

Eurico Yuji Tanabe

CATALISADORES DE NÍQUEL E COBALTO OBTIDOS
A PARTIR DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA PARA
REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Tese apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Ciências – Físico-
Química

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete M. Assaf

São Carlos
2010

Dedicatória

À minha família e especialmente ao meu Pai (saudades...)

“Não precipite na primeira oportunidade que surgir ou que lhe
oferecerem. Pense....”

Tanabe

"A ciência se compõe de erros que, por sua vez, são os passos até a
verdade."

(Julio Verne)

Agradecimentos

☆ Professora Dra. Elisabete M. Assaf pela orientação, dedicação, ensinamento, incentivo à pesquisa e oportunidade de apresentar parte do trabalho desenvolvido durante o doutorado em diversos congressos no Brasil e exterior.

☆ Karina pelo apoio, amor e compreensão em todos os momentos.

☆ Prof. Jorge Peruano pelo happy-hour e pela grande amizade.

☆ Grupo de catálise heterogênea Alessandra, “Baixinho-trança”, “Yvan-malucôw”, Thaisa, Camila, Amanda, Silvia, Vivian, Kariny, Andressa e Orlando.

☆ Cecília Tavares, pelo auxílio no laboratório e pela amizade.

☆ Amigos Adriano Morte (1á), Paulão, Tiagão, Professora Josy, Alessandra (Burrurú), Professor Haruo, Professor Lafon, Professor Evandro, Ana Paula, Alessandra, Lisbete, Miriam, que sempre estiveram e estão ao meu lado.

☆ Professor Dr. José Mansur Assaf e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pela execução das análises de DRX e RTP.

☆ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas análises de XANES.

☆ Instituto de Química de São Carlos, USP

☆ CNPq pelo apoio Financeiro

☆ à você, anônimo, que está lendo e possivelmente interessado nos resultados deste trabalho !

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as atividades de catalisadores do tipo perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ frente à reação de reforma a vapor de etanol. Devido à baixa área superficial, característica de óxidos do tipo perovskita, esses foram suportados em SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 , a fim de verificar o efeito do suporte na atividade catalítica.

Os catalisadores foram preparados pelo método da co-precipitação e caracterizados por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido, difração de raios X pelo método do pó, adsorção de nitrogênio pelo método B.E.T, redução a temperatura programada e espectroscopia de absorção de raios X.

Para estudar o processo de redução e a possibilidade de oxidação durante a reação catalítica, foram realizados estudos *in situ* da reação de reforma a vapor, através da espectroscopia de absorção de raios X. Estes dados foram comparados com os resultados de aplicação das técnicas de RTP e DRX às amostras parcial e totalmente reduzidas e foi proposto um mecanismo de redução do óxido do tipo perovskita durante o processo de ativação do catalisador.

Todos os catalisadores mostraram-se ativos nas reações de reforma a vapor de etanol e a seletividade dos produtos foi dependente do tipo do catalisador avaliado. De acordo com os resultados obtidos, destaca-se o catalisador não suportado LaNiO_3 , com conversão de etanol de 99% e seletividade para H_2 , CO e CO_2 de 4,8; 1,1 e 1,3, respectivamente. Além disso, o ensaio com dois catalisadores simultâneos ($\text{LaNiO}_3 + \text{LaCoO}_3$) foi o que apresentou melhor estabilidade na reação, com 100% de conversão de etanol e seletividade semelhante à obtida pelo catalisador LaNiO_3 .

ABSTRACT

In this work, the catalytic activity of perovskite oxides, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, was evaluated in the ethanol steam reforming. Due to the low surface area, characteristic of perovskite oxides, these catalysts were supported on SiO_2 , Al_2O_3 and ZrO_2 and the effect of the support was evaluated. The catalysts were prepared by the co-precipitation method and characterized by Atomic Induced Plasma Spectroscopy, X-Ray Powder Diffraction (XRD), Nitrogen adsorption by B.E.T. method, Temperature Programmed Reduction (TPR) and X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).

The catalytic process was accompanied by XANES in situ to verify changes in the oxidation state of the active phase during the activation process with H_2 and also during the process of steam reforming of ethanol. By relation of these results with TPR and XRD, for samples partially and fully reduced, it was proposed a mechanism for the reduction of the perovskite oxides during the conditions of activation.

All catalysts showed activity for the ethanol steam reforming with the selectivity dependent of the catalyst evaluated. Summarizing, the results showed that the unsupported catalyst LaNiO_3 presented the better performance, with the ethanol conversion of 99% and selectivity for H_2 , CO and CO_2 of 4.8; 1.1 and 1.3, respectively. Moreover, the test using two simultaneous catalysts (LaNiO_3 + LaCoO_3), showed better stability in the reaction, presenting ethanol conversion of 100% and selectivity to H_2 , CO and CO_2 similar to the LaNiO_3 catalyst.

Lista de Figuras

Figura 1: Produtores de etanol a nível mundial 2008.	15
Figura 2: Óxidos do tipo perovskita ABO_3	28
Figura 3: Óxido do tipo perovskita A_2BO_4	28
Figura 4: Difratoograma do $LaNiO_3$ (a) e (b) Padrão JCPDS PDF 792448	46
Figura 5: Difratoograma do $LaCoO_3$ e respectivo padrão PDF:251060 (b)	56
Figura 6: Difratoograma do: (a) $LaNi_{0,25}Co_{0,75}O_3$ (b) $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (c) $LaNi_{0,75}Co_{0,25}O_3$ e (d) Padrão $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ (PDF:320296) (★) La_2O_3	57
Figura 7: Difratoograma do pico principal (a) $LaCoO_3$ (b) $LaNi_{0,25}Co_{0,75}O_3$ (c) $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (d) $LaNi_{0,75}Co_{0,25}O_3$ (e) $LaNiO_3$	58
Figura 8: Difratoogramas dos catalisadores suportados em ZrO_2 . (★): Fase perovskita; (▽) Suporte	61
Figura 9: Difratoogramas dos catalisadores suportados em SiO_2	62
Figura 10: Difratoogramas dos catalisadores suportados em Al_2O_3	63
Figura 11: Perfil de RTP para o catalisador $LaNiO_3$	66
Figura 12: DRX do catalisador $LaNiO_3$ reduzido por H_2 a 400 °C comparado com o DRX padrão La_2NiO_4 PFD 340984(b) ◆NiO † La_2NiO_4 ◇ $La_4Ni_3O_{10}$ ★ $LaNiO_3$ • $La_2Ni_2O_5$	68
Figura 13: (a) DRX do catalisador $LaNiO_3$ reduzido por H_2 a 650 °C/1h ◆ La_2O_3 (pdf 831344t) □ Ni -cubico (pdf 031051)	68
Figura 14: (a) DRX do catalisador $LaCoO_3$ reduzido por H_2 a 400 °C comparado com o DRX padrão $LaCoO_4$.	71
Figura 15: Difratoogramas dos catalisadores $LaNiO_3$ reduzidos em H_2/He e $LaCoO_3$ reduzido em H_2/He e H_2 concentrado	73
Figura 16: Perfil de RTP para o catalisador $LaCoO_3$	74
Figura 17: Perfil de RTP para o catalisador $LaNi_{0,75}Co_{0,25}O_3$	76
Figura 18: Perfil de RTP para o catalisador $LaNi_{0,50}Co_{0,50}O_3$	77
Figura 19: Perfil de RTP para o catalisador $LaNi_{0,25}Co_{0,75}O_3$	78
Figura 20: Perfis de RTP para os catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ suportados em ZrO_2	81
Figura 21: Perfis de RTP para os catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ suportados	82

em SiO₂

- Figura 22: Perfis de RTP para os catalisadores LaNi_{1-x}Co_xO₃ suportados em Al₂O₃ 84
- Figura 23: Espectros XANES padrões de Ni⁰ e NiO na borda K do níquel. 85
- Figura 24: Espectros XANES padrões de Co⁰, CoO e Co₃O₄ na borda K do cobalto. 86
- Figura 25: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNiO₃ na borda do níquel. (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in situ a 600 °C. (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas. 87
- Figura 26: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNiO₃ na borda do níquel. (a): Espectro a 700 °C; (b) Espectro a 100 °C; (c) Espectro padrão de Ni⁰. 88
- Figura 27: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃ na borda K do níquel. (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in-situ a 600°C. (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas. 89
- Figura 28: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃ na borda do níquel. (a): Espectro a 700 °C; (b) Espectro a 100 °C; (c) Espectro padrão de Ni⁰ 90
- Figura 29: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaCoO₃ na borda K do cobalto. (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in situ a 600 °C. (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas 91
- Figura 30: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaCoO₃ na borda do cobalto. (a): Espectro a 100 °C; (b) Espectro a 800 °C; (c) Espectro padrão de Co⁰ 92
- Figura 31: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaCoO₃ na borda K do cobalto. (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in-situ a 600 °C. (B): Formação da pré-borda em diferentes teperaturas. 93
- Figura 32: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃ na 94

borda K do cobalto. (a): Espectro a 250 °C; (b) Espectro a 800 °C; (c) Espectro padrão de Co^0

Figura 33: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em SiO_2 95 na borda K do cobalto. (a): Perfil do catalisador LC-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100 °C, 400 °C e 800 °C (a1). (b): Perfil do catalisador LNC-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100 °C, 400 °C e 800 °C (b1).

Figura 34: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em SiO_2 96 na borda K do níquel. (a): Perfil do catalisador LN-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (a1). (b): Perfil do catalisador LNC-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (b1).

Figura 35: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em Al_2O_3 98 na borda K do cobalto. (a): Perfil do catalisador LC-A longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (a1). (b): Perfil do catalisador LNC-A longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (b1).

Figura 36: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em Al_2O_3 99 na borda K do níquel. (a): Perfil do catalisador LN-A longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (a1). (b): Perfil do catalisador LNC-A longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (b1).

Figura 37: Ensaios de reforma a vapor de etanol com reator em “branco” 100 nas razões etanol água: Decomposição direta de etanol (a); 1:1 (b) e 3:1 (c). (■ H_2 , ● CH_4 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

Figura 38: Reação de decomposição direta de etanol. (a): $\text{LaNiO}_3/600^\circ\text{C}$; 103 (b) $\text{LaNiO}_3/700^\circ\text{C}$ (c) $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3/600^\circ\text{C}$ (● CH_4 , ■ H_2 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

Figura 39: Ensaios catalíticos na razão etanol:água = 1:1. (a1) LaNiO_3 106

- (500°C); (a2) LaNiO₃ (600°C); (b1) LaNi_{0,5}Co_{0,5}O₃ (500°C); (b2) LaNi_{0,5}Co_{0,5}O₃ (600°C); (c1) LaCoO₃ (500°C); (c2) LaCoO₃ (600°C); (c3) LaCoO₃ (700°C). (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 40. Exemplo do ensaio catalítico via dois leitos fixos e leito 107
simples.
- Figura 41: Ensaio catalítico a 500°C na razão etanol:água = 3:1. 111
(a)LaNiO₃; (b)LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃; (c)LaNi_{0,50}Co_{0,50}O₃; (d)LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃;
(e)LaCoO₃ (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 42: Ensaio catalítico a 600°C na razão etanol:água = 3:1. 112
(a)LaNiO₃; (b)LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃; (c)LaNi_{0,50}Co_{0,50}O₃; (d)LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃;
(e)LaCoO₃ (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 43: Ensaio catalítico a 600°C na razão etanol:água = 3:1 dos 113
catalisadores suportados em Al₂O₃ (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 44: Ensaio catalítico a 600°C na razão etanol:água = 3:1 dos 117
catalisadores suportados em SiO₂ (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 45: Ensaio catalítico a 600°C na razão etanol:água = 3:1 dos 118
catalisadores suportados em ZrO₂ (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 46: Ensaio catalítico a 600°C na razão etanol:água = 3:1 dos 120
catalisadores suportados em ZrO₂ (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)
- Figura 47: Comparação entre a seletividade de H₂ (A) e razão CO₂/CO 121
(B) para os catalisadores nas reações de reforma a vapor de etanol (3:1)
a 500°C.
- Figura 48: Comparação entre a seletividade de H₂ (A) e razão CO₂/CO 121
(B) para os catalisadores nas reações de reforma a vapor de etanol (3:1)
a 600°C
- Figura 49: Comparação entre a seletividade de H₂ (A) e razão CO₂/CO 122
(B) para os catalisadores suportados nas reações de reforma a vapor de
etanol (3:1) a 600°C
- Figura 50: Reações in situ/XANES. (a) LC-S/borda Co; (b) LC-A/borda 125
Co; (c) LC-A/borda Ni;(I) início da reação; (II) final da reação

Lista de Tabelas

Tabela 01: Exemplos de íons A e B dos óxidos do tipo perovskita (Tejuca et al. 1989)	29
Tabela 2: Nomenclatura adotada dos respectivos óxidos do tipo perovskita suportado	40
Tabela 3: Concentração de sódio na água de lavagem	51
Tabela 4: Área Superficial Específica dos catalisadores	52
Tabela 5: Análises de espectrometria de emissão atômica	55
Tabela 6: Método B.E.T. – Área Superficial Específica	52
Tabela 7: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaNiO ₃	70
Tabela 8: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaCoO ₃	75
Tabela 9: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaBO ₃ (B=Ni _{0,75} Co _{0,25})	76
Tabela 10: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaBO ₃ (B=Ni _{0,50} Co _{0,50})	78
Tabela 11: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaBO ₃ (B=Ni _{0,50} Co _{0,50})	79
Tabela 12: Grau de redução dos catalisadores suportados	84
Tabela 13: Análises dos efluentes líquidos formado após os ensaios catalítico das reações de decomposição direta do etanol.	102
Tabela 14: Análises dos efluentes líquidos formado após os ensaios catalítico.	104
Tabela 15: Análises dos efluentes líquidos formado após os ensaios catalítico.	108
Tabela 16: Formação de carbono durante as 6 horas de ensaio catalítico	114
Tabela 17: Análises dos efluentes líquidos formado após os ensaios catalítico.(6 horas), razão etanol:água = 3:1.	116
Tabela 18: Catalisadores que apresentaram mudanças na intensidade dos espectros XANES durante as reações.	124

SUMÁRIO

CAPITULO I

1 - Introdução	12
----------------	----

CAPITULO II

2 - Revisão Bibliográfica	14
2.1 - Etanol e suas vantagens para geração de hidrogênio	14
2.2 - Reações da reforma a vapor de etanol	16
2.3 - Desativação dos catalisadores	19
2.3.1 - Sinterização e formação de carbono	19
2.4 – Catalisadores	21
2.4.1 - Perovskitas e óxidos do tipo Perovskitas	27
2.4.2 - Óxido do tipo Perovskita como catalisador	30
2.5 - Métodos de preparação dos óxidos do tipo Perovskitas	32
2.5.1 - Mistura de Óxidos	32
2.5.2 - Método de Co-precipitação	33
2.5.3 - Método do Precursor Polimérico	33

CAPÍTULO III

3 - Objetivos	35
---------------	----

CAPÍTULO IV

4 - Materiais e Métodos	36
4.1 - Reagentes e gases utilizados	36
4.2 – Preparação dos Catalisadores	37
4.2.1 – Catalisadores mássicos	37
4.2.2 - Preparação dos suportes	38
4.2.3 - Preparação dos catalisadores suportados	39
4.3 – Caracterização dos catalisadores	40
4.3.1 - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido	40
4.3.2 - Fisissorção de Nitrogênio	41

4.3.3 - Difractometria de Raios X pelo Método do Pó (DRX)	42
4.3.4 - Redução a Temperatura Programada (RTP)	43
4.3.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS - XANES)	44
4.3.6 - Avaliação Catalítica	48
4.3.6.1 - Cálculo da conversão, seletividade e rendimento	49

CAPÍTULO V

5 - Resultados e Discussões	51
5.1 - Preparação dos catalisadores	51
5.2 Fisissorção de Nitrogênio – B.E.T.	52
5.3 – Análise Química	54
5.4 – Difração de Raios-X	56
5.4.1 – Catalisadores mássicos	56
5.4.2 – Catalisadores suportados	60
5.5 - Redução a Temperatura Programada com H ₂ (RTP-H ₂)	64
5.5.1 – Catalisadores mássicos	64
5.5.1.2 - Catalisador LaNiO ₃	65
5.5.1.3 - Catalisador LaCoO ₃	71
5.5.1.4 - Catalisador LaNi _(1-x) Co _x O ₃ (x = 0,25; 0,50 e 0,75)	75
5.5.2 – RPT dos catalisadores suportados	80
5.5.2.1 - suporte: ZrO ₂	80
5.5.2.2 - Suporte SiO ₂	81
5.5.2.3 - Suporte Al ₂ O ₃	83
5.6 - Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivo (DXAS)	85
5.6.1 - XANES - catalisadores do tipo perovskita mássicos.	87
5.6.1.1 - Borda K do níquel para catalisadores mássicos	87
5.6.1.2 - Borda K do cobalto para catalisadores mássicos	91
5.6.2 - XANES: Catalisadores suportados	94
5.7 – Avaliação Catalítica	100
5.7.1 - Teste catalítico na ausência de catalisador (branco)	100
5.7.2 - Reações com os catalisadores mássicos - LaNi _(1-x) Co _x O ₃	101
5.7.2.1 - Reações de decomposição direta do etanol	101

5.7.2.2 - Razão molar de alimentação etanol:água = 1:1	103
5.7.2.3 - Razão molar de alimentação etanol:água = 3:1	107
5.7.3 - Catalisadores suportados na razão molar 3:1	115
5.7.3.1 - Catalisadores suportados em Al ₂ O ₃	116
5.7.3.2 - Catalisadores suportados em SiO ₂	117
5.7.3.3 - Catalisadores suportados em ZrO ₂	119
5.8 - Reações catalíticas com análise de XANES in situ	124
CAPÍTULO VI	
6 - Conclusões	127
CAPÍTULO VII	
7 – Referências Bibliográficas	129
ANEXOS	137

CAPÍTULO I

1 - Introdução

A poluição do ar, decorrente da atual frota veicular e das indústrias em geral, é vivenciada diariamente pelos moradores das grandes cidades. Segundo o relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo, publicado em 2009 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb, 2009), os veículos são responsáveis por 97% das emissões de monóxido de carbono, 97% de hidrocarbonetos, 96% de óxidos de nitrogênio, 40% de material particulado e 35% de dióxido de enxofre.

O problema da poluição provocada pelos gases automotivos levou à necessidade de criação de um programa nacional de controle destas emissões e, assim, foi instituído, em 1986, o Proconve - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores. Este programa fixou os limites máximos de emissão de poluentes e estabeleceu algumas exigências tecnológicas para veículos, como o uso obrigatório de catalisadores automotivos. Atualmente, os limites em vigor estão estabelecidos na Resolução Conama, 2002, (Comissão Nacional do Meio Ambiente).

Em nível mundial, a 15^a Conferência das Partes (COP-15), realizada em dezembro de 2009 em Copenhague, Dinamarca, foi considerada o encontro mais importante dos acordos multilaterais ambientais, pois teve por objetivo estabelecer o tratado que substituirá o Protocolo de Quioto, vigente desde 2008 até 2012. Nesta conferência foram discutidas as mudanças climáticas que vêm ocorrendo no mundo e as metas para redução das emissões. Para o Brasil, as metas incluem redução de 36,1% a 38,9%, até 2020, dos gases de efeito estufa (Istoé, 2009).

Em 2009, com o objetivo de melhorar o transporte público e o bem-estar das futuras gerações, a Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos de São Paulo deu início ao “Projeto Ônibus Brasileiro a Hidrogênio”. Esta iniciativa poderá colocar o Brasil na vanguarda mundial do uso de energia limpa e renovável nos transportes. Uma desvantagem do veículo movido a hidrogênio está relacionada aos acidentes envolvendo batidas e capotagem, pois a estocagem do gás é através de cilindros, que podem causar vazamentos e, como consequência, a explosão. Assim, o armazenamento de hidrogênio em combustíveis líquidos pode ser considerado uma alternativa para o fornecimento do hidrogênio para as células a combustível (Fierro *et al.* 2005). Os combustíveis líquidos, tais como álcoois e hidrocarbonetos, são convenientes para esse propósito.

Os processos de produção de hidrogênio a partir de combustíveis líquidos incluem as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e alcoóis. Entre os hidrocarbonetos encontram-se a nafta, subproduto do refino do petróleo, e o metano, principal componente do gás natural e responsável pela maior parte do hidrogênio produzido atualmente. Entre os alcoóis, destaca-se o metanol e, mais recentemente, o etanol e o glicerol. O etanol poderá ser um substituto do metanol e do metano na produção de hidrogênio, visto que ele provém de fonte renovável e o Brasil detém as técnicas de produção a partir da cana de açúcar.

CAPÍTULO II

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Etanol e suas vantagens para geração de hidrogênio.

O Brasil é reconhecido mundialmente como o “país do etanol proveniente de cana de açúcar”, visto que ele é o único país que substituiu parte do uso da gasolina por uma fonte renovável de energia. O uso do etanol de cana permitiu que São Paulo reduzisse a participação do petróleo na matriz energética estadual de 60% para 33% nos últimos 30 anos. (Revista Fapesp 2009).

A produção de etanol no Brasil teve início no ano de 1975, juntamente com o programa Pró-álcool, criado pelo governo federal (Nogueira 2008). Efetivamente, o ganho de produtividade tem sido maior do que 3% ao ano nos últimos 30 anos, resultado de melhoramento genético da cana com o desenvolvimento de variedades mais adaptadas a cada localidade, do aumento da eficiência industrial da conversão de açúcar em álcool e da melhoria dos processos de fermentação e destilação. Atualmente, o maior produtor mundial de etanol são os Estados Unidos e em seguida o Brasil (Figura 1) (Bio-energy 2008).

O crescente interesse mundial pelo uso de biocombustíveis, motivado tanto pelas dificuldades decorrentes do fornecimento de petróleo, quanto pela crescente preocupação com a emissão de gases de efeito estufa, criou a expectativa de um intenso aumento na produção de bioetanol. A redução das emissões de carbono é um dos maiores desafios para a humanidade no século XXI. O efeito final é que o

uso de etanol, em substituição a gasolina, reduz as emissões em 2181 kg de gás carbônico para cada 1000 litros de etanol usado.

