43 – LIU, B.; WU, G.; NIU, G.; DENG, J. Rh-modified alumina membranes: preparation characterizations and reaction studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 185, p. 1-10, 1999.
- 44 – APPEL, L. G.; EON, J. G.; SCHAML, M. Influence of the precursor on cerium distribution over alumina. **Physics of the Solid State**, v. 163, p. 107-119, 1997.
- 45 – JOHNSON, J.; MOOI, J. Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 103, p. 502-505, 1987.
- 46 – SHENG, P. Y.; IDRIS, H. Ethanol reactions over Au-Rh/CeO₂ catalysts: total decomposition and H₂ formation. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface, and Films**, v. 22, p. 1652-1658, 2004.
- 47 – FRANCISCO, M. S. P.; NASCENTE, P. A. P.; MASTELARO, V. R.; FLORENTINO, A.O. X-ray photoelectron spectroscopy, x-ray absorption spectroscopy, and x-ray diffraction characterization of CuO-TiO₂-CeO₂ catalyst system. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface, and Films**, v. 19, p. 1150-1157, 2001.
- 48 – MASTELARO, V. R.; FRANCISCO, M. S. P.; NASCENTE, P. A. P.; FLORENTINO, A.O. Activity and characterization by XPS, HR-TEM, raman spectroscopy, and BET surface area of CuO-TiO₂-CeO₂ catalysts. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Materials, Surface, Interfaces and Biophysical**, v. 105, p. 10515-10522, 2001.
- 49 – FUJIMORI, A. 4-f and core-level photoemission satellites in cerium compounds. **Physical Review B**, v. 27, p. 3992-4001, 1983.
- 50 – 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.
- 51 – SUHONEN, S.; VALDEN, M.; HIETIKKO, M.; LAITINEN, R.; SAVIMAKI, A.; HARKONEN, M. Effect of Ce-Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 151-160, 2001.

- 52 – POLVINEN, R.; VIPPOLA, M.; VALDEN, M.; LEPISTO, T.; SUOPANKI A.; M. HARKONEN, M. The effect of platinum on the reducibility of Rh oxides on CeZr modified alumina supported automotive catalysts. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 8, p. 741-744, 2004.
- 53 – RAO, G. R.; SAHU, H. R. XRD and UV-vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. **Proceedings of the Indian Academic of Science: Chemical Science**, v. 113, p. 651-658, 2001.
- 54 – ZAKI M.I., HUSSEIN, G.A.M.; MANSOUR, S.A.A.; ISMAIL, H.M.; MEKHEMER, G.A.H. Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies **Colloids and Surfaces Surfaces A**, v. 127, p. 47-56, 1997.
- 55 – GONZÁLEZ, R.; RAMÍREZ, R.; TARDÍO, M.; CHEN, Y.; KOKTA, M. R. Equilibrium and nonequilibrium distribution of aliovalent light-impurity ions in simple oxides. **Physical Review B**, v. 74, p. 94-102, 2006.
- 56 – YAO, H.C. Surface interaction in the MoO₃/γAl₂O₃ system. **Journal of Catalysis**, v. 70, p. 440-444, 1981.
- 57 – 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. 209, p. 123-132, 2005.
- 58 – MIZUNO, T.; MATSUMURA, Y.; NAKAJIMA, T.; MISHIMA, S. Effect of support on catalytic properties of Rh for steam reforming of 2-propanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1393-1399, 2003.
- 59 – STROHM, J. J.; ZHENG, J.; SONG, C. Low-temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulfur over Rh and Rh-Ni catalysts for fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 309-320, 2006.
- 60 – CAVALLARO, V. Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 1195-1199, 2000.
- 61 – YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRIS, H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts: evidence of carbon-carbon bond dissociations at low temperatures over Rh/CeO₂. **Catalysis Today**, v. 63, p. 327-335, 2000.

62 – IDRIS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts **Platinum Metals Review**, v. 48, p. 105-115, 2004.

63 – FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F.B.; CASSINELLI, W.H., MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. The effects of ceria content on the properties of Pd/ CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 107-116, 2007.

64 – SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1075-1081, 2004.

65 – SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ e Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 437-445, 2005.

66 – GORTE, R. J; ZHAO, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. **Catalysis Today**, v. 104, p. 18-24, 2005.