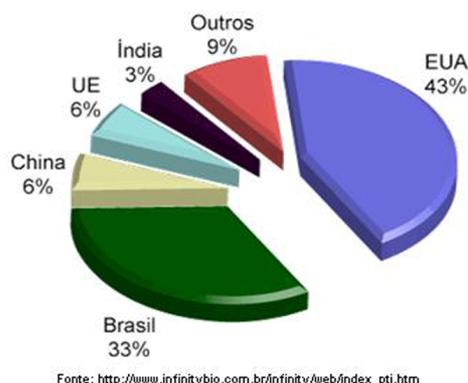
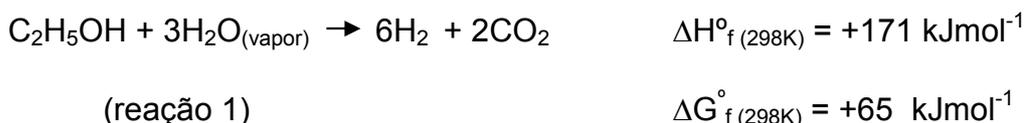


Figura 1: Produtores de etanol em nível mundial (Bio-energy 2008)

O H_2 possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido (120,7 kJ/g), cerca de três vezes mais calor por grama que o petróleo ou gasolina e duas vezes mais que o gás natural, podendo ser aplicado na célula a combustível, na qual acontece a eletrólise invertida, ou seja, reação de hidrogênio com oxigênio formando água e gerando corrente elétrica. As células a combustível possuem alta eficiência (25% a mais que os motores a combustão interna) e ausência de poluentes quando se utiliza o H_2 puro como combustível (Portal, 2010). A energia elétrica gerada por uma célula eletroquímica pode ser aplicada em fontes móveis, como veículos automotivos, e em fontes estacionárias, como indústrias e residências, devido a sua eficiência e flexibilidade energética (Fierro et al., 2005).

2.2 - Reações de reforma a vapor de etanol

A reação de reforma a vapor do etanol (RVE) para produção de H₂ é representada pela reação 1 (Auprêtre et al., 2002):



Geralmente, esta reação ocorre em duas etapas: na primeira, uma reação endotérmica entre o etanol e vapor d'água produz quatro moléculas de H₂ e duas de CO, de acordo com a reação 2 (Wanat et al., 2004).



E, na segunda ocorre a reação de deslocamento gás-água (reação “*shift*” ou WGSR, “water gas shift reaction”), onde o CO produzido na primeira etapa reage com vapor d'água, produzindo CO₂ e H₂, reação 3.



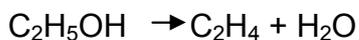
No entanto, pode haver formação de outros produtos gasosos, a partir das reações 4, 5 e 6.



(reação 4)

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) = -205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(298\text{K}) = -142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(reação 5)

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) = +44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(298\text{K}) = +8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(reação 6)

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) = +49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(298\text{K}) = -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Além dos produtos gasosos H_2 , CO_2 , CO , CH_4 e C_2H_4 , pode ocorrer a formação de produtos líquidos, como CH_3CHO (acetaldeído), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (éter etílico), CH_3COCH_3 (acetona), $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (acetato de etila) e CH_3COOH (ácido acético), como mostram as reações 7 a 11, respectivamente (RECHE, 2004).



(reação 7)

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) = +68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(298\text{K}) = +35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(reação 8)

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) = +18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

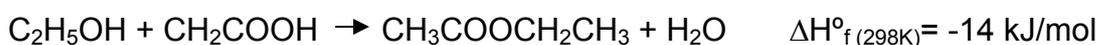
$$\Delta G_f^\circ(298\text{K}) = -23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(reação 9)

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) = -14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(298\text{K}) = -11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(reação 10)

$$\Delta G^{\circ}_{f(298K)} = -11 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^{\circ}_{f(298K)} = -158 \text{ kJmol}^{-1}$$

(reação 11)

$$\Delta G^{\circ}_{f(298K)} = -106 \text{ kJmol}$$

Um dos desafios na produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol, para posterior uso na célula a combustível, é a redução significativa do CO, visto que este pode se ligar ao centro reativo do catalisador de platina da célula, reduzindo drasticamente a sua atividade catalítica. Portanto, a busca por catalisadores que sejam altamente seletivos para a reação global de RVE (reação 1) e que transformem rapidamente o CO em CO₂, (reação 3) tem sido intensificada.

Entre os requisitos exigidos por estas tecnologias catalíticas encontram-se uma alta taxa de conversão e uma alta seletividade e estabilidade para os produtos desejados. Como a desativação por deposição de carbono é um problema geral das reações de reforma a vapor, evitar ou minimizar esta deposição durante a reação é um dos fatores mais importantes a fim de manter as taxas de reação.

2.3 - Desativação dos catalisadores

2.3.1 - Sinterização e formação de carbono

Durante o processo reacional os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura devido à participação de seus constituintes em reações químicas paralelas ou devido a sua sinterização. O processo de sinterização é dependente da temperatura e da metodologia de preparação do catalisador e conduz ao crescimento das partículas, levando a uma diminuição na área superficial do catalisador (Figueiredo et al., 1989).

O suporte também desempenha um papel importante nas reações de reforma, promovendo uma maior estabilidade térmica, reduzindo os processos de sinterização e auxiliando na remoção do coque. Suportes básicos favorecem a reação entre vapor e carbono (Trimm et al., 1999) e baixa acidez pode minimizar a formação do coque (Figuereado et al., 1989).

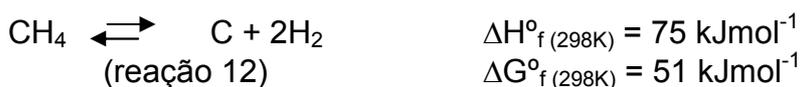
Coque é uma descrição de vários tipos de depósitos carbonáceos formados diretamente sobre o catalisador e é uma das principais causas de desativação, podendo ter origem pirolítica ou catalítica.

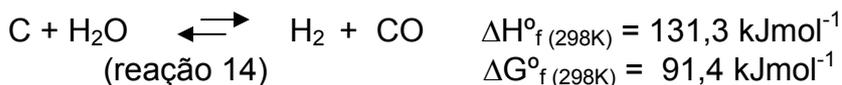
Segundo Figueiredo et al. (1989), a formação de coque pirolítico em catalisadores metálicos se origina a partir da quebra térmica de metano em temperaturas acima de 600 °C. A formação de coque em superfícies de níquel é bem estudada, todavia nem todos os aspectos do processo são esclarecidos. Dependendo da razão entre as velocidades de formação e de gaseificação do coque, este pode acumular na superfície ou difundir no níquel, precipitando na interface metal/suporte. Este processo contínuo leva à formação de filamentos de

carbono, os quais deslocam o níquel da superfície do suporte, levando inicialmente a uma maior exposição do sítio ativo. Porém, o crescimento contínuo leva a fragmentação do filamento, com perda da fase ativa e entupimento do leito reacional.

A deposição de carbono durante a reforma do metano pode ser originada tanto pela decomposição do metano (Reação 12), favorável acima de 600 °C, quanto pelo desproporcionamento do CO, segundo a reação de Boudouard (reação 13), a qual é favorecida em temperaturas abaixo de 700 °C. E para as reações envolvendo reforma a vapor de etanol, de acordo com Bellido et al. (2008), o eteno é um dos principais precursores de carbono. O meio mais eficaz de evitar a formação de carbono é trabalhar com excesso de vapor de água, de modo a promover a reação de gaseificação do carbono (14), a qual é favorável em temperaturas acima de 700°C.

Outra forma de minimizar a formação de coque é a partir do uso de suportes básicos de terras raras que diminuem a formação de coque devido ao favorecimento da gaseificação do coque. (Souza et. al., 2006). O mecanismo apresentado por Fatsikostas et. al., (2002) sugere que a presença do suporte básico, por exemplo, La₂O₃, promove a ativação do CO₂ via a formação de carbonato (La₂O₃ + CO₂ → La₂O₂CO₃), que por sua vez reage com o carbono superficial, formando CO (La₂O₂CO₃ + C → La₂O₃ + CO).





2.4 – Catalisadores

Entre os diferentes catalisadores aplicados nas reações de reforma encontram-se aqueles baseados em metais nobres, como Pt, Ir, Rh, Pd, Ru e também aqueles baseados em metais não nobres, como Co, Cu, Fe e Ni.

Catalisadores baseados em níquel têm demonstrado sua aplicação prática nas reações de reforma e nos últimos anos, foram testados sobre diferentes suportes, como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, entre outros.

Aparício et al. (1997) e Ermakova et al. (2003) estudaram catalisadores formados por metais do grupo VIII (Co, Ni, Pt, Ir, Rh e Ru) suportados em SiO₂ e Al₂O₃. Os autores verificaram que o suporte pode afetar a atividade de desidrogenação do CH₄ e o tipo de espécies de carbono formado. Os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram os suportados em sílica e verificou-se que o aumento na interação entre metal e suporte diminui o acúmulo de carbono a partir da decomposição do metano. E, de acordo com Ermakova et al. (2002), a presença de silicatos pode ter efeito positivo ou negativo dependendo da proporção de silicato no catalisador.

O uso da zircônia como suporte catalítico tem despertado interesse devido as suas propriedades como alta condutividade iônica, estabilidade térmica e baixa acidez. Estas propriedades têm flexibilidade e podem ser alteradas em função da adição de cátions lantanídeos e alcalinos terrosos. Bitter et al. (1996) em estudos envolvendo reações de reforma seca de metano sobre catalisadores de platina em

suportes γ -Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂, verificaram que a melhor atividade catalítica foi apresentada pelo suporte de ZrO₂, além de ser mais resistente à formação do coque.

Para a reação de reforma a vapor de etanol, Liguras, et al. (2003) estudaram catalisadores de metais nobres, tais como Rh, Ru, Pt, Pd, suportados em Al₂O₃, MgO e TiO₂, variando a temperatura de reação entre 600°C e 850°C, com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 3. Eles observaram que catalisadores com baixos teores de metal foram ativos e seletivos para formação de H₂, mas o desempenho melhorou com o aumento do teor metálico. O catalisador 1%Rh/Al₂O₃ teve alta conversão a 600°C, a qual aumentou continuamente até 800°C, quando atingiu conversão completa e seletividade para H₂ de 95%. Os autores concluíram que aumentando o teor metálico, 0,5; 1 e 2% de Rh/Al₂O₃, a seletividade para H₂ e CO₂ aumentava substancialmente.

Catalisadores suportados em soluções sólidas de óxidos do tipo fluorita vêm sendo investigados. Srinivas et al. (2003) estudaram catalisadores NiO-CeO₂-ZrO₂ e encontraram alta estabilidade e atividade para a reforma a vapor de etanol, atribuídas as propriedades redox do suporte, provenientes das vacâncias de oxigênio formadas durante os processos redutivos.

Os catalisadores contendo metais nobres, tal como Rh/CeO₂, foram investigados por Yee et al. (2000) na reação de reforma a vapor de etanol. De acordo com os autores, o mecanismo reacional, estudado a partir de ensaios de espectroscopia no infravermelho e dessorção a temperatura programada, foi atribuído a propriedade do metal ródio de facilitar a quebra da ligação C-C da molécula de etanol. Neste processo houve a presença de crotonaldeído (CH₃CH=CHCHO) sobre o catalisador Rh/CeO₂. Foi proposto um mecanismo

reacional onde ocorre a dissociação da ligação C-C, formando etóxido e hidrogênio adsorvido, com posterior formação de acetaldeído ou um intermediário (OCH_2CH_2), que sofre decomposição formando CH_3 adsorvido e crotonaldeído, que se decompõem levando a CO e CH_4 .

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

Sanchez et al. (2007) estudaram a influência dos catalisadores de níquel suportados em $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M= La, Ce, Zr e Mg) para a produção de hidrogênio, através da reação de reforma a vapor de etanol. Os autores verificaram que a presença desses óxidos diminuiu a acidez da alumina e que a presença de lantânio e/ou cério evitou a formação de filamentos de carbono, responsáveis pela mudança na seletividade do produto com o tempo de reação.

Auprêtre et al. (2002) estudaram a reação de reforma de etanol, visando minimizar a formação de CO, com catalisadores de Ni, Rh, Pt, Cu, Zn e Fe suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂, CeO₂-ZrO₂ e CeO₂-Al₂O₃. Eles indicaram que o CO₂ é formado como produto primário da reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores de Rh e Ni. Já os catalisadores de Pt, Cu, Fe e Zn, conhecidos como eficientes para a reação de deslocamento gás-água, apresentaram eficiência limitada para a reação de reforma a vapor e o CO₂ é transformado em CO via reação reversa da shift até alcançar o equilíbrio termodinâmico. Dessa maneira, os autores concluíram que metais altamente ativos para a reação de reforma a vapor de etanol e pouco ativos para reação de deslocamento gás-água se apresentaram como catalisadores ativos e seletivos para a reação de reforma a vapor de etanol, e metais ativos para a reação de deslocamento gás-água resultaram em catalisadores pouco seletivos para formação de CO₂ via reação de reforma a vapor de etanol.

Batista et al. (2003) realizaram estudos visando verificar a estabilidade e atividade de catalisadores 8%Co/Al₂O₃, 8%Co/SiO₂ e 18%Co/MgO aplicados a reforma a vapor de etanol. Os autores observaram que as espécies óxidas de cobalto não são ativas para a reforma a vapor de etanol, mas após a etapa de redução todos os catalisadores apresentaram uma conversão maior do que 90% e a produção de hidrogênio atingiu um patamar próximo a 70%. Além da formação de hidrogênio, foram observados CO, CO₂ e CH₄ em quantidades que dependeram do suporte. Além disso, foi verificado para o catalisador Co/Al₂O₃ a formação de eteno, causada pela desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina. A decomposição do etanol levou à formação de metano para todos os catalisadores. Também houve formação de carbono sobre todos os catalisadores após 8 a 9h de reação, sendo a maior quantidade para o Co/Al₂O₃, provavelmente devido ao

mecanismo de formação de carbono via eteno. Essa formação de carbono levou a diminuição da eficiência dos catalisadores durante a reação. Os mesmos autores em outro trabalho (2004) estudaram a reação de reforma a vapor de etanol com catalisadores de cobalto suportados em Al_2O_3 e SiO_2 (com teor metálico de 8 e 18% em massa) na temperatura de 400 °C. Observaram um aumento na conversão de etanol e diminuição na quantidade de líquidos para catalisadores com maior quantidade de cobalto e ainda que o CO produzido reagiu com água (reação gás-água) ou hidrogênio (metanação) apresentando alta conversão.

Visando verificar o efeito do teor do cobalto no suporte Al_2O_3 , Santos et al. (2005) estudaram catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4, 10 e 20% em massa de Co) aplicados à reforma a vapor de etanol a 400 °C com razão molar água/etanol de 3:1. A conversão média de etanol em produtos, após 8 h de reação, foi de 47%, 74% e 99%, para os catalisadores com 4%, 10% e 20% de cobalto, respectivamente. Os autores verificaram que sobre o catalisador com 4% de metal ocorreu um menor recobrimento sobre a superfície e que o aumento do teor de cobalto para 20% levou a um recobrimento praticamente total do suporte Al_2O_3 , não mais ocorrendo a reação de desidratação do etanol em seus sítios ácidos. Verificaram também, que este catalisador promoveu a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água. Este comportamento foi indicado pelo baixo teor de CO presente nos efluentes e, conseqüentemente, pela maior produção de H_2 e CO_2 .

Kaddouri et al. (2004) estudaram condições de síntese de catalisadores de Co/SiO_2 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 8% de metal para reação de reforma a vapor de etanol. Os catalisadores foram preparados pelos métodos da impregnação, método sol-gel e a combinação dos dois métodos. Através dos testes catalíticos foi observado que a natureza do suporte afeta fortemente a distribuição dos produtos nos catalisadores

preparados por impregnação. Com Al_2O_3 , alta seletividade para H_2 e produtos oxigenados (líquidos) foi detectada. Com SiO_2 , ao contrário, não se verifica a formação de produtos oxigenados, mas a formação de H_2 é menor e a formação de CO e CH_4 permanecem altas. Para os catalisadores Co/SiO_2 , o método de preparação combinado impregnação/sol-gel foi superior aos métodos sol-gel e impregnação, mostrando melhor desempenho na produção de H_2 acompanhada de pequena formação de CH_4 . Os autores observaram também o desempenho dos catalisadores $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ preparados pelos métodos impregnação, impregnação/sol-gel e sol-gel e verificaram que o catalisador obtido pelo método impregnação/sol-gel não produz CO e, apesar da alta seletividade para eteno, esse catalisador se mostrou promissor para a reação de reforma a vapor de etanol.

A reação de reforma a vapor de etanol, como já apresentado, é uma rota alternativa para a produção de hidrogênio para diferentes fins industriais. Os catalisadores utilizados nesta reação são aqueles geralmente aplicados a reforma de metano, principalmente baseados em metais nobres (Cavallaro et al. 2003), níquel (Kugai et al. 2006) e cobalto (Batista et al. 2004). De acordo com esses estudos, os mecanismos das reações de reforma, de modo geral, dependem do metal utilizado e da temperatura de reação. Cita-se que o cobalto pode apresentar uma melhor conversão para temperaturas próximas ou até $500\text{ }^\circ\text{C}$, favorecendo a reação shift. E, quando investigaram o níquel, como fase ativa para as reações, a temperatura próxima ou acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ favoreceu as reações de reforma.

2.4.1 - Perovskitas e óxidos do tipo Perovskitas

No século XIX, o geólogo russo Dr. Count L. A. Perovski (Borg et al. 1981) classificou um mineral encontrado na natureza, de fórmula molecular CaTiO_3 , nomeando-o de Perovskite ou Perovskita.

Devido a alguns óxidos de fórmula geral ABO_3 ou A_2BO_4 (Figuras 2 e 3) encontrados na natureza ou sintetizados, tais como BaTiO_3 , BaMnO_3 , CaTiO_3 , La_2CuO_4 , apresentarem semelhanças na sua estrutura, quando comparados com a perovskita, foram classificados como óxidos do tipo perovskita (Tejuca et al. 1989).

Porém, para que um óxido possa ser classificado como óxido do tipo perovskita deve apresentar um fator de tolerância (t), segundo a Equação 1, entre 0,8 e 1,0.

$$t = (R_A + R_B) / [(2^{1/2})(R_B + R_O)] \quad (\text{Equação 1})$$

onde, R é o raio do íon A, B ou oxigênio.

O íon A pode ser um metal terras raras, alcalino, alcalino terroso ou outros íons de maior tamanho como Pb^{2+} e Bi^{2+} , que se encaixam dentro do sítio dodecaédrico da estrutura. Os íons B podem ser íons metálicos de transição 3d, 4d e 5d que se encaixam na estrutura octaédrica. Os exemplos dos íons A e B estão apresentados na Tabela 1.

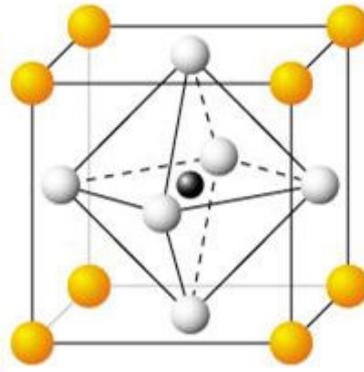


Figura 2: Óxidos do tipo perovskita ABO_3

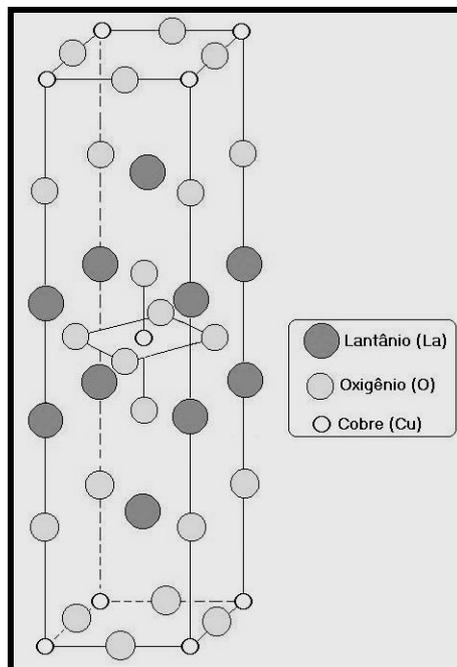


Figura 3: Óxido do tipo perovskita A_2BO_4

Uma das características desses tipos de óxidos é que ambos os cátions A e B podem ser substituídos parcialmente, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$. Na fórmula δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies.

Tabela 1: Exemplos de íons A e B dos óxidos do tipo perovskita (Tejuca et al., 1989)

sítio A - Dodecaédro	sítio B - Octaédro
	Li^{+2}
	Cu^{+2}
Na^{+}	Mg^{+2}
K^{+}	Ti^{+3}
Rb^{+}	V^{+3}
Ag^{+}	Cr^{+3}
Ca^{+2}	Mn^{+3}
Sr^{+2}	Fe^{+3}
Ba^{+2}	Co^{+3}
Pb^{+2}	Ni^{+3}
La^{+3}	Rh^{+3}
Pr^{+3}	Ti^{+4}
Nd^{+3}	Mn^{+4}
Bi^{+3}	Ru^{+4}
Ce^{+4}	Pt^{+4}
Th^{+4}	Nb^{+5}
	Ta^{+5}
	W^{+6}
	Mo^{+6}

Em muitos casos, quando ocorre uma substituição parcial dos íons, (ou dopagem do material), onde o número de oxidação do íon a ser substituído parcialmente é diferente do número de oxidação do íon presente, há a formação de vacâncias de oxigênio devido à diferença de cargas ocasionada por essa substituição, favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura, provocando interessantes diferenças na conduta catalítica (Tejuca et al. 1989). Tofan et al., 2002 e Ladavos et al., 1997, avaliaram a relação entre o grau de substituição parcial dos íons A e B com a atividade catalítica e verificaram que a

substituição do cátion A pode estar relacionada com a estabilidade catalítica, enquanto que a substituição do íon B pode estar relacionada com a atividade catalítica.

2.4.2 - Óxido do tipo Perovskita como catalisador

Nos últimos anos os óxidos do tipo perovskita têm sido reconhecidos como catalisadores ativos para uma variedade de reações, especialmente em catálise ambiental, como reforma de metano (Choi et al. 2009), redução de NO com CO para produzir CO₂ e N₂ (Tanabe et al. 2009), reforma do biodiesel (Navarro et al. 2007), oxidação do tolueno (Alifante et al. 2005), combustão de etanol (Bialobok et al. 2007), reações de NO com CH₄ (Hueso et al. 2007) e reações com propano (Rida et al. 2008),

Os óxidos do tipo perovskita apresentam várias vantagens em relação aos óxidos simples, devido à possibilidade de acomodar uma variedade de íons de diferentes valências, levando a uma alta condutividade eletrônica e alta mobilidade de oxigênio, fazendo com que esses óxidos sejam classificados como óxidos não estequiométricos ou óxidos com oxigênio não estequiométrico, além de apresentarem melhor estabilidade térmica que os óxidos de metais de transição.

O uso de óxidos do tipo perovskita como catalisadores para a reação de reforma a vapor de etanol é um estudo recente e com citações limitadas. Um dos primeiros trabalhos foi publicado por Urasaki et al. (2008) e teve como objetivo verificar a produção de hidrogênio pela reforma de etanol através dos metais cobalto e níquel suportados em óxido do tipo perovskita, especificamente LaAlO₃, SrTiO₃ e

BaTiO₃. Inicialmente os óxidos do tipo perovskita foram preparadas pelo método sol-gel e, após a síntese, as perovskitas foram utilizadas como suporte dos óxidos de níquel e cobalto, preparados pelo método da impregnação. De acordo com os resultados, os catalisadores suportados nas matrizes contendo lantânio e estrôncio foram os que apresentaram os melhores desempenhos frente à produção de hidrogênio, quando comparados com o suporte BaTiO₃. A alta resistência ao coque também foi verificada, quando se compararam os suportes perovskitas com os suportes tradicionais Co/MgO, Ni/MgO e Co/Al₂O₃.

Esse mesmo grupo em 2005 (Urasaki et al., 2005) estudaram catalisadores de NiO suportados em perovskitas, incluindo LaAlO₃, LaFeO₃, BaTiO₃ e La_{0,4}Ba_{0,6}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃, nas reações de reforma de metano e compararam os resultados com o catalisador convencional Ni/Al₂O₃. Os catalisadores suportados em LaAlO₃ demonstraram ser mais ativos e estáveis quando comparados com outros suportes e quando comparados com o catalisador convencional.

De acordo com Natile et al. (2008), nos óxidos do tipo perovskita, devido a combinação de dois ou mais metais na sua estrutura cristalina, após o processo de ativação/redução pode ocorrer uma dispersão homogênea de um dos metais, comportando-se como um catalisador suportado e, de acordo com os estudos, as perovskitas reduzidas apresentam vantagens quanto a homogeneidade na dispersão, quando comparados aos catalisadores suportados preparados através do método da impregnação.

2.5 - Métodos de preparação dos óxidos do tipo Perovskitas

As principais propriedades dos catalisadores tais como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação.

Os catalisadores do tipo perovskita são classificados como catalisadores mássicos e podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, através do preparo por reações no estado sólido (por mistura de óxidos) ou preparação por via úmida. Dentre os métodos de síntese por via úmida, destaca-se a co-precipitação, processo sol-gel e método Pechini (Imeliki et al. 1994).

2.5.1 - Mistura de Óxidos

O método de mistura de óxidos (Kakihana et al. 1999) é considerado como uma tradicional reação no estado sólido. É amplamente empregado devido ao seu baixo custo, porém apresenta algumas características insatisfatórias, pois necessita de queimas a altas temperaturas (acima de 1273K), apresenta produtos de caráter multifásico, exibe grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Assim sendo, a reprodutibilidade do método é dificultada. O método cerâmico embora apresente a nomenclatura mistura de óxidos, utiliza como reagentes de partida, óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais. Os reagentes iniciais são misturados e moídos para reduzir o tamanho de suas partículas, aumentando-se as

áreas superficiais específicas. A mistura é então calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions.

2.5.2 - Método de Co-precipitação

O método de coprecipitação (Liu et al. 2002) baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos e carbonatos. No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado.

Para a obtenção de produtos de alta qualidade, efetua-se um rígido controle do pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. A precipitação simultânea exige das espécies em solução uma concentração suficiente para exceder o produto de solubilidade (K_{ps}). Mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea. Com o intuito de diminuir a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, pois reduzem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem.

2.5.3 - Método do Precursor Polimérico (método Citrato)

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini tem sido investigado para a síntese de nanopartículas. Utiliza-se amplamente o ácido cítrico e

o etilenoglicol. O ácido cítrico, com três grupos ácido carboxílico e um grupo alcoólico na molécula, forma quelatos bastante estáveis com vários íons metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas (~100°C). O sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas (Hiratsuka 1995). O método Pechini se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza. Entretanto, um problema encontrado neste método é a remoção efetiva de grandes quantidades de orgânicos e a grande perda de massa durante o tratamento térmico.

CAPÍTULO III

3 - Objetivos

A partir das considerações acima e no sentido de contribuir para a busca de uma fonte alternativa para produção de hidrogênio, o objetivo deste trabalho foi desenvolver, caracterizar e aplicar catalisadores metálicos de cobalto e níquel, obtidos via precursores do tipo perovskita baseados em lantânio, na reação de reforma a vapor do etanol.

Os catalisadores metálicos oriundos dos óxidos do tipo perovskita suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e ZrO_2 também foram investigados a fim de avaliar o efeito das diferentes propriedades texturais, relativas aos diferentes suportes, sobre o comportamento catalítico.

CAPÍTULO IV

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Reagentes e gases utilizados

Os reagentes utilizados na obtenção e caracterização dos catalisadores e nas reações catalíticas foram:

(reagente / fórmula molecular / fabricante)

Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Carbonato de Zircônio	$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Óxido de Silício	SiO_2	Alfa Aesar
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Ar Sintético	O_2/N_2	AGA
Hidrogênio/Argônio (1,96%v/v)	H_2/Ar	AGA
Hidrogênio (99,995%)	H_2	AGA
Nitrogênio (99,997%)	N_2	AGA
Helio (99,995%)	He	AGA
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	Synth

4.2 – Preparação dos Catalisadores

Inicialmente, os catalisadores LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$, e LaCoO_3 , foram preparados através do método da co-precipitação descrito por Liu *et al.* (2002).

Os catalisadores LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$ e LaCoO_3 foram suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e SiO_2 através do método da co-precipitação. O suporte Al_2O_3 foi obtido também pelo método da co-precipitação, enquanto que a ZrO_2 foi através do método Pechini e a SiO_2 utilizada foi a comercial.

4.2.1 – Catalisadores mássicos

Inicialmente foram preparadas duas soluções: uma de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$; $[\text{Na}^+] = 3,0 \text{ molL}^{-1}$, chamada de solução (A), e outra de metais nitratos $[\text{metal}] = 1,0 \text{ molL}^{-1}$, chamada de solução B. Em seguida, simultaneamente e gota a gota, as duas soluções foram adicionadas em um béquer contendo 100 mL de água destilada em constante agitação. Durante essa adição, o pH da solução foi mantido constante e igual a 10.

Após a adição da solução dos nitratos dos respectivos metais, o precipitado gelatinoso foi lavado com água destilada durante 4 h e, em seguida, com etanol (três vezes com 50 mL). O tempo de lavagem foi determinado a partir de análises de absorção atômica de forma a garantir a eliminação dos íons sódio.

O precipitado foi então seco em estufa a 75 °C, durante 15 h, e calcinado em duas etapas:

i) Pré-calcinação a 350 °C durante 2 h, com fluxo de ar de 15 mLmin⁻¹ e velocidade de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹, com o objetivo de eliminar compostos orgânicos.

ii) Calcinação a 800 °C durante 4 h, com fluxo de ar de 15 mLmin⁻¹ e velocidade de aquecimento de 5 °C min⁻¹, para obter o óxido do tipo perovskita.

4.2.2 - Preparação dos suportes.

i) Al₂O₃

O mesmo procedimento descrito no item 4.2.1, foi utilizado para a síntese do suporte Al₂O₃, porém, neste caso usou-se apenas o sal Al(NO₃)₃·9H₂O (método da precipitação) e a calcinação foi a 800 °C durante 3 h.

ii) ZrO₂

A síntese do suporte ZrO₂ foi realizada através do método da polimerização, o qual é patenteado e conhecido como método Pechini (SPRAGUE ELECTRIC, 1963). Ele é baseado na formação de quelatos entre os cátions metálicos. Nesta metodologia é introduzido um precursor catiônico, por exemplo, um sal orgânico, numa mistura com álcool polidroxilado (etilenoglicol) e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) (Marcos e Gouvêa, 2004).

Inicialmente adicionou-se o ácido nítrico concentrado no sal de zircônio (Zr(CO₃)₂·1,5H₂O), até a sua completa solubilização. Em seguida, adicionou-se a

essa solução, ácido cítrico concentrado e etileno glicol. A proporção de etileno glicol e ácido cítrico utilizada foi de 1 mol de cátions de zircônio para 3 mols de ácido cítrico, e uma relação de massa de 60:40 entre ácido cítrico e etileno glicol para a formação da resina polimérica. Essa resina foi então colocada em banho de areia a temperatura constante de 120 °C durante 24 h para iniciar o processo de polimerização. O polímero formado foi levado à estufa para a total eliminação da água remanescente por 12 h a 80 °C. A decomposição química do polímero foi feita a 500 °C por 3 h, com uma velocidade de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, e, finalmente, a 800 °C por 3 h, a 2 °C.min⁻¹ para a formação do cristal.

iii) SiO₂

Para o suporte SiO₂ foi realizado apenas o tratamento térmico a 800 °C durante 3 h.

4.2.3 - Preparação dos catalisadores suportados.

Após a preparação dos suportes, a metodologia adotada para obter os óxidos do tipo perovskita suportados foi similar à descrita no item 4.2.1, porém neste procedimento o suporte desejado foi adicionado ao béquer que continha os 100 mL da água destilada. A proporção em massa perovskita/suporte foi de 1:9.

Foram preparados nove catalisadores e a nomenclatura adotada para cada catalisador está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Nomenclatura adotada para os óxidos do tipo perovskita suportados.

Catalisador suportado	Nomenclatura adotada
$\text{LaNiO}_3/\text{ZrO}_2$	LN-Z
$\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	LNC-Z
$\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$	LC-Z
$\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$	LN-S
$\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3/\text{SiO}_2$	LNC-S
$\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2$	LC-S
$\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	LN-A
$\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	LNC-A
$\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	LC-A

4.3 – Caracterização dos catalisadores

4.3.1 - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido

O plasma é produzido pelo efeito do campo magnético de radiofrequência no gás fluente. Argônio flui através de um tubo de quartzo, envolto por uma espiral de cobre. A espiral é energizada por um gerador de radiofrequência criando um campo magnético no gás dentro do tubo. Isso produz uma corrente circular no gás condutor, que o aquece. Argônio não é condutor a temperatura ambiente, mas pode se tornar condutor elétrico se aquecido. O argônio é rapidamente aquecido pela descarga da espiral de cobre, produzindo um plasma bastante estável, com temperatura entre 9000 e 10000K.

A amostra é levada para dentro do plasma por argônio e pode estar na forma de aerossol, vapor ou um pó fino.

O aquecimento promove nos átomos da amostra, a passagem dos elétrons mais externos (mais distantes do núcleo) do seu estado fundamental para estados

excitados. Depois de um microssegundo ou menos, os átomos excitados retornam a seu estado fundamental e liberam essa energia como fótons de radiação visível ou ultravioleta.

Para a abertura das amostras dos catalisadores mássicos e do suportado em ZrO_2 utilizou-se uma solução concentrada de ácido nítrico com ácido clorídrico na proporção 1:2. Para a abertura das amostras suportadas em SiO_2 e Al_2O_3 , primeiramente utilizou-se ácido fluorídrico, com o objetivo de dissolver o suporte, e em seguida, a mesma solução anterior (ácido nítrico e ácido clorídrico) a fim de garantir a abertura do óxido do tipo perovskita.

Todavia, devido a dificuldade na abertura da amostra com o suporte Al_2O_3 , mesmo que o Al_2O_3 não fosse solubilizado, foi necessário deixar em solução ácida durante 24 h a fim de garantir a solubilização dos demais metais presentes no catalisador.

4.3.2 - Fisissorção de Nitrogênio

Através da técnica de fisissorção de nitrogênio, pelo método de B.E.T., e utilizando-se o equipamento Quantachrome Nova 2.0, foi possível determinar a área superficial específica dos catalisadores.

Este método baseia-se na equação de B.E.T. (Equação 2), descrita como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} * \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

V = volume de N_2 adsorvido a pressão relativa P/P_0 ;

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

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = constante do sistema gás-sólido.

O método consiste em obter-se o volume da monocamada V_m , a partir da isoterma da adsorção física, determinada experimentalmente, e baseia-se na quantidade de nitrogênio adsorvido, por meio de adsorções e dessorções a diferentes pressões relativas p/p_0 .

Com os valores de $(1/V) \cdot [P/(P_0 - P)]$ em função de P/P_0 obtém-se uma reta que permite determinar os valores de V_m e C , a partir dos coeficientes linear e angular.

Uma vez que V_m representa a quantidade adsorvida necessária para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica (Equação 3) do sólido será:

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

onde: $n = \frac{6,023 \times 10^{23}}{22,414}$;

M_a = massa de amostra (g);

σ = área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido (16 \AA^2)

4.3.3 - Difractometria de Raios X pelo Método do Pó (DRX)

A relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria (Equação 4), cujos planos cristalinos

com distância **d** funcionam como rede de difração, produzem máximos de interferência de ordem **n** para os ângulos que satisfaçam a relação de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 4})$$

Com esta equação, pode-se conhecer a distância entre planos do cristal e sua orientação em relação ao feixe incidente e o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe

As análises foram realizadas em um Difratorômetro de Raios X, marca Rigaku Multiflex, operando com radiação Cu-K α ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, velocidade de varredura de $2 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$, desde 5° até 80° . A identificação das fases foi realizada por comparação com os dados padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.3.4 - Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico através da passagem de uma mistura gasosa contendo gás redutor e um diluente sobre a amostra, enquanto a temperatura do sistema é variada com uma velocidade de aquecimento constante. Acoplado ao equipamento está um detector de condutividade térmica que mede a variação da concentração do gás redutor na corrente. Por meio da integração das curvas geradas, consumo de gás redutor por temperatura, chega-se a um valor de área que pode ser transformado em número de mols de H₂ consumido para a redução dos óxidos metálicos. Para a análise introduziu-se a amostra em um reator tubular de quartzo, o qual foi colocado em um forno com módulos de programação de rampas e de aquecimento e de controle de temperatura. As análises foram realizadas em um equipamento Multipropósito

utilizando 80mg de catalisador mássico e 350mg para os catalisadores suportados, com temperatura variando desde 25° até 1000 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de 30 mLmin⁻¹ da mistura padrão 1,96% H_2 /Ar.

4.3.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS - XANES)

Na Espectroscopia de Absorção de Raios X (X-Ray Absorption Spectroscopy XAS), um feixe monocromático de radiação X (com energia igual à energia característica de absorção do elemento em análise) incide sobre a amostra. O espectro de absorção é então obtido e sua análise fornece informações a respeito do estado de oxidação de elementos componentes da amostra, bem como da estrutura atômica em torno do elemento em análise. Estas informações são muito importantes no estudo de catalisadores, em que o conhecimento da estrutura do sítio ativo ao nível atômico é essencial ao entendimento da atividade catalítica destes materiais.

A absorção de raios X se dá quando parte da energia dos fótons incidentes é absorvida, com a correspondente excitação energética de elétrons da amostra. As energias necessárias para a excitação dos elétrons localizados em níveis mais internos são peculiares ao elemento químico sendo, portanto possível o estudo de átomos de um determinado elemento componente de uma amostra composta por uma complexa mistura de diferentes elementos químicos.

Em uma condição imaginária na qual houvesse apenas um átomo absorvendo radiação X, na ausência de átomos vizinhos, o gráfico da absorbância em função da

energia da radiação incidente apresentaria um salto (borda), seguida por uma queda suave.

A queda suave no valor de $\mu(E)$ é coerente com o fato de que a probabilidade de perda de energia por colisão e espalhamento da radiação incidente entre os átomos da amostra diminui com a diminuição do comprimento de onda da radiação.

A borda é correspondente à excitação de elétrons de camadas internas até níveis mais externos no átomo. Mas, como na realidade, o átomo absorvedor está cercado por outros átomos, em energias mais elevadas que a da borda, os elétrons ejetados do átomo absorvedor interagem com os átomos distribuídos nas diferentes esferas de coordenação vicinais e o espectro de absorção de raios X assumirá uma forma genérica como ilustrada na Figura 4.

De acordo com a região do espectro de absorbância, diferentes tipos de informação podem ser obtidos. Na região de energia imediatamente acima da borda de absorção (energias até 50 eV da borda), elétrons do átomo absorvedor são promovidos até orbitais desocupadas em níveis energéticos mais elevados, ou no caso de um sólido, até o nível de Fermi. Como estes níveis correspondem à camada de valência do elemento em estudo, nesta região do espectro são obtidas informações sobre o estado de oxidação do átomo absorvedor (Bart, 1986). Variações nas absorptividades nesta região do espectro em relação ao padrão significam que o átomo absorvedor apresenta estado de oxidação diferente do observado nos átomos da amostra-padrão. A análise desta região do espectro próxima à borda de absorção é denominada XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy).

O espectro de absorção é dividido em três regiões, como pode ser observado pela Figura 4. A primeira região abaixo da borda de absorção é chamada de pré-

borda. Em alguns metais de transição, nesta região podem ocorrer transições proibidas ($1s \rightarrow 3d$). Na segunda região, o espectro é chamado de XANES que se caracteriza por um salto no espectro de absorção. Isso acontece quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis mais internos do átomo (níveis K ou L). Esse salto é chamado de borda de absorção (no caso particular, é a transição $1s \rightarrow 4p$). A região XANES está localizada entre o final da pré-borda até aproximadamente 50 eV além da borda de absorção. Já a terceira corresponde à região EXAFS que são oscilações variando de aproximadamente 50 eV após a borda até 800 eV (ou mais). Essas oscilações nos fornecem informações estruturais do material, destacando-se a distância e o número de átomos vizinhos em torno do átomo absorvedor, e a desordem local.

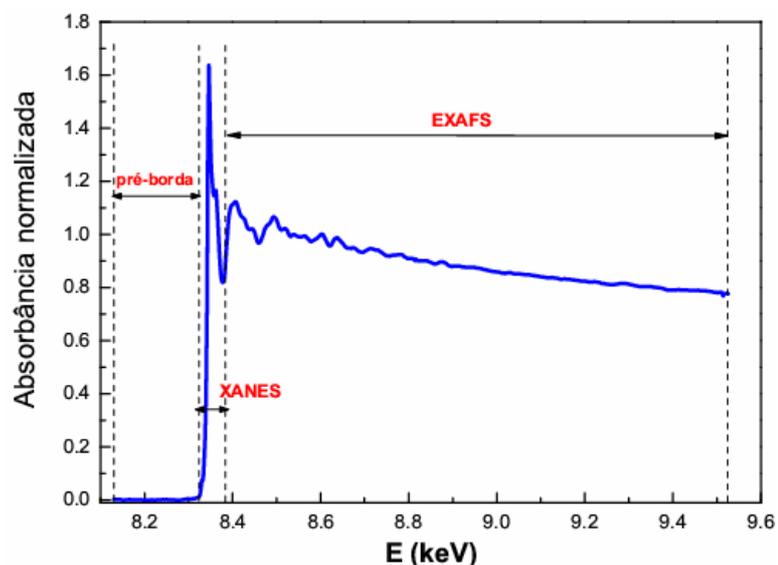


Figura 4: Exemplo de um espectro de absorção de raios-X na borda K do Ni. Pré-borda: região 1, espectro XANES: região 2 e oscilações EXAFS: região 3.

Normalmente, variações na estrutura ou estado de oxidação do elemento em estudo são analisadas por XANES através da comparação de espectros de absorção na região do XANES da amostra com espectros obtidos de padrões.

Assim, a espectroscopia de absorção de raios X apresenta seletividade atômica, visto que a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada elemento químico, permitindo assim o estudo do ambiente químico ao redor do átomo de interesse do material investigado.

A borda de absorção refere-se à emissão fotoelétrica de um elétron contido em um nível de energia interno do átomo absorvedor, resultante da transferência de energia do fóton de raios X absorvido para o elétron. As informações estruturais e eletrônicas contidas nos espectros de absorção de raios X podem ser encontradas na região XANES (que se estende até ~50 eV acima da borda de absorção), como informações estereo-químicas, podendo-se avaliar o estado de oxidação, e na região EXAFS (compreende a faixa de energia de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção), como distâncias atômicas precisas e número de coordenação do átomo absorvedor (Souza et al., 2006; Riberito et al., 2003).

Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de absorção de Raios X – DXAS-06 no modo de transmissão utilizando um monocromador de Si(111).

O preparo das amostras para a obtenção dos espectros consistiu na prensagem de uma mistura contendo 150 mg de amostra e 40 mg de nitreto de boro formando uma pastilha de 2,5 cm². Para os experimentos nas bordas de absorção do Ni e Co, o monocromador foi calibrado utilizando-se folhas metálicas dos respectivos elementos.

O sistema de aquisição de dados para o XAS foi composto por três detectores de ionização (incidência I_0 , transmitido I_t , referência I_r). O canal de referência foi empregado primeiramente para a calibração interna da posição da borda usando uma folha do metal puro. Nitrogênio foi usado nas câmaras I_0 , I_t e I_r . A análise dos dados de XAS foi feita utilizando o pacote WinXAS (Ressler et al., 1997).

4.3.7 – Avaliação Catalítica

Os ensaios de avaliação da atividade catalítica foram realizados em microreator tubular de leito fixo construído em quartzo, contendo lã de quartzo e quartzo moído sobre o qual foram depositados 60 mg do catalisador mássico a ser analisado e, para os catalisadores suportados foram depositados 180 mg. Primeiramente foi feita redução dos catalisadores “in situ” à 750 °C por 60 min para os catalisadores mássicos, e a 800 °C por 60 min para os catalisadores suportados, ambos utilizando um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ e taxa de aquecimento de 10°C.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 fluxo de 30 mL.min⁻¹ de N₂ durante 10 min e em seguida iniciava-se o ensaio catalítico.

Para a RVE, as temperaturas de reação estudadas foram 600 °C. Utilizou-se uma vazão constante de 2,5 mL.h⁻¹ da mistura água/etanol nas razões molares 3:1, 1:1, e somente etanol. A análise dos reagentes e produtos foi realizada por cromatógrafo a gás, com a coleta de amostras em linha através de válvula pneumática de injeção e com estação de trabalho para armazenar e processar os

cromatogramas. A linha de reação utilizada para os testes catalíticos é apresentada no Anexo.

4.3.7.1 - Cálculo da conversão, seletividade e rendimentos

A conversão do etanol foi calculada a partir da Equação 4:

$$X_{\text{Etanol}} = [(n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}) / n_{\text{total}}] \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

onde: n_{total} = número de mol de etanol alimentado

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

Para os produtos gasosos foram feitas curvas analíticas utilizando padrões de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno. A seletividade para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mols de produto formado e os mols de etanol convertido (Equação 5).

$$S_i (\text{seletividade}) = (\text{mol produzido } i / \text{mol etanol convertido}) \quad (\text{Equação 5})$$

A determinação do número de mols de cada produto líquido formado foi através da técnica de cromatografia gasosa. Utilizando-se padrões externos foram preparadas várias soluções de concentrações conhecidas para obter as curvas analíticas para cada um dos produtos do efluente líquido, dentre eles, o etanol, éter etílico, acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético. Com base na curva

analítica, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L⁻¹. Multiplicando esta concentração pelo volume de líquido condensado e dividindo pelo tempo de reação determinou-se o número de mols de cada produto líquido na unidade de tempo. O cálculo de rendimento em produtos líquidos (mol de produto por mol de etanol alimentado) está apresentado na Equação 6.

$$\text{Rendimento}_i = \left(\text{mol}_{\text{produto líquido } i} / \text{mol}_{\text{etanol alimentado}} \right) \text{ (Equação 6)}$$

CAPÍTULO V

5 - Resultados e Discussões

5.1 - Preparação dos catalisadores

Durante a lavagem dos precipitados com água destilada ($1\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$), a água de lavagem das amostras LaNiO_3 , LaCoO_3 e LNC-S foi continuamente analisada, pela técnica de absorção atômica, a fim de garantir que a concentração de íons sódio fosse a menor possível. Os resultados das análises de acordo com o tempo de lavagem estão apresentados na Tabela 3. Verificou-se que após 4 h de lavagem, a concentração de sódio na água de lavagem estava próxima à contida na água destilada (branco). Sendo assim, para os demais catalisadores, adotou-se 4 h de lavagem.

Tabela 3: Concentração de sódio na água de lavagem

Tempo de Lavagem	Concentração de sódio (ppm)		
	LaNiO_3	LaCoO_3	LNC-S
1h	1,21	1,48	3,61
2 h	0,35	0,44	1,75
3 h	0,25	0,22	0,55
4 h	0,22	0,21	0,24
5 h	0,22	0,23	0,25
Branco (água destilada)	0,22	0,24	0,22

Após a lavagem, os precipitados foram secos a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h e observou-se a formação de aglomerados, que foram quebrados manualmente até a formação de pó para então serem calcinados.

5.2 Fisissorção de Nitrogênio – B.E.T.

Através da técnica de fisissorção de nitrogênio, pelo método de B.E.T., foram determinadas as áreas superficiais específicas dos catalisadores.

A Tabela 4 apresenta os resultados da área superficial dos catalisadores preparados neste trabalho, pelo método da co-precipitação, e os resultados de áreas superficiais obtidos por outros autores, utilizando-se diferentes métodos.

Tabela 4: Área Superficial Específica dos catalisadores

Catalisador	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	
	Co-precipitado	Outros métodos
LaNiO ₃	2,3	1,4(a)
LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	2,5	-
LaNi _{0,50} Co _{0,50} O ₃	3,6	-
LaNi _{0,25} Co _{0,75} O ₃	6,5	6,0 (b)
LaCoO ₃	7,8	7,8 (c); 2,7 (d); 5,1(e)
suporte A: Al ₂ O ₃	152,3	-
suporte S: SiO ₂	176,1	-
suporte Z: ZrO ₂	13,2	-
LN-A	144,7	-
LNC-A	141,5	-
LC-A	146,7	65 (f)
LN-S	145,8	81 (g)
LNC-S	154,8	-
LC-S	166,9	204 (i)
LN-Z	12,3	-
LNC-Z	12,1	-
LC-Z	14,3	70 (h)

(a) Citrato/800°C, Garcia J.S. (2003); (b) Sol-gel/750°C, LaNi_{0,4}Co_{0,6}O₃ Valderrama et al. (2010); (c) citrato/600°C, Huang et al. (2005); (d) citrato/800°C, Merino et al. (2005); (e) co-precipitação/800°C, Xiulan et al. (2000); (f) Impregnação/800°C, Ladavos et al. (1993); (g) Sol-gel/700°C, Rivas et al. (2010); (h) Citrato/800°C, Colonna et al. (2002). (i) Citrato/ 700°C Nan et al. (2005)

As áreas superficiais obtidas a partir do método da co-precipitação foram maiores do que através dos outros métodos, demonstrando assim sua eficácia. De

acordo com os autores Liu et al. (2002) e Xiulan et al. (2000), um fator importante que pode ter contribuído para a maior área superficial é a utilização do sódio presente no carbonato e no hidróxido, soluções necessárias para a precipitação dos metais. Durante a preparação dos catalisadores através do método da co-precipitação, após a adição das soluções de hidróxido de sódio e carbonato de sódio na solução contendo os metais desejados, ocorre a precipitação, e no interior do precipitado os carbonatos e hidróxidos ficarão agregados. Após a lavagem, com água destilada, todo o sódio é removido e, em seguida, os sólidos são secos, aumentando a porosidade no interior do precipitado.

Outro fator importante é o tempo e a temperatura de calcinação. Alguns autores como Lee et al. (2001) e Dai et al. (2004), utilizaram 10 a 12 h de calcinação à 900 °C, porém, de acordo com Mizuno et al. (1989) e Liu et al. (2002), sob condições mais brandas, como o nosso caso, 800 °C por 4 h, foi possível obter óxidos do tipo perovskita.

Huang et al. (2005), prepararam catalisadores de LaCoO_3 pelo método citrato, usando temperatura de calcinação de 600 °C e obtendo área superficial específica de $7,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Essa mesma área foi obtida em nosso trabalho, porém a temperatura de calcinação aqui utilizada foi de 800 °C. De acordo com Merino et al. (2005), os catalisadores LaCoO_3 ou catalisadores do tipo perovskita em geral, quando submetidos a tratamento térmico acima de 700°C, sofrem uma diminuição significativa das áreas superficiais. As temperaturas de calcinação adotadas por Merino et al., a fim de observar essas diferenças das áreas, foram 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, obtendo-se 7,9; 7,3; 2,7 e 2,0 m^2/g de áreas superficiais, respectivamente.

Para os óxidos do tipo perovskita suportados em Al_2O_3 e SiO_2 , os catalisadores apresentaram um aumento significativo nas áreas superficiais devido a própria característica do suporte. A mesma tendência de diminuir a área superficial do catalisador mássico quando ocorreu a substituição parcial do níquel pelo cobalto, foi observada para os catalisadores suportados.

O catalisadores suportados em ZrO_2 (LC-Z, LNC-Z e LN-Z) apresentaram uma baixa área devido a baixa área do suporte.

5.3 Análise Química

Os valores nominais e os resultados da análise química quantitativa de lantânio, níquel e cobalto, obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido, são apresentados na Tabela 5. Os valores expressos em concentração (ppm) mostram que a quantidade real dos metais contida nos catalisadores está próxima aos valores nominais.

Para os todos os catalisadores suportados observaram-se diferenças significativas nos resultados da concentração teórica, quando comparada com a concentração real. Porém, nota-se que o valor da razão entre a concentração dos metais (La:Ni:Co) é similar tanto para os valores nominais, quanto para os reais.

A formação de mistura de óxidos, tais como La_2O_3 , NiO e CoO, foi descartada devido aos resultados da análise química obedecerem a proporção relativa dos metais na estrutura perovskita.

Tabela 5: Análises de espectrometria de emissão atômica

Catalisador / Elemento		Concentração teórica (ppm)	Concentração real(ppm)
LaNiO ₃	La	11,3	11,7
	Ni	4,8	4,5
LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	La	11,3	10,9
	Ni	3,6	3,7
	Co	1,2	1,3
LaNi _{0,50} Co _{0,50} O ₃	La	11,3	10,2
	Ni	2,4	2,2
	Co	2,4	2,5
LaNi _{0,25} Co _{0,75} O ₃	La	11,3	12,1
	Ni	1,2	0,9
	Co	3,6	3,5
LaCoO ₃	La	11,3	12,0
	Co	4,8	5,4
LN-S	La	5,8	2,7
	Ni	2,4	1,2
	Si	42,8	57,3
LNC-S	La	5,7	8,7
	Ni	1,2	1,8
	Co	1,2	1,7
	Si	42,0	31,1
LC-S	La	5,8	8,7
	Co	2,5	3,5
	Si	42,8	29,7
LN-Z	La	12,5	9,3
	Ni	5,3	4,2
	Zr	146,5	163,7
LNC-Z	La	10,6	14,8
	Ni	2,2	3,2
	Co	2,2	2,9
	Zr	124,5	95,1
LC-Z	La	12,4	5,2
	Co	5,3	1,9
	Zr	146,3	88,6
LN-A	La	10,4	15,8
	Ni	4,4	6,8
	Al	87,4	-
LNC-A	La	10,4	12,5
	Ni	2,2	2,8
	Co	2,2	2,5
	Al	87,4	-
LC-A	La	10,4	8,4
	Co	4,39	3,5
	Al	87,4	-

Para os catalisadores suportados em Al₂O₃, mesmo com a dificuldade encontrada na abertura da amostra, foi possível verificar a mesma proporção relativa

dos metais da perovskita. A formação da fase perovskita, posteriormente, foi comprovada pelos resultados de DRX, que serão discutidos a seguir.

A diferença entre os valores nominais e reais, para os catalisadores suportados, pode ser atribuída ao óxido do tipo perovskita não estar distribuído homogeneamente sobre o suporte.

5.4 Difração de raios X

5.4.1 – Catalisadores mássicos

O difratograma para o catalisador LaNiO_3 está apresentado na Figura 5 e os picos de maior intensidade encontram-se em $2\theta = 32,8^\circ$; $47,4^\circ$; $58,8^\circ$; $23,3^\circ$; $40,8^\circ$; $41,3^\circ$; $67,4^\circ$ e $79,2^\circ$. Comparando-se o perfil do difratograma do LaNiO_3 (a) com o seu respectivo padrão (b) notam-se semelhanças tanto nos valores de 2θ , como nas suas intensidades, indicando assim a obtenção do produto desejado.

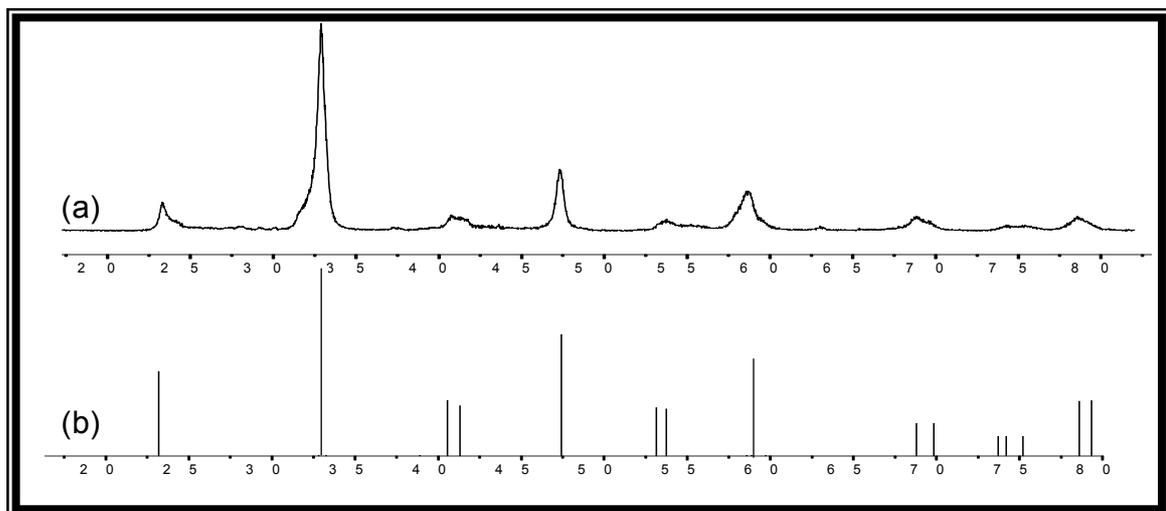


Figura 5: Difratograma do LaNiO_3 (a) e (b) Padrão PDF: 34-1181

O difratograma do catalisador LaCoO_3 pode ser visto na Figura 6 e, comparando-se com o padrão (b), identifica-se a estrutura da perovskita como única fase presente com simetria romboédrica. Este mesmo difratograma foi observado por Radovic et al. (2008), porém, eles utilizaram temperatura de redução de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Comparando-se o difratograma do catalisador obtido em nosso trabalho com o apresentado por Radovic et al., nota-se que não é necessário, para obtenção do óxido cristalino, um tempo e uma temperatura de calcinação maiores do que as aqui propostas.

Comparando o difratograma do LaNiO_3 com o do LaCoO_3 , Figuras 5 e 6, respectivamente, nota-se uma diferença em relação a cristalinidade das perovskitas, evidenciada pela maior intensidade dos picos de difração, e/ou picos mais estreitos, apresentada pelo óxido do tipo perovskita LaCoO_3 .

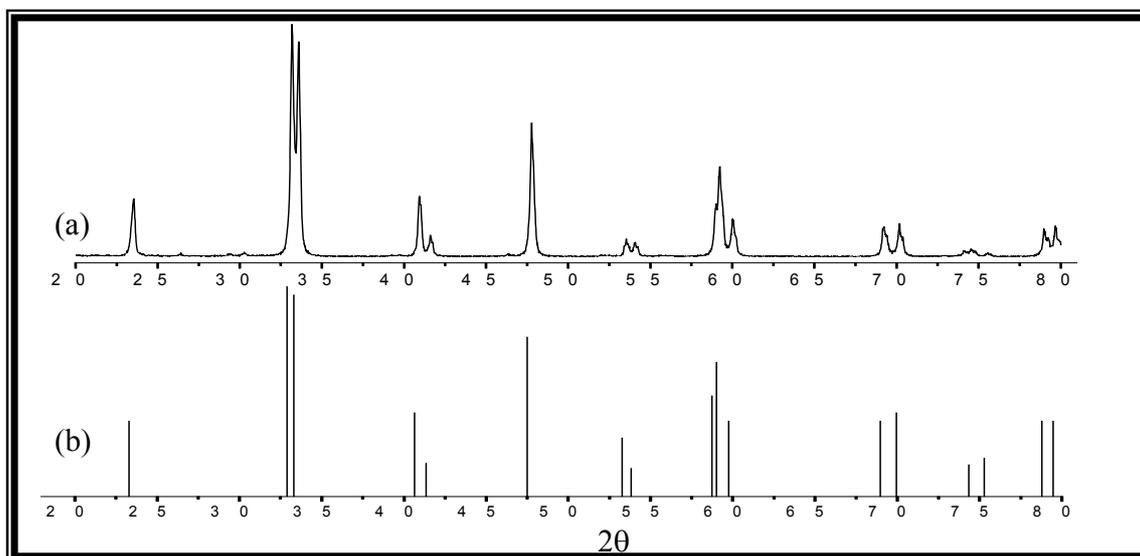


Figura 6: Difratograma do LaCoO_3 e respectivo padrão PDF:251060 (b)

Os difratogramas dos catalisadores parcialmente substituídos $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ estão mostrados na Figura 7, juntamente com a referência $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ (PDF: n° 320296), onde observa-se a

formação da fase óxido do tipo perovskita e para o catalisador $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ há presença de picos relativos ao La_2O_3 .

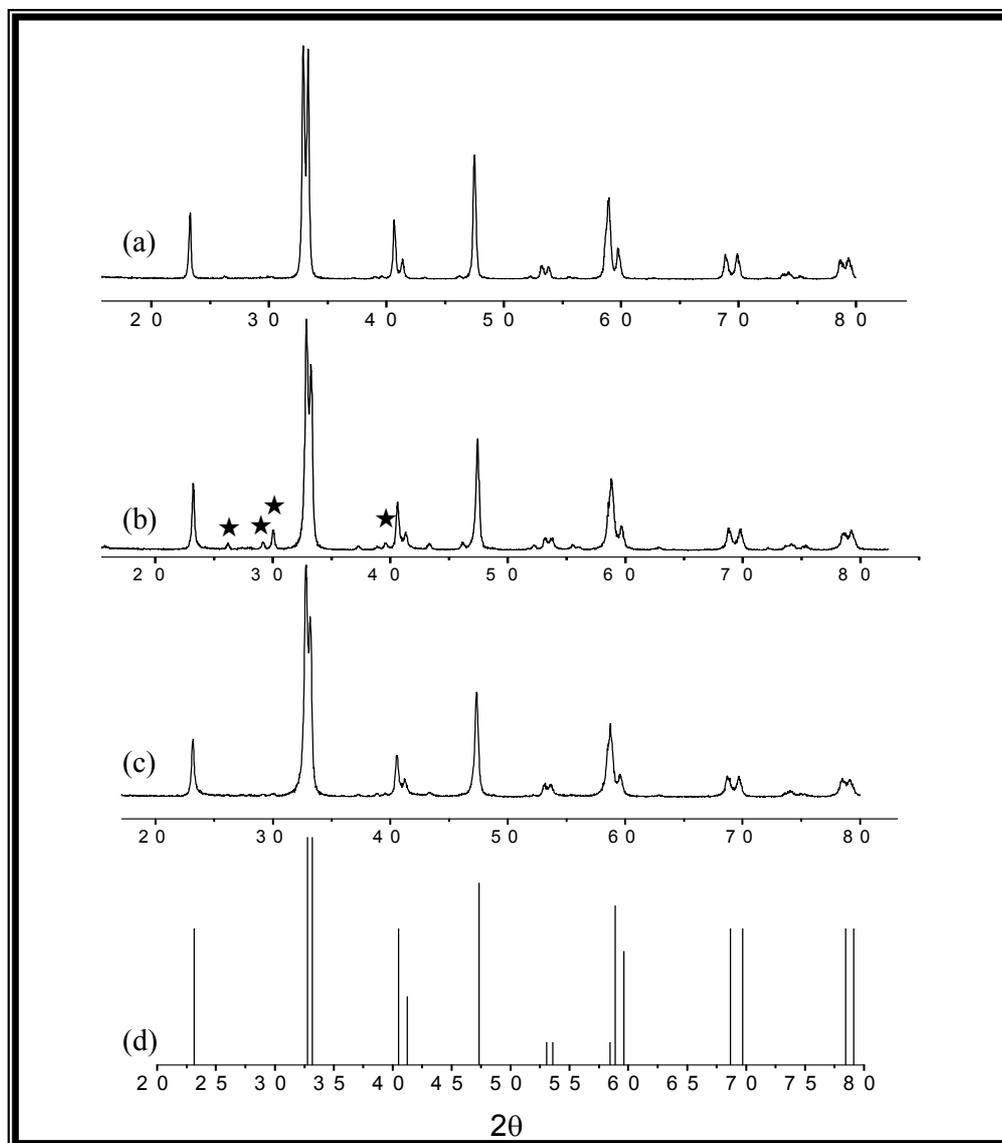


Figura 7: Difratoograma do: (a) $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ (b) $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (c) $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ e (d) Padrão $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ (PDF: 320296) (★) La_2O_3

Há uma semelhança entre os difratogramas dos catalisadores parcialmente substituídos com os não substituídos e, de acordo com os padrões, a diferença entre LaNiO_3 e LaCoO_3 é um pequeno deslocamento em 2θ dos picos (Figura 7). Como exemplo, os picos principais para o LaNiO_3 encontram-se em $2\theta = 32,81^\circ$; $33,26^\circ$ e

47,42° e, para o catalisador LaCoO_3 , esses mesmos picos deslocam-se para $2\theta = 32,91^\circ$; $33,30^\circ$ e $47,51^\circ$, respectivamente. A diferença nos difratogramas das amostras parcialmente substituídas com as não substituídas é apresentada na Figura 7.1. Verifica-se que ocorre um deslocamento em 2θ de acordo com o grau de substituição.

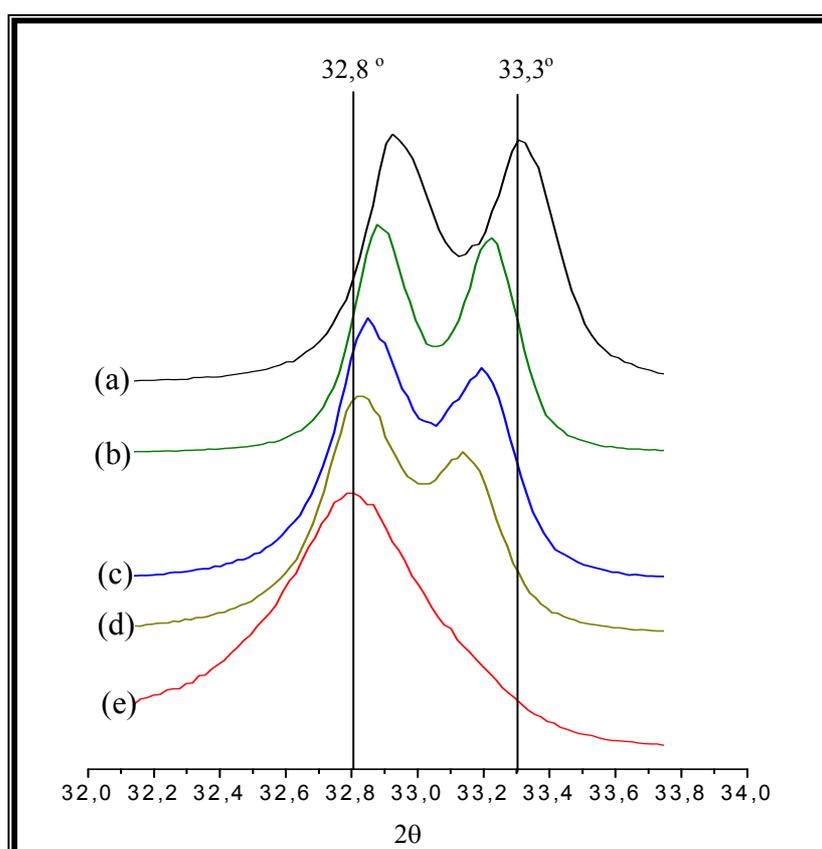


Figura 7.1: Difratograma do pico principal (a) LaCoO_3 (b) $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ (c) $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (d) $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ (e) LaNiO_3

5.4.2 – Catalisadores suportados

Na Figura 8 são apresentados os difratogramas dos catalisadores óxidos do tipo perovskita suportados em ZrO_2 . Verifica-se a presença da fase perovskita para todas as amostras (LC-Z, LNC-Z e LN-Z). Ainda nesta figura, observa-se que o difratograma da ZrO_2 pura apresenta duas fases cristalinas. Os picos de maior intensidade 2θ : $30,2^\circ$; $50,2^\circ$ e $60,0^\circ$ são característicos da fase tetragonal (PDF Card: 81-1544) e os picos em 2θ : $28,2^\circ$; $31,5^\circ$; e $50,1^\circ$ são característicos da fase monoclinica (PDF Card: 83-0937).

Para os difratogramas das amostras LC-Z e LN-Z, o principal pico referente às perovskitas $LaCoO_3$ e $LaNiO_3$, respectivamente, mostrou a mesma característica do pico principal dos difratogramas das perovskitas mássicas. Em relação ao deslocamento do ângulo 2θ , o pico principal do $LaNiO_3$, na amostra LN-Z, se encontra em 2θ : $32,92^\circ$, enquanto que os picos principais do $LaCoO_3$, nos catalisadores LNC-Z e LC-Z, encontram-se em 2θ : $33,01^\circ$ e $33,12^\circ$.

Os difratogramas dos óxidos do tipo perovskita suportados em SiO_2 são apresentados na Figura 9, juntamente com o difratograma do $LaNiO_3$, preparado neste trabalho, e o do suporte SiO_2 puro. Nesta figura, observa-se a presença da fase perovskita em todos os catalisadores, LC-S, LNC-S e LN-S, e para as amostras LC-S e LNC-S o pico relativo a fase perovskita é menos intenso, quando comparado ao apresentado pelo LN-S. Picos relativos ao silicato de lantânio também foram observados nos difratogramas, com maior intensidade para o LN-S. Possivelmente,

o cobalto pode estar contribuindo para estabilização do suporte SiO_2 , evitando assim a formação de silicatos de lantânio (Sangeetha et al. 2009).

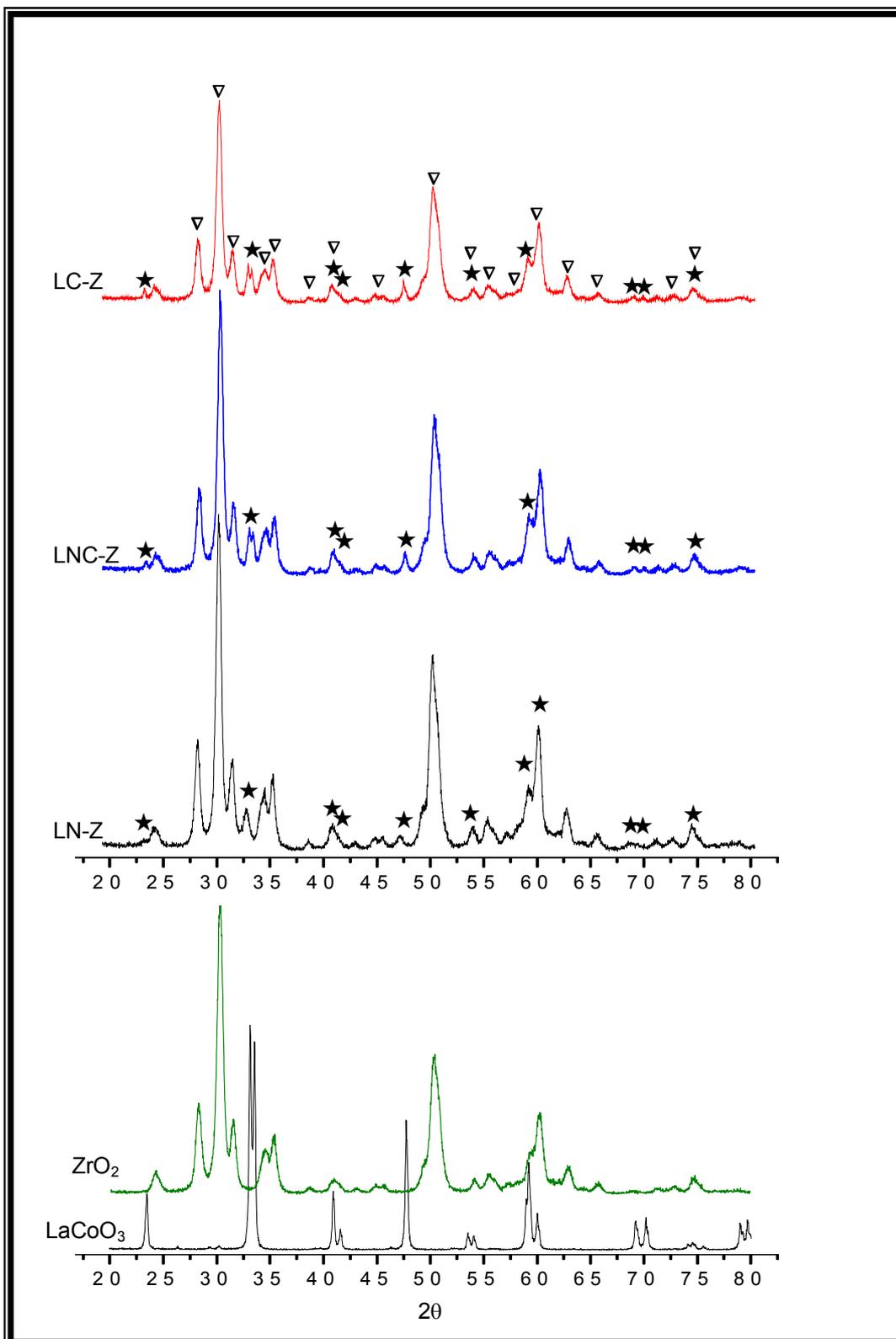


Figura 8: Difratoogramas dos catalisadores suportados em ZrO_2 .
 (★): Fase perovskita; (▽) Suporte.

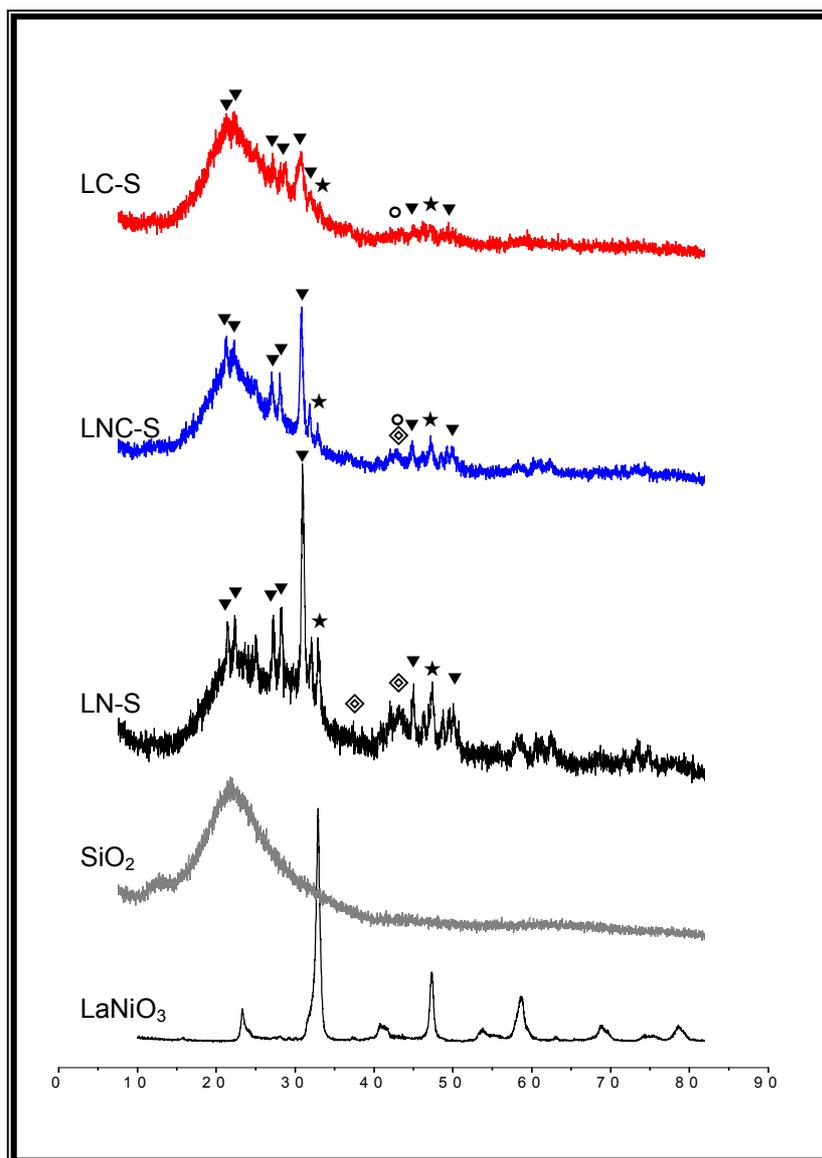


Figura 9: Difratoogramas dos catalisadores suportados em SiO_2 .

★ (Perovskita) ◆ (NiO) ○ (CoO) ▼ (La(SiO)O, PDF n.card: 75-1145)

Na Figura 10 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores suportados em Al_2O_3 , juntamente com o difratograma do LaNiO_3 e dos padrões de aluminato de níquel e aluminato de cobalto. Em todas as amostras observa-se a formação da fase perovskita e dos respectivos aluminatos, NiAl_2O_4 para o catalisador LN-A, CoAl_2O_4 para o catalisador LC-A e ambos os aluminatos de níquel e cobalto para o LNC-A. A atribuição dos picos foi dificultada devido a característica amorfa do suporte, juntamente com a baixa concentração da perovskita. A formação

do aluminato nos catalisadores foi comprovada comparando a intensidade dos picos referentes ao suporte e ao aluminato. Ambos os compostos possuem um intenso pico em $2\theta: 37^\circ$, porém o suporte Al_2O_3 , apresenta também, em $2\theta: 39^\circ$, outro pico com intensidade próxima ao anterior. A relação entre a intensidade destes dois picos para o suporte não foi mantida nos catalisadores suportados, sugerindo que o aumento da intensidade do pico em $2\theta: 37^\circ$ pode estar relacionado à formação de aluminato. De acordo com Bondioli et al. (1998), a formação do aluminato é favorecida devido a interação alumínio-níquel e a estabilidade da estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4).

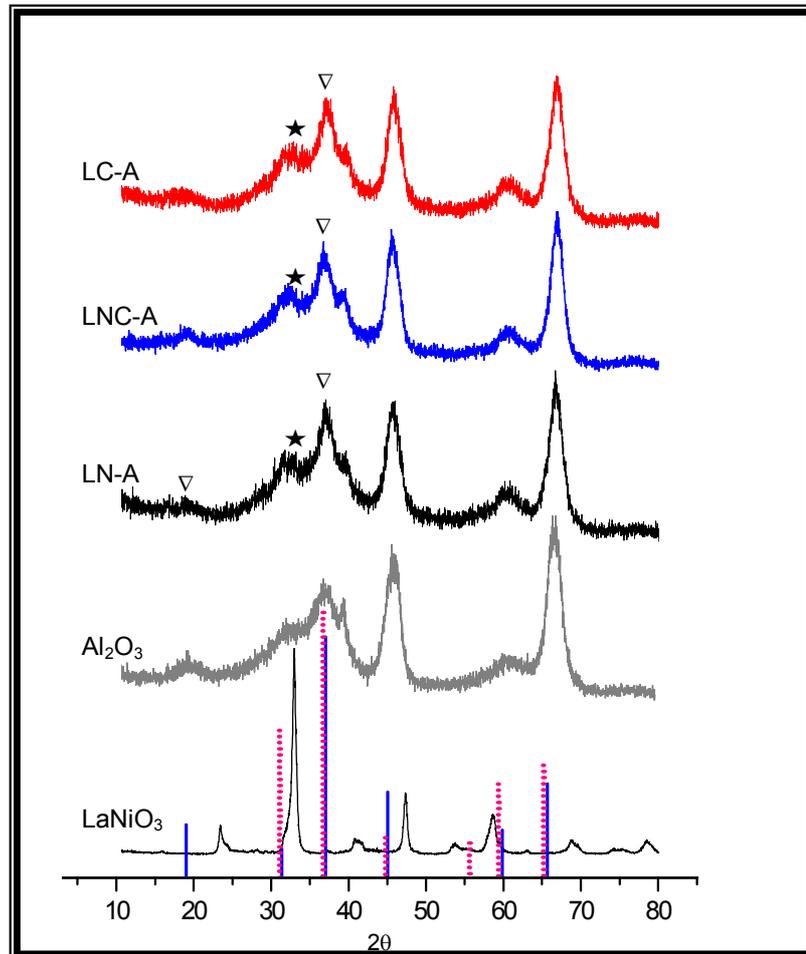


Figura 10: Difratogramas dos catalisadores suportados em Al_2O_3 .
 (★): Fase perovskita; (▽): Aluminato; (|): Aluminato de Níquel (NiAl_2O_4).
 (|): Aluminato de Cobalto (CoAl_2O_4)

5.5 - Redução a Temperatura Programada com H₂ (RTP-H₂)

5.5.1 – Catalisadores mássicos

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura (Dupeyrat et al., 2003; Rynkowski et al., 2004 e Peter et al., 2004) sugerem que as perovskitas apresentam duas etapas principais de redução. A primeira envolve a redução do íon B, formando uma estrutura com uma valência de carga menor que a estrutura inicial e, em seguida, a etapa para a formação de íon B na fase metálica. Porém, na literatura, não existe uma concordância atribuída às etapas intermediárias de redução das perovskitas. Estudos realizados por Nakamura et al. (1979), indicaram que as perovskitas possuem cinco etapas de redução. A primeira relaciona-se com a formação de óxidos referentes ao íon B, juntamente com a formação da estrutura de espinélio. Em seguida as reduções dos íons B e, finalmente, a formação de La₂O₃ e íon B metálico.

Para Lima et al. (2010) a estrutura da perovskita apresenta três picos de redução, sendo que o segundo pico, ou pico intermediário, é atribuído a presença de NiO, que se reduz a Ni⁰. A ausência do pico de NiO na análise de DRX foi justificada pelo tamanho do cristal, uma vez que cristais com tamanhos inferiores a 5 nm nem sempre são detectáveis nas análises de DRX. A presença de picos intermediários também foi reportada por Dupeyrat et al. (2003), indicando que a perovskita de LaNiO₃ apresenta três etapas de redução. A primeira, refere-se a redução da perovskita LaNiO₃ para a formação da estrutura La₄Ni₃O₁₀, onde o níquel apresenta estado de oxidação entre 3⁺ e 2⁺. Essa estrutura então, se reduz, com uma etapa

intermediária, relativa a formação de Ni^{2+} da perovskita La_2NiO_4 , que finalmente se reduz para Ni^0 representando a terceira e última etapa.

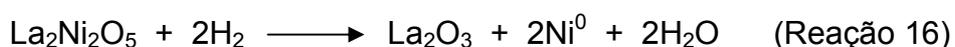
Os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores obtidos em nosso estudo, LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ e LaCoO_3 são mostrados nas Figuras 11 a 19. De acordo com Radovic et al. (2008), a redução de lantânio (3^+) não ocorre na faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C .

A área de cada pico, em unidades de área, foi convertida para mols de hidrogênio, utilizando óxido de cobre (CuO) como padrão (ANEXO B).

Alguns estudos sobre esta técnica demonstram que as condições impostas durante a preparação do catalisador, tais como tempo e temperatura de calcinação são fatores que afetam a temperatura de redução e também a intensidade dos picos, diferenciando assim os perfis de RTP.

5.5.1.2 - Catalisador LaNiO_3

Para o catalisador LaNiO_3 , cujo perfil está apresentado na Figura 11, verifica-se que ele apresenta três picos de redução. Pode-se sugerir o mecanismo de redução apresentado por Provendier et al. (1999), onde o primeiro pico, em 385°C , pode ser atribuído à redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} , resultando em $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (Reação 15) e este se reduz de Ni^{2+} para Ni^0 a 609°C (Reação 16).



De acordo com Dupeyrat *et al.*(2003), pequenos cristais de NiO agregados na estrutura da perovksita LaNiO₃ se reduzem durante a análise de RTP, surgindo um pico próximo a primeira etapa de redução do LaNiO₃ (Reação 17).

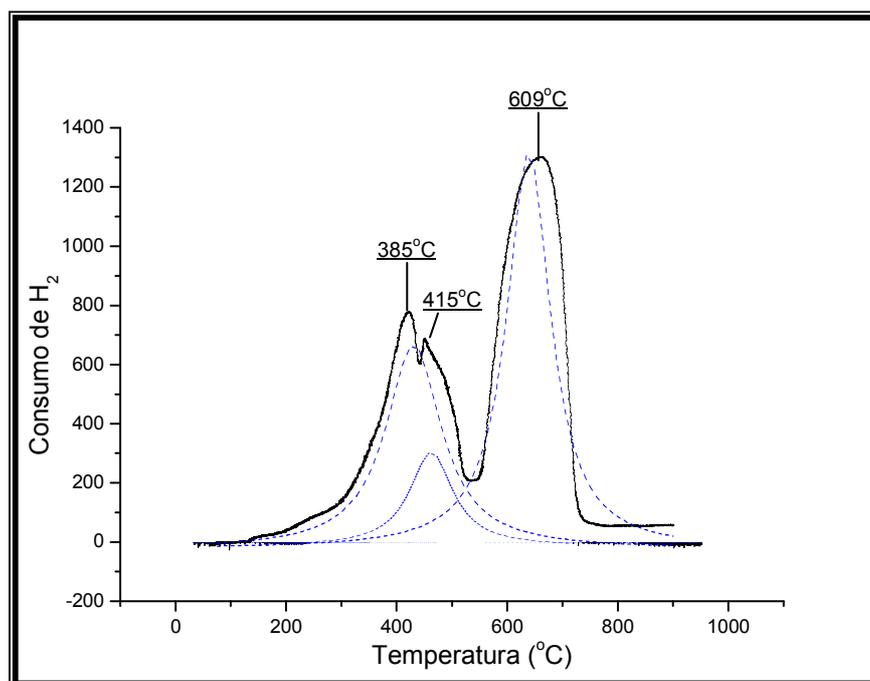
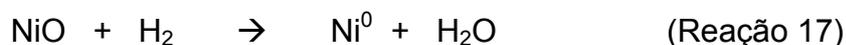
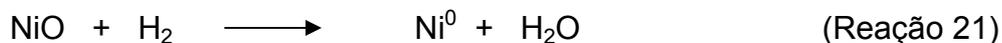
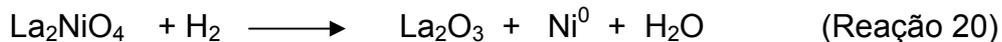
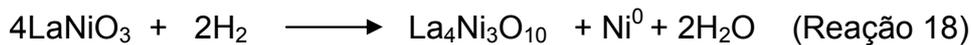


Figura 11: Perfil de RTP para o catalisador LaNiO₃

Assim, o pico em 415 °C poderia ser atribuído a redução do NiO. Porém, esta hipótese foi descartada devido a ausência de pico de NiO nas análises de DRX. Mesmo considerando o tamanho de partícula inferior a 5 nm, a possibilidade da presença de NiO, juntamente com a estrutura de LaNiO₃, foi descartada através dos cálculos realizados pelas áreas de redução, representativas do consumo de hidrogênio. Supondo que o pico em 415 °C fosse atribuído as espécies de NiO, a área do pico em 609 °C deveria ser o dobro da área do pico em 385 °C (descartando a área do NiO) e, de acordo com os valores obtidos, essa hipótese não foi comprovada. Considerando os valores das áreas calculadas, pode-se supor que

o segundo pico, referente ao NiO, é proveniente da etapa de redução do LaNiO₃. Essa hipótese é discutida a seguir.

Segundo o estudo de Dupeyrat et al. (2003), já comentado anteriormente, a perovskita de LaNiO₃ apresenta três etapas de redução, onde a primeira se refere a redução do LaNiO₃ com a formação da estrutura La₄Ni₃O₁₀ e o níquel apresentando estado de oxidação entre 3⁺ e 2⁺. Porém, através da reação (Reação 18), nesta etapa de redução há formação da espécie metálica e, de acordo com os estudos realizados por Radavic et al. (2008), somente nas temperaturas próximas a 600 °C haverá a formação de íon B na fase metálica. Em temperaturas inferiores a 425 °C não há presença da espécie metálica, mas há a formação do óxido do íon B. Desta forma, a estrutura La₄Ni₃O₁₀ pode ser um composto intermediário para a formação (durante a redução) da espécie La₂NiO₄, com o níquel no estado de valência 2⁺ (Reação 22 e 23). A partir da espécie La₂NiO₄ ocorre a redução do Ni²⁺ para a fase metálica (Reação 19 à 21).



Intermediário: (La₄Ni₃O₁₀)



A fim de melhorar a compreensão das etapas de redução das perovskitas foram realizados ensaios de difração de raios X para as amostras reduzidas em

duas temperaturas, 400 °C e 650 °C, Figuras 12 e 13, respectivamente. Através do resultado de DRX da amostra LaNiO_3 , reduzida a 400 °C, pode-se verificar a presença da fase NiO , juntamente com as fases $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, La_2NiO_4 , e $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

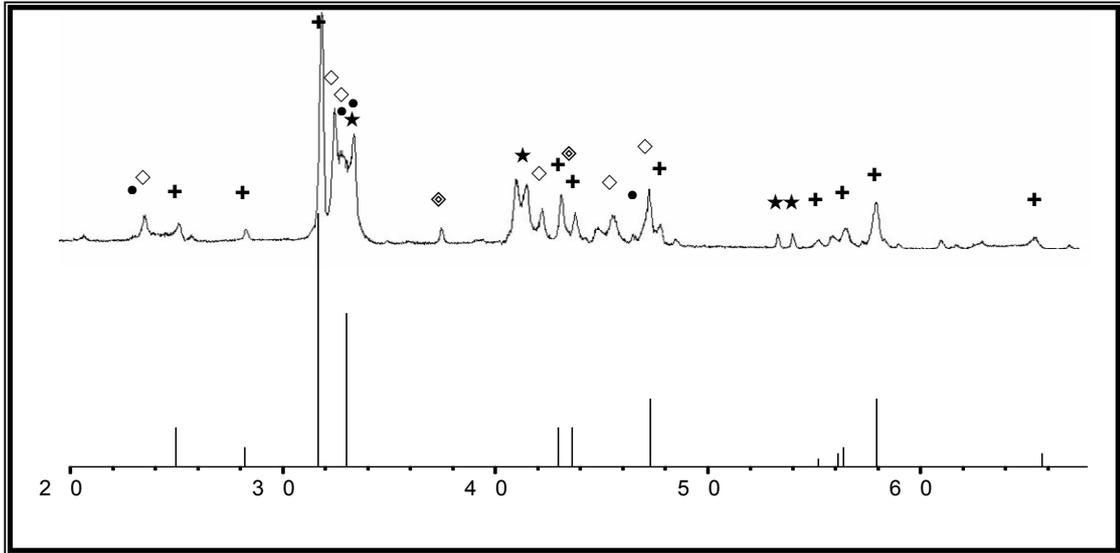


Figura 12: DRX do catalisador LaNiO_3 reduzido por H_2 a 400°C comparado com o DRX padrão La_2NiO_4 PFD 340984
 \diamond NiO $+$ La_2NiO_4 \diamond $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ \star LaNiO_3 \bullet $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$

A formação do La_2O_3 e do níquel metálico, na temperatura de 650 °C, foi comprovada pelo DRX da amostra de LaNiO_3 . De acordo com os padrões, foram encontrados apenas picos referentes a essas duas espécies.

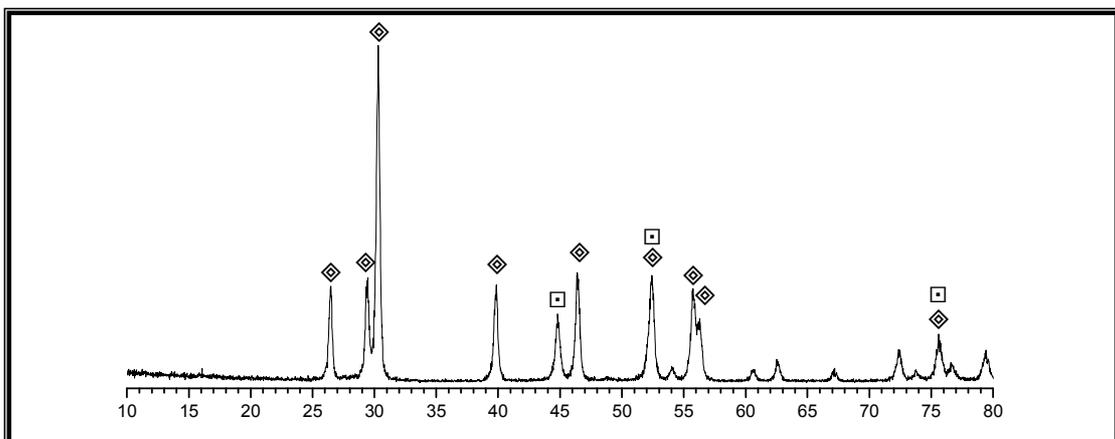
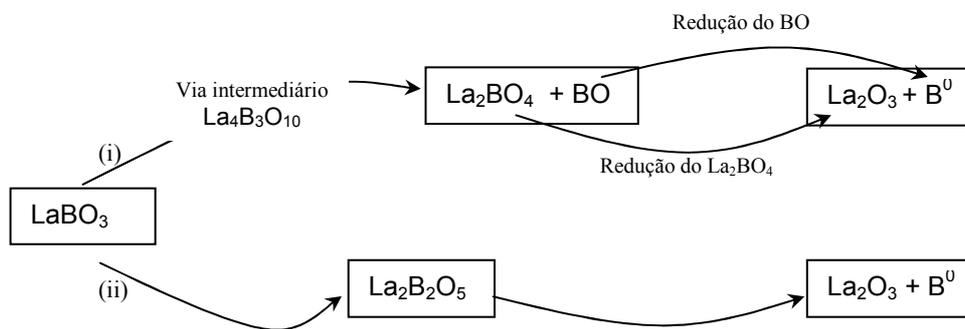


Figura 13: (a) DRX do catalisador LaNiO_3 reduzido por H_2 a 650°C/1h
 \diamond La_2O_3 (pdf 831344t) \square Ni -cubico (pdf 031051)

De acordo com Rynkowski et al. (2004), o perfil de RTP para o catalisador La_2NiO_4 apresenta apenas um único pico próximo a $650\text{ }^\circ\text{C}$, indicando a redução da espécie de Ni^{2+} para Ni^0 . Essa redução pode ser atribuída ao pico de temperatura na região de $650\text{ }^\circ\text{C}$, conforme Figura 11, para o catalisador LaNiO_3 .

Em resumo, a redução da perovskita LaNiO_3 pode ocorrer de duas formas: redução com formação de NiO (Dupeyrat et al., 2003) e redução sem formação de NiO (Provendier et al., 1999).



De acordo com a Reação 19, que é a soma das Reações 22 e 23 (intermediárias), a formação do La_2NiO_4 é acompanhada pela formação de NiO , em seguida as espécies La_2NiO_4 (Reação 20) e NiO (Reação 21) são reduzidas para Ni^0 . Os produtos dessas reações foram comprovados pelo DRX.

Com isso, na Figura 11, o primeiro pico de redução, em $385\text{ }^\circ\text{C}$, refere-se a redução da perovskita LaNiO_3 (Reação 19) e o segundo pico de redução ($415\text{ }^\circ\text{C}$), refere-se a redução do NiO (Reação 21), formado pela primeira etapa de redução. A terceiro pico, em $609\text{ }^\circ\text{C}$, refere-se a redução do La_2NiO_4 (Reação 20), resultando na formação de La_2O_3 e da espécie metálica Ni^0 .

As áreas dos picos, que representam o consumo de hidrogênio, obtidas pelo RTP, estão mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaNiO₃

Temperatura de redução	Redução	Área, consumo de H ₂ (u.a.)
385°C	LaNiO ₃ → La ₂ NiO ₄ + NiO LaNiO ₃ → La ₂ Ni ₂ O ₅	7025,4
415°C	NiO → Ni ⁰	1398,2
609°C	La ₂ NiO ₄ → La ₂ O ₃ + Ni ⁰ La ₂ Ni ₂ O ₅ → La ₂ O ₃ + Ni ⁰	12841,2

Analisando-se o consumo de hidrogênio nas etapas de redução, nota-se que a quantidade em unidades de área do pico em 385 °C (7025,4 u.a.) não é a metade da área do pico em 609 °C (12841,2 u.a.). Essa diferença comprova que a redução da perovskita de LaNiO₃ não pode ser atribuída somente as Reações 15 e 16, como sugerido por muitos autores, tais como Lima, *et al.* (2006), Garcia de La Cruz *et al.* (2001) e Merino *et al.* (2005). Pode-se sugerir que o mecanismo de redução ocorra via Reações 19 à 23, visto que o consumo de hidrogênio (soma das áreas) referente à redução de Ni²⁺ para Ni⁰, representada pelos picos em temperaturas de 415 °C e 609 °C, é praticamente o dobro do consumo (área) referente a redução do Ni³⁺ para Ni²⁺, representado pelo pico a 385 °C. Outras reações que podem também participar do mecanismo de redução são as representadas pelas Reações 15 e 16. O consumo total de hidrogênio obtido pela área total dos picos do RTP indicou uma redução de 99% do níquel contido na amostra.

5.5.1.3 – Catalisador LaCoO_3

A Figura 14 mostra o perfil de RTP obtido para o catalisador LaCoO_3 . Nesta figura pode-se observar a presença de duas regiões de redução, com quatro picos de temperatura, que serão discutidos a seguir.

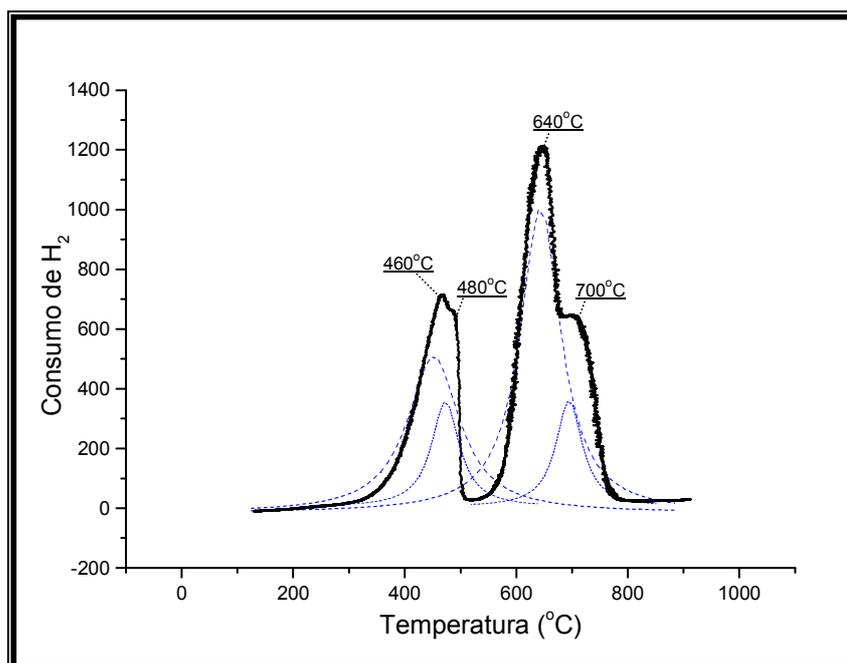
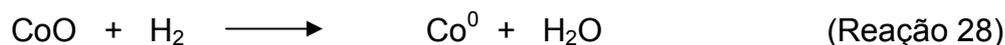
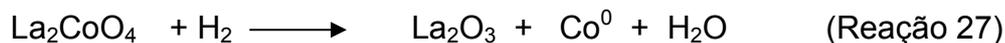
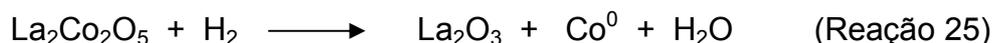
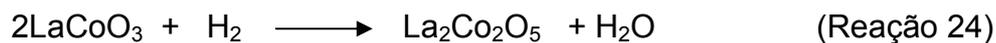


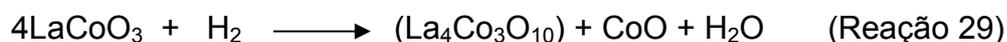
Figura 14: Perfil de RTP para o catalisador LaCoO_3 .

O mecanismo de redução já apresentado para o LaNiO_3 pode também ser adotado para a redução do LaCoO_3 e está representado pelas Reações 24 à 30.

O pico de redução próximo a 460°C é atribuído a redução da perovskita LaCoO_3 para a formação das espécies de $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e $\text{La}_2\text{CoO}_4 + \text{CoO}$ (Reações 24 e 26), e o CoO formado é, então, reduzido a Co^0 em 480°C . As outras espécies ($\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e La_2CoO_4) formadas pela primeira etapa de redução do La_2CoO_4 são reduzidas na faixa de 640°C a 700°C .



Intermediário: $(\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10})$



De acordo com Huang et al. (2005), a perovskita de LaCoO_3 possui dois picos principais de redução, o primeiro pico próximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$, referente a redução do Co^{3+} para Co^{2+} , e o segundo pico a $600\text{ }^\circ\text{C}$, referente a redução do Co^{2+} para Co^0 (Reações 24 e 25). O autor atribuiu a presença de outros pequenos picos aos defeitos de oxigênio contidos no bulk. Em comparação a outros perfis de redução das perovskitas de LaCoO_3 e LaNiO_3 , obtidos por diferentes autores como Merino et al. (2005) e Gallego et al. (2006), respectivamente, eles encontraram uma semelhança, isto é, tanto o cobalto, como o níquel das perovskitas reduzem em temperaturas próximas, porém, Roger et al. (2005) verificaram que a perovskita de LaCoO_3 apresenta reduções em 445°C e 700°C , sendo que juntamente com o pico em 700°C , há uma outra etapa de redução.

Como para a amostra contendo níquel, o óxido do tipo perovskita de cobalto foi reduzido nas temperaturas de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $750\text{ }^\circ\text{C}$ e, nestas temperaturas, foram obtidos os difratogramas de raios X (Figuras 15 e 16).

Através da Figura 15, que representa o DRX para o LaCoO_3 reduzido por H_2 a 400°C , observa-se a presença de picos de CoO , juntamente com os picos de $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, LaCoO_3 , e $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$. Essas quatro espécies formadas, foram associadas com os picos de RTP do LaCoO_3 .

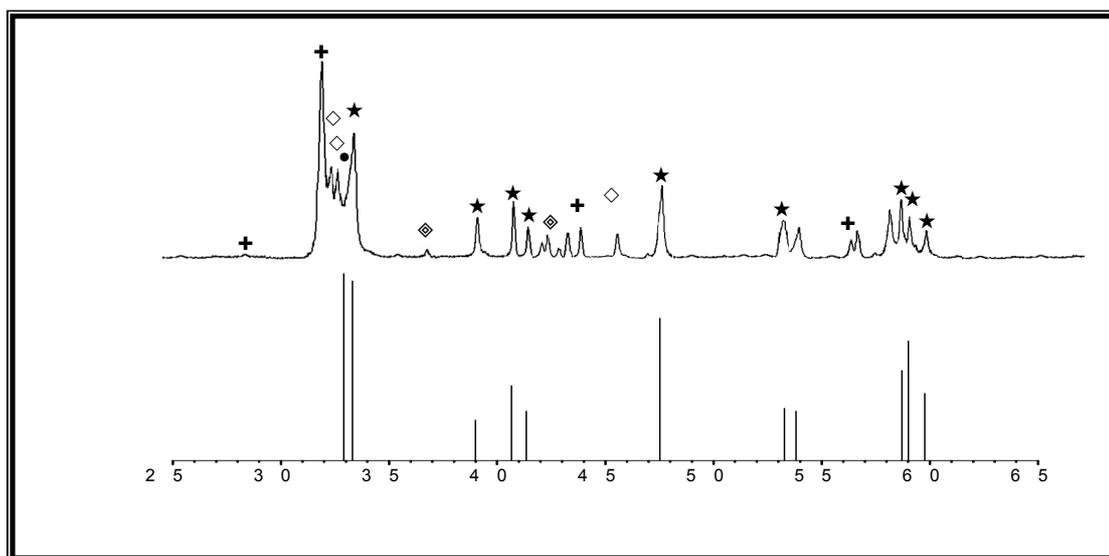


Figura 15: (a) DRX do catalisador LaCoO_3 reduzido por H_2 a 400°C comparado com o DRX padrão LaCoO_3

★ LaCoO_3 ◆ CoO + La_2CoO_4 ◇ $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ ● $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$

No difratograma de raios X do catalisador LaCoO_3 (Figura 5) não foram encontrados picos referentes ao CoO , porém, após a redução desse catalisador a 400°C , foram encontrados picos referentes a essa espécie óxida, sugerindo assim, que a redução do LaCoO_3 , leva à formação desta espécie.

O difratograma do catalisador LaCoO_3 reduzido a $750^\circ\text{C}/1\text{h}$ está apresentado na Figura 16. Observa-se que após a redução há presença de picos relativos ao CoO , porém quando a redução foi realizada utilizando o gás hidrogênio concentrado, não foi observado o pico relativo a esta fase de óxido. A Figura 16 também

apresenta os perfis de LaNiO_3 reduzido na mesma condição que o LaCoO_3 e o difratograma do LaCoO_3 reduzido por H_2 concentrado, para fins de comparação.

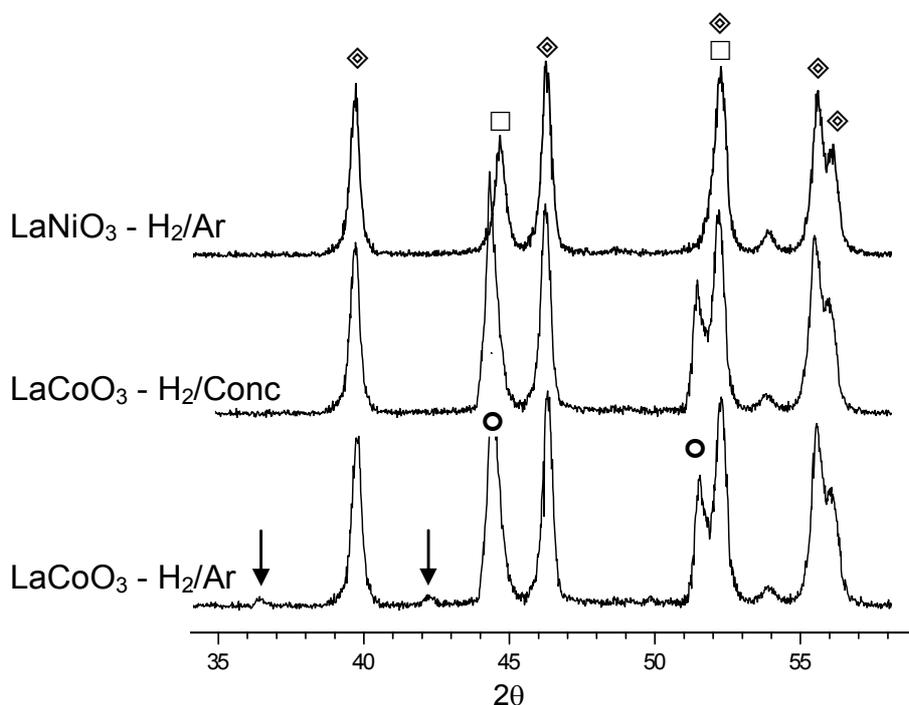


Figura 16: Difratogramas dos catalisadores LaNiO_3 e LaCoO_3 reduzidos em H_2/Ar (1,96%), e LaCoO_3 reduzido em H_2 concentrado.
 (◇): La_2O_3 (□) Ni^0 (●) Co^0

A espécie de cobalto metálico foi investigada por Aydinoglu et al. (2010), utilizando catalisadores suportados. De acordo com os resultados, os catalisadores Co/ZrO_2 quando submetidos a redução a $600\text{ }^\circ\text{C}$ formaram a espécie Co^0 , porém quando o magnésio foi incorporado na rede do Co/ZrO_2 , além das espécies metálicas foram observados picos relativos a espécie CoO .

De acordo com a estequiometria das reações apresentadas (Reações 24 e 26), referentes à formação de $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ e $\text{La}_2\text{CoO}_4 + \text{CoO}$, respectivamente, foram atribuídas as áreas de redução de cada espécie, que estão diretamente ligadas ao consumo de hidrogênio. Os resultados estão apresentados na Tabela 8. A área de

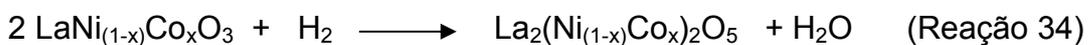
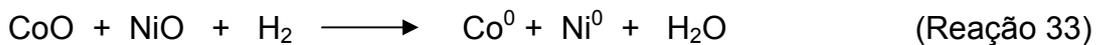
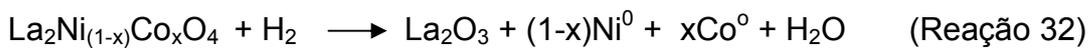
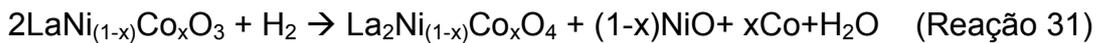
consumo de hidrogênio total, obtida na análise de RTP, indicou uma redução de 93% do cobalto teórico.

Tabela 8: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaCoO₃

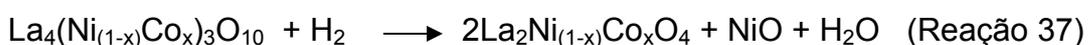
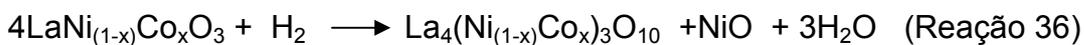
Temperatura de redução	Redução	Área, consumo de H ₂ (u.a.)
460°C	LaCoO ₃ → La ₂ CoO ₄ + CoO LaCoO ₃ → La ₂ Co ₂ O ₅	6955,2
480°C	CoO → Co ⁰	1662,7
640°C	La ₂ Co ₂ O ₅ → La ₂ O ₃ + Co ⁰	10623,8
700°C	La ₂ CoO ₄ → La ₂ O ₃ + Co ⁰	1682,5

5.5.1.4 – Catalisador LaNi_(1-x)Co_xO₃ (x = 0,25; 0,50 e 0,75)

As etapas de redução apresentadas pelas Reações 31 a 35 podem ser aplicadas em geral para todos os catalisadores de níquel parcialmente substituído por cobalto.



Intermediário: (Reação 31, é a soma das Reações 36 e 37)



Com a substituição parcial do níquel pelo cobalto, a carga do cátion “B” não é alterada, pois ambos os metais apresentam estado de oxidação 3^+ na estrutura da perovskita. O perfil de redução da perovskita $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ está apresentado na Figura 17 e observa-se grande semelhança com o perfil do LaNiO_3 , com três picos de redução. O pico em 402°C é atribuído às espécies Ni^{3+} e Co^{3+} para o estado de oxidação 2^+ em ambos os metais, (Reação 31), e, na seqüência, essas espécies, em 623°C , são reduzidas a Ni^0 e Co^0 , (Reação 32). O pico em 482°C pode ser atribuído a redução das espécies NiO e CoO (Reação 33).

As áreas dos picos de redução estão apresentadas na Tabela 9.

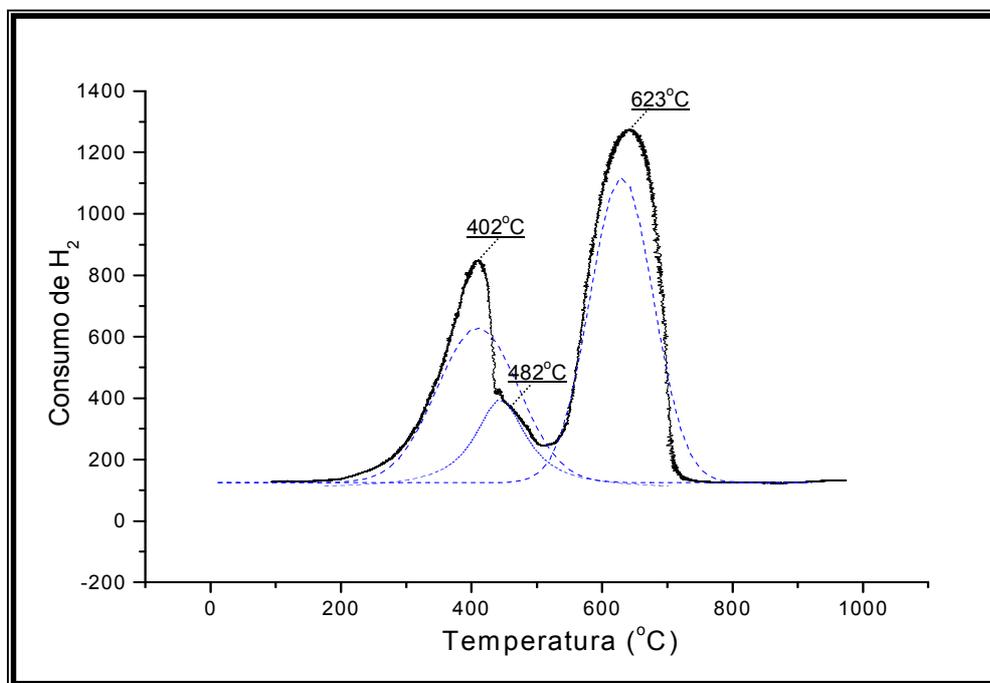


Figura 17 Perfil de RTP para o catalisador $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$

Tabela 9: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaBO_3 ($\text{B}=\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,25}$)

Temperatura de redução	Redução	Área, consumo de H_2 (u.a.)
402°C	$\text{LaBO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{BO}_4 + \text{NiO}$ $\text{LaBO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{B}_2\text{O}_5$	7025,2
450°C	$\text{BO} \rightarrow \text{B}^0$	2865,2
623°C	$\text{La}_2\text{BO}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}^0$ $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}^0$	11341,8

Os perfis de RTP para os catalisadores $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente. O perfil do catalisador $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$ é semelhante ao do LaCoO_3 , devido aos dois picos principais tenderem a se dividir. Como já discutido, as reduções que ocorrem entre 600 °C e 700°C podem ser atribuídas às espécies de $\text{La}_2(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x)_2\text{O}_5$ e $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$. De acordo com as reações de redução citadas neste trabalho e obedecendo as estequiometrias destas reações, o último pico de redução, em 680 °C, pode ser atribuído à espécie $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$, devido a área sob a curva ter o valor igual ou próximo ao valor da área de redução das espécies óxidas (NiO e CoO), em 450°C. Dessa forma, os valores e as atribuições dos picos de redução para o catalisador $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$, estão apresentados na Tabela 10.

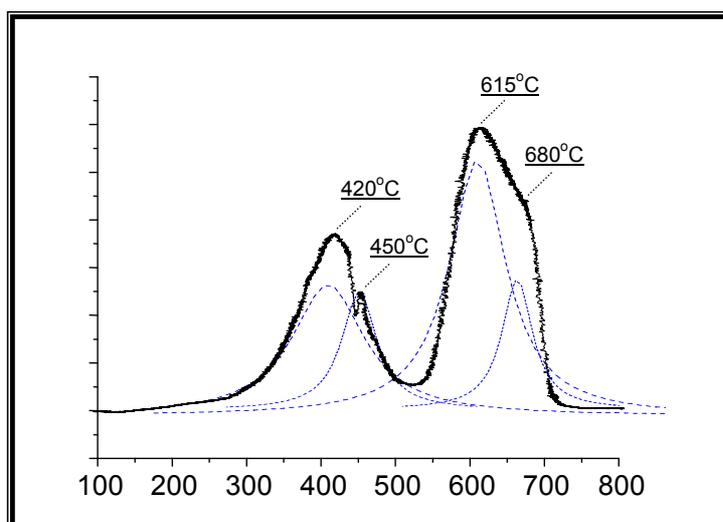


Figura 18: Perfil de RTP para o catalisador $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$

Tabela 10: Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaBO_3 ($\text{B}=\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$)

Temperatura de redução	Redução	Área, consumo de H_2 (u.a.)
420°C	$\text{LaBO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{BO}_4 + \text{NiO}$ $\text{LaBO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{B}_2\text{O}_5$	6993,5
450°C	$\text{BO} \rightarrow \text{B}^0$	2255,7
615°C	$\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}^0$	10026,3
680°C	$\text{La}_2\text{BO}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}^0$	2199,2

O perfil de TPR para o catalisador $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ está apresentado na Figura 18, onde observa-se a presença de três principais picos de redução. Em 430 °C o pico pode ser atribuído a redução da perovskita (Reações 31 e 34) e a 450 °C, as fases de NiO e CoO, são reduzidas a Ni⁰ e Co⁰ (Reação 33). As espécies $\text{La}_2(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x)_2\text{O}_5$ e $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$ são reduzidas, a 630 °C, a Co⁰ e Ni⁰ (Reações 32 e 35).

Os valores das áreas, juntamente com as respectivas atribuições das etapas de redução, estão apresentados na Tabela 11.

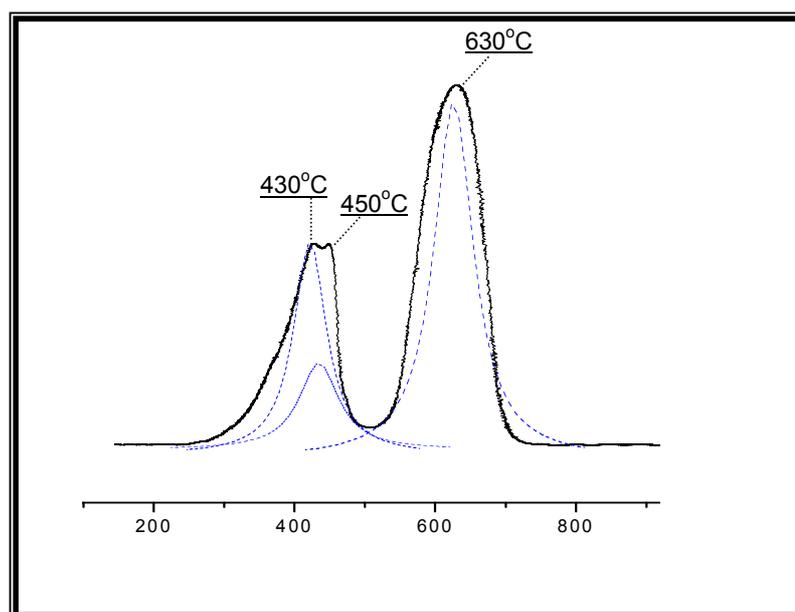


Figura 19: Perfil de RTP para o catalisador $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$

Tabela 11 Dados obtidos a partir da análise de RTP para o catalisador LaBO_3
($\text{B}=\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$)

Temperatura de redução	Redução	Área, consumo de H_2 (u.a.)
430°C	$\text{LaBO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{BO}_4 + \text{NiO}$ $\text{LaBO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{B}_2\text{O}_5$	7255,2
450°C	$\text{BO} \rightarrow \text{B}^0$	2421,2
630°C	$\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}^0$ $\text{La}_2\text{BO}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}^0$	11852,2

Em geral, todos os catalisadores analisados através do RTP apresentaram o mesmo perfil de redução. Primeiramente, há uma redução da perovskita LaBO_3 , para a formação de BO , La_2BO_4 e La_2BO_5 , e, em seguida, o BO é reduzido ao estado metálico. Em temperaturas superiores a 600°C há reduções simultâneas de La_2BO_4 e La_2BO_5 , porém, para os catalisadores $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e LaCoO_3 observaram-se diferenças nas temperaturas de redução dessas espécies, sendo que a quantidade em mols de hidrogênio para a redução da espécie La_2BO_4 é igual àquela para a redução da espécie BO .

Foi observado que o grau de redutibilidade obtido das análises de RTP tende a diminuir conforme aumenta o teor de cobalto nas perovskitas. Para os catalisadores parcialmente substituídos, $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$, o grau de redutibilidade foi de 97%, 94% e 92%, respectivamente.

5.5.2 – RPT dos catalisadores suportados

5.5.2.1 – Suporte ZrO₂

A análise dos perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores suportados mostrou que, devido à interação perovskita-suporte, os metais cobalto e/ou níquel sofreram redução em temperaturas mais elevadas, quando comparadas às temperaturas de redução dos óxidos do tipo perovskita mássicos e, dependendo do suporte, devido à formação de outros óxidos metálicos, verificados pelas análises de DRX, ocorreu o aparecimento de novos picos de redução.

O perfil de RTP para o suporte ZrO₂ puro está apresentado na Figura 20 e verifica-se que ocorre uma pequena redução na temperatura de 683 °C. Segundo Dow et al. (1996) essa redução é atribuída à $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$, a qual ocorre somente na superfície ou em camadas pouco internas. Para os catalisadores suportados em ZrO₂ (Figura 20), as análises mostram que o catalisador LN-Z apresenta um perfil semelhante ao catalisador mássico LaNiO₃, com dois picos principais referentes a redução do Ni³⁺ para Ni²⁺ e Ni²⁺ para níquel metálico. O catalisador LC-Z apresenta quatro picos principais de redução que são atribuídos à redução da perovskita superficial ou perovskita do bulk, juntamente com a fase perovskita interagindo com o suporte. E, o perfil de RTP para o catalisador LCN-Z está relacionado com a soma dos perfis de LN-Z e LC-Z.

De acordo com Lick et al. (2005), o cobalto pode interagir com o suporte ZrO₂, dificultando sua redução, resultando assim, em novos picos ao longo das temperaturas entre 300°C e 800°C. Esse mesmo efeito foi relatado por Sethuraman et al. (2001), porém estes autores investigaram amostras de Ni/ZrO₂ com adição de

cobalto e, de acordo com os resultados, o perfil de RTP do catalisador Co-Ni/ZrO₂ não apresentou semelhanças aos perfis dos catalisadores NiO e Co₂O₃, apresentando um único pico de redução entre 300 °C e 750 °C.

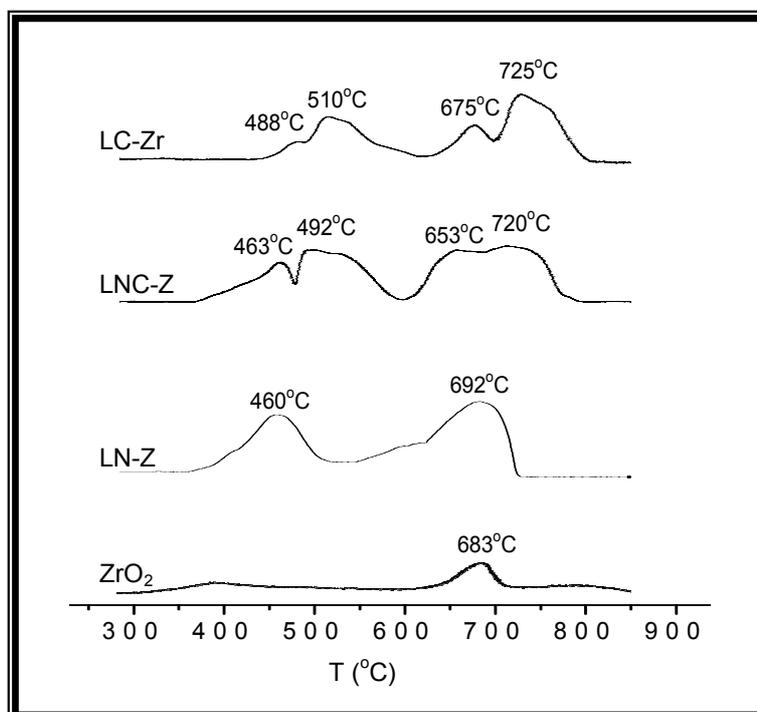


Figura 20: Perfis de RTP para os catalisadores LaNi_{1-x}Co_xO₃ suportados em ZrO₂

5.5.2.2 – Suporte SiO₂

Os perfis de RTP para os óxidos do tipo perovskita suportados em SiO₂ estão apresentados na Figura 21, juntamente com o perfil do suporte puro, para o qual não foi verificado nenhum pico de redução entre 40 °C à 1000 °C.

Para o catalisador LN-S, os picos em 460 °C e 680 °C são atribuídos a redução das espécies de Ni³⁺ para Ni²⁺ e Ni²⁺ para Ni⁰, respectivamente. Nota-se que a faixa de temperatura de redução do pico centrado em 680 °C, relativo a redução da espécie Ni²⁺, é maior quando comparada com o catalisador mássico

LaNiO₃ (Figura 11). De acordo com o estudo relatado por Tomiyama et al. (2003), que investigaram catalisadores de Ni suportados em SiO₂, devido a interação níquel-suporte, há um aumento na faixa de redução quando comparado com o óxido de níquel puro. Ainda, além da interação níquel-silica, possivelmente a presença do silicato de lantânio, juntamente com a fase perovskita, comprovadas por DRX, podem ter afetado o perfil de redução do catalisador LN-S.

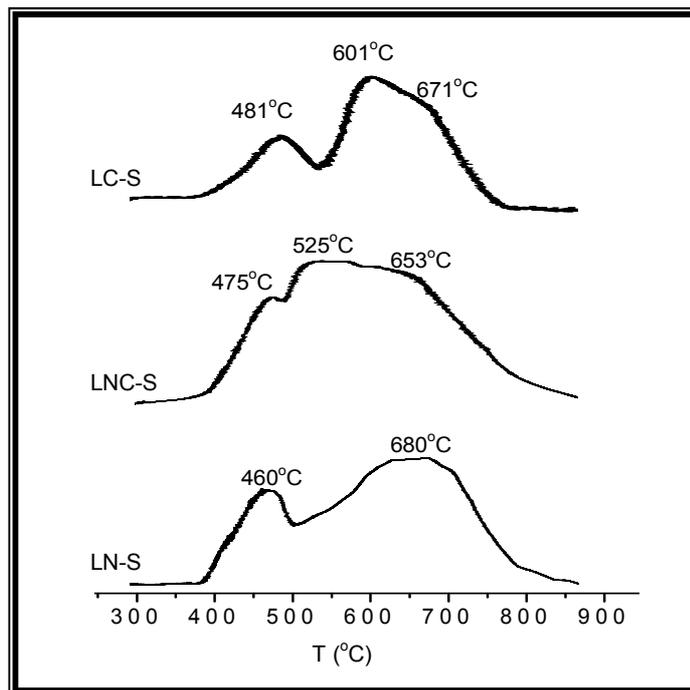


Figura 21: Perfis de RTP para os catalisadores LaNi_{1-x}Co_xO₃ suportados em SiO₂

O catalisador LC-S apresenta o mesmo perfil do catalisador mássico LaCoO₃ (Figura 15), porém houve um aumento significativo (aproximadamente 90°C) nas temperaturas de redução. De acordo com Aguila et al. (2008), o aumento da temperatura de redução é uma das características que pode comprovar a dispersão dos óxidos nos suportes. De acordo com outros autores (Cui et al., 2007; Zhang et al., 2009; Xue et al., 2010), a quantidade de picos referentes a redução dos metais suportados pode indicar a dispersão homogênea ou a presença de aglomerados de óxidos na superfície do suporte.

O catalisador de níquel parcialmente substituído pelo cobalto suportado em SiO_2 (LNC-S) apresenta um perfil intermediário aos catalisadores LC-S e LN-S. O pico de redução em $475\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuído a reduções de Ni^{3+} juntamente com o Co^{3+} formando espécies de Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente, e, entre $525\text{ }^\circ\text{C}$ a $653\text{ }^\circ\text{C}$, a redução das espécies de Ni^{2+} e Co^{2+} , formando as respectivas espécies metálicas.

5.5.2.3 – Suporte Al_2O_3

Os perfis de RTP para as perovskitas suportados em Al_2O_3 estão apresentados na Figura 22.

O perfil de redução do suporte puro (Al_2O_3) não apresentou nenhum pico de redução na faixa de temperatura estudada. De acordo com Gonzáles et al. (2006), devido à alta estabilidade térmica desta espécie, a redução só ocorre a temperaturas próximas a $1700\text{ }^\circ\text{C}$.

Para o catalisador LN-A, o pico em $450\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuído a redução das espécies de Ni^{3+} para Ni^{2+} e nota-se uma intensa faixa de redução ao longo da temperatura entre $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $950\text{ }^\circ\text{C}$, atribuída a redução do aluminato de níquel comprovado no DRX, juntamente com a redução das espécies de Ni^{2+} para Ni^0 , relativas a perovskita.

Para todos os óxidos do tipo perovskita suportados em ZrO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 , foi calculado, através das análises de RTP, o grau de redução e os valores estão apresentados na Tabela 12.

As reduções foram maiores para os catalisadores suportados em ZrO_2 , seguido dos suportes SiO_2 e Al_2O_3 . A baixa redução dos catalisadores suportados

em Al_2O_3 é devida a formação de aluminatos, que dificultam a redução das espécies de níquel e cobalto.

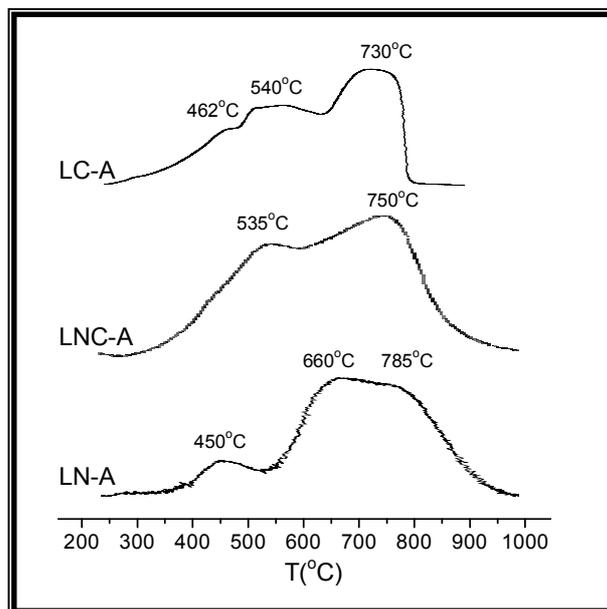


Figura 22: Perfis de RTP para os catalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ suportados em Al_2O_3 .

Tabela 12: Grau de redução dos catalisadores suportados

Massa metal:suporte (35:315) mg	Mols teórico (H_2)	Mols real (H_2)	reduzido
LC-Z	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3}$	86%
LNC-Z	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	79%
LN-Z	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	85%
ZrO_2 (315 mg)	$1,28 \times 10^{-3}$	$3,05 \times 10^{-5}$	2,4%
LC-S	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	48%
LNC-S	$2,13 \times 10^{-3}$	$0,94 \times 10^{-3}$	44%
LN-S	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	59%
LC-A	$2,13 \times 10^{-3}$	$0,72 \times 10^{-3}$	34%
LNC-A	$2,13 \times 10^{-3}$	$0,64 \times 10^{-3}$	30%
LN-A	$2,13 \times 10^{-3}$	$0,53 \times 10^{-3}$	24%

A formação de silicatos pode contribuir para diminuir o grau de redução dos metais e, para os catalisadores suportados em ZrO_2 a formação da fase perovskita e ausência de outras fases oxidas de níquel e cobalto, ou formação de solução sólida, faz com que o grau de redução seja maior que os suportados em Al_2O_3 e SiO_2 .

5.6 – Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (DXAS)

A fim de avaliar as mudanças nos catalisadores nas condições de ativação e ensaios catalíticos, as propriedades eletrônicas dos átomos de Ni e Co foram acompanhadas por XANES *in situ*, com temperatura programada, na borda K do Ni e Co. A intensidade da pré-borda e a intensidade de linha branca são consideradas as principais características para monitorar a redução de espécies de Ni (Profeti et al., 2009a; 2009b).

Para efeito de comparação, a Figura 23 apresenta o espectro normalizado dos materiais de referência, Ni metálico e NiO, representando os estados de oxidação Ni^0 e Ni^{2+} , respectivamente.

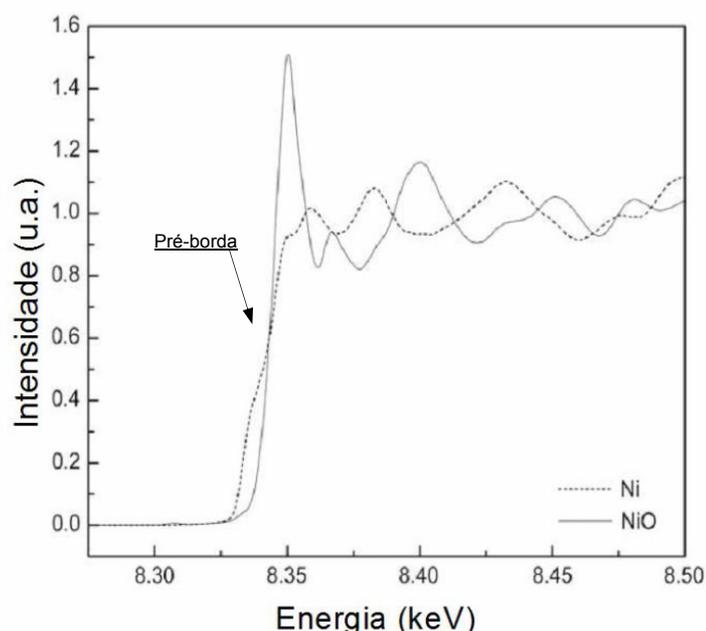


Figura 23: Espectros padrões – XANES de Ni^0 e NiO na borda K do níquel.

Na Figura 24 estão apresentados os espectros normalizados da região XANES da borda K do cobalto das amostras de Co metálico, CoO, e Co_2O_3 , representando os estados de oxidação Co^0 e Co^{2+} , em diferentes coordenações.

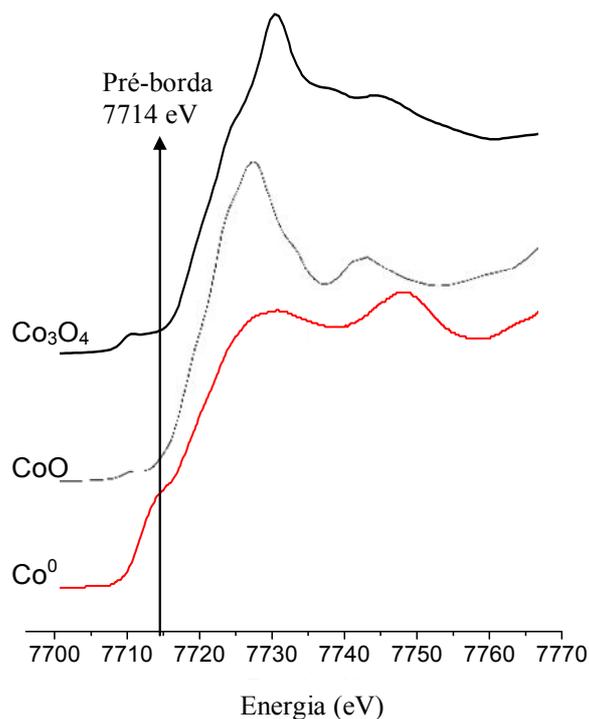


Figura 24: Espectros XANES dos padrões de Co^0 , CoO e Co_3O_4 na borda K do cobalto.

Quando um elemento metálico encontra-se oxidado, observa-se que, em energias imediatamente acima do limiar de absorção, a absortividade é bastante alta. Isso reflete a maior probabilidade de promoção de elétrons internos (das camadas K ou L, dependendo do metal em questão) aos níveis de maior energia. Esta região de alta absortividade é também chamada de linha branca. Pelo contrário, durante a reação de redução, o elemento metálico em questão irá se reduzir, até apresentar-se na forma reduzida (metálica), e concomitantemente, a linha branca do espectro de XANES torna-se menos intensa.

5.6.1 - XANES – Catalisadores óxidos do tipo perovskita mássicos

5.6.1.1 – Borda K do níquel para catalisadores mássicos

Os resultados dos estudos de XANES, a temperatura programada, na borda K do Ni para a amostra LaNiO_3 estão apresentados na Figura 25.

A Figura 25a apresenta o perfil de XANES nas condições de redução e reação. No início da ativação o espectro apresenta um perfil característico de níquel na forma de óxido. Com o progresso da ativação com H_2 , observa-se um decréscimo na intensidade da linha branca (8350 eV) do espectro e este adquire um perfil similar ao do Ni metálico a 650°C , indicando uma boa redutibilidade das espécies de Ni do catalisador LaNiO_3 .

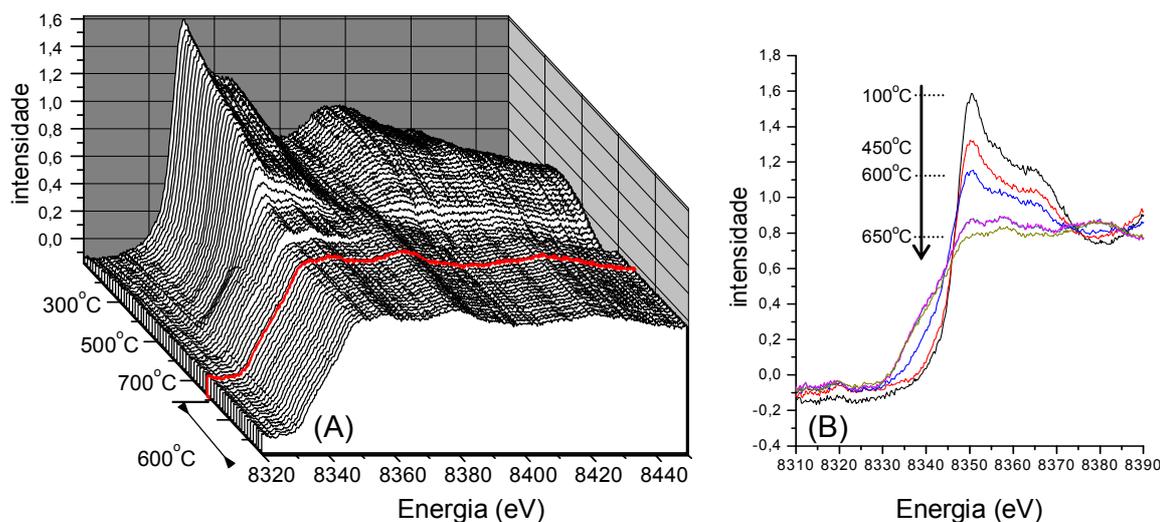


Figura 25: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNiO_3 na borda do níquel. (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in-situ a 600°C . (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas.

A Figura 25-B apresenta os espectros de XANES do catalisador em diferentes temperaturas, nas quais se observa o processo de redução da fase metálica de níquel.

O espectro inicial (100°C) representa o Ni³⁺ da perovskita (LaNiO₃), fase observada por DRX, Figura 5. Com o aumento da temperatura a intensidade do pico principal diminui adquirindo um perfil similar ao padrão NiO (Figura 23) até a temperatura de 450 °C. A característica da pré-borda referente ao Ni⁰ surge com pouca intensidade a partir de 450 °C, apresentando maior intensidade após 650 °C, o que indica a redução do Ni. Após 650 °C, os espectros apresentam o perfil semelhante ao padrão de níquel metálico (Figura 26), indicando assim, praticamente, a redução total do Ni³⁺. Estes dados estão de acordo com os resultados discutidos por DRX da amostra reduzida (Figura 13), onde a redução do Ni³⁺ da perovskita ocorre em duas etapas, primeiramente formando NiO seguido de redução para Ni⁰.

A formação da pré-borda após 450 °C, característica do espectro de níquel metálico, corrobora com os dados de RTP, sugerindo a ocorrência da quebra da estrutura da perovskita formando as espécies de NiO, seguido da sua redução.

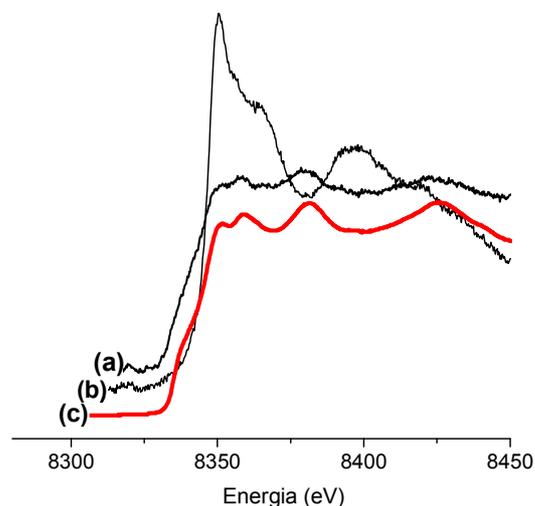


Figura 26: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaNiO₃ na borda do níquel. (a): Espectro a 700°C; (b) Espectro a 100°C; (c) Espectro padrão de Ni⁰.

A Figura 27 apresenta os espectros de XANES do catalisador LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃.

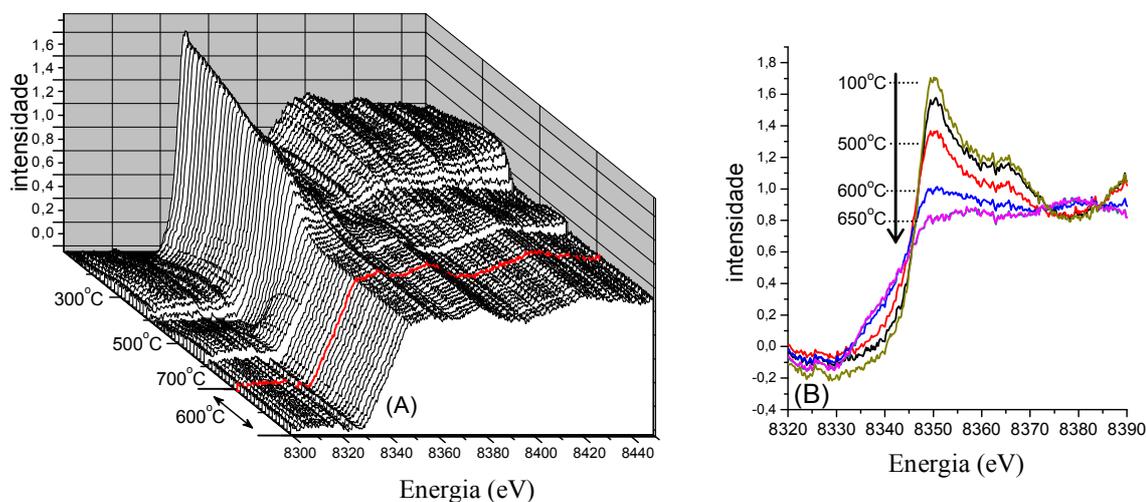


Figura 27: Espectros de RTP-XANES do catalisador $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ na borda K do níquel
 (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in-situ a 600°C.
 (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas.

De acordo com a Figura 27a, durante a análise de RTP-XANES, a diminuição da intensidade da linha branca indica a redução do níquel da perovskita, o que ocorre até 650 °C. Após 650 °C, o espectro não apresenta mais variações na intensidade da linha branca.

Na amostra $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ a presença de cobalto levou a variações no perfil de redução da amostra, quando comparado à amostra LaNiO_3 , e isso ocorre possivelmente devido as diferenças nas concentrações de níquel nas perovskitas, o que causa variações nas temperaturas relacionadas à formação da pré-borda do Ni^0 . Para o catalisador contendo cobalto ($\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$), o espectro a 600 °C (Figura 27B), apresenta perfil semelhante ao Ni^0 , diferentemente do catalisador LaNiO_3 , no qual a formação da pré-borda ainda não é evidente (Figura 25B).

A Figura 28 apresenta os espectros de RTP-XANES referentes ao início (100°C) e final da análise (700°C), juntamente com o espectro padrão de Ni^0 . Pode-

se observar a redução do Ni^{3+} da perovskita $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ e o espectro final é semelhante ao espectro do Ni^0 , indicando a redução total da perovskita.

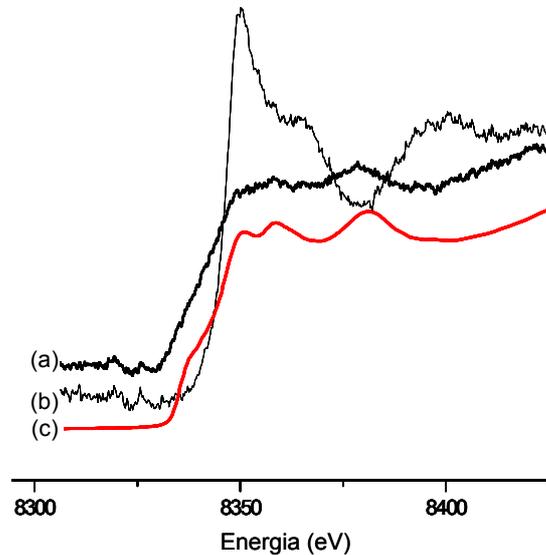


Figura 28: Espectros de RTP-XANES do catalisador $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ na borda do níquel. (a): Espectro a 700°C ; (b) Espectro a 100°C ; (c) Espectro padrão de Ni^0

5.6.1.2 – Borda K do cobalto para catalisadores mássicos

Os resultados dos estudos de TPR-XANES da borda K do cobalto para os catalisadores LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_3$ estão apresentados nas Figuras 29 a 32, respectivamente.

Através da Figura 29a, observa-se um redução na intensidade da linha branca em duas regiões, uma pequena queda na região de 450°C a 500°C e outra, mais evidente, na faixa de 520°C a 650°C . Após 700°C observa-se um perfil constante, indicando que não ocorre mais redução da amostra.

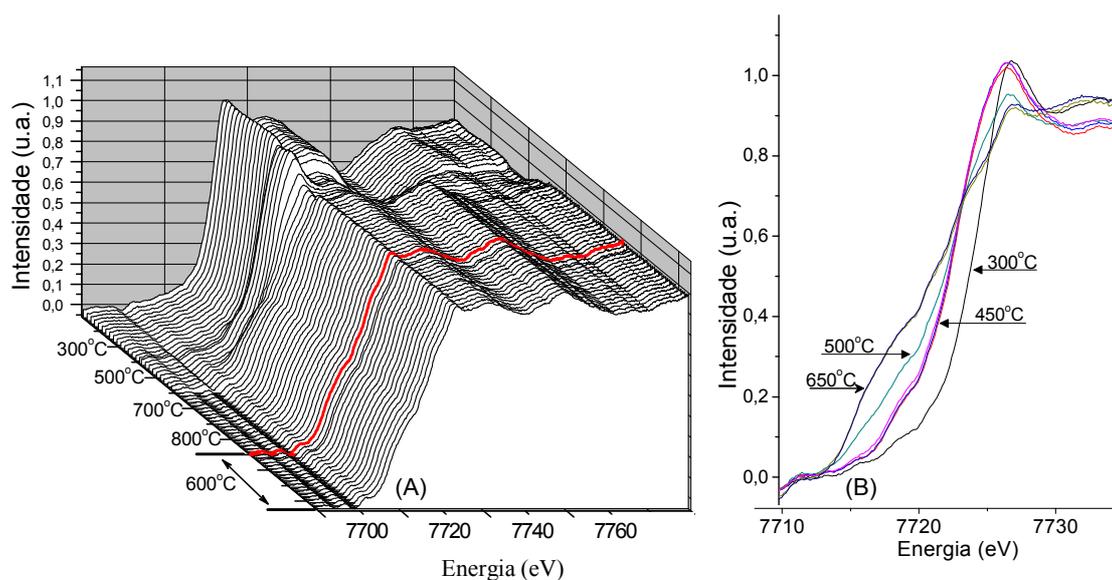


Figura 29: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaCoO_3 na borda K do cobalto. (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in situ a 600°C . (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas

As análises apresentadas previamente de RTP e DRX indicaram que entre as faixas de 350°C e 500°C , ocorre a redução do Co^{3+} da perovskita LaCoO_3 para Co^{2+} , que pode se encontrar sob as formas de CoO , La_2CoO_4 e, possivelmente, $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$). Entre 500°C e 650°C ocorre a redução das espécies Co^{2+} para Co^0 , o que acarreta uma diferença significativa na intensidade da linha branca do espectro de XANES (Figura 29). A formação de espécies Co^0 foi verificada pelo surgimento da pré-borda característica da espécie Co^0 (Figura 29B).

Após a etapa de redução (800°C) verifica-se que o catalisador LaCoO_3 apresenta semelhança com o espectro do padrão Co^0 . Porém, a presença do pico em 7726 eV característico de cobalto na fase óxida, indica que as espécies de cobalto estão parcialmente reduzidas nesta temperatura (Figura 30).

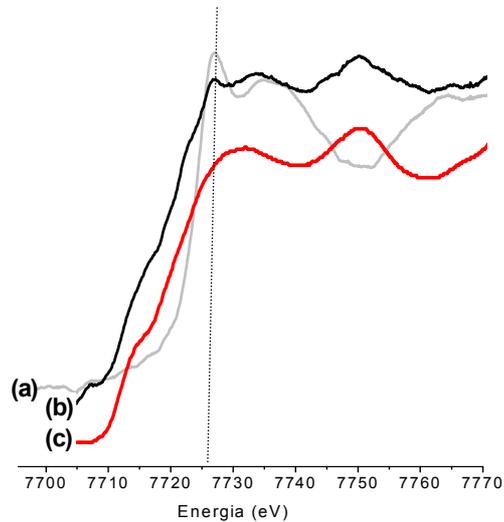


Figura 30: Espectros de RTP-XANES do catalisador LaCoO_3 na borda do cobalto. (a): Espectro a 100°C ; (b) Espectro a 800°C ; (c) Espectro padrão de Co^0

A substituição parcial do níquel pelo cobalto ($\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$) causou modificações nos espectros durante as análises de RTP-XANES na borda K do cobalto. A Figura 31a mostra a evolução da ativação em H_2 e, ao contrário do catalisador LaCoO_3 , onde a diminuição da linha branca ocorreu bruscamente após 500°C , neste caso a diminuição da linha branca ocorre gradativamente com o aumento da temperatura.

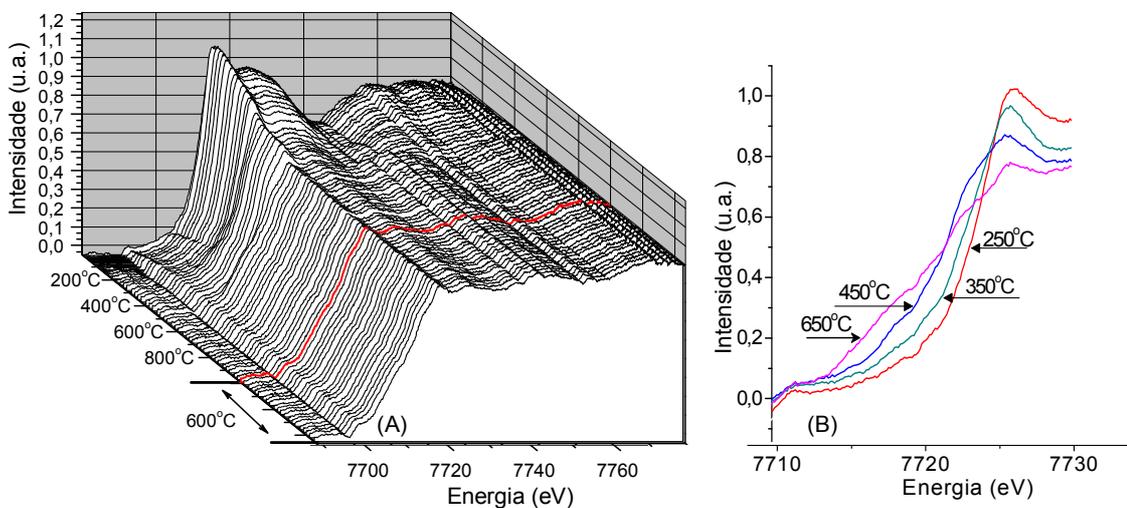


Figura 31: Espectros de RTP-XANES do catalisador $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ na borda K do cobalto.
 (A): Perfil do espectro ao longo da temperatura de redução e reação in-situ a 600°C .
 (B): Formação da pré-borda em diferentes temperaturas

De acordo com a Figura 31B, a pré-borda característica de Co^0 foi surgindo com o aumento da temperatura de redução, indicando assim a redução das espécies de cobalto a Co^0 . Nota-se que a partir de 350°C ocorre o aparecimento da pré-borda, possivelmente devido ao mecanismo referente à quebra da estrutura da perovskita LaCoO_3 , formando CoO e reduzindo-o em seguida.

Através da Figura 32, que apresenta espectros de RTP-XANES referentes ao início da análise a 250°C e ao final a 800°C , juntamente com o espectro padrão de Co^0 , observa-se a redução do Co^{3+} da perovskita $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ para a espécie Co^0 . No entanto, assim como para o catalisador LaCoO_3 , os espectros de RTP-XANES a 800°C apresentam ainda um pico em 7726 eV indicando a presença da fase óxida.

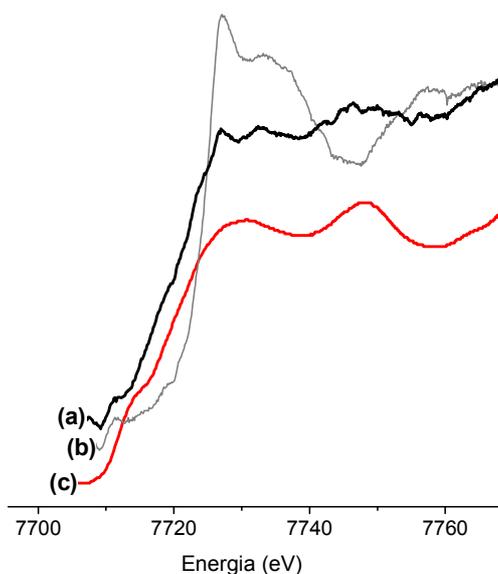


Figura 32: Espectros de RTP-XANES do catalisador $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ na borda K do cobalto.
 (a): Espectro a 250°C ; (b) Espectro a 800°C ; (c) Espectro padrão de Co^0

5.6.2 - Espectros XANES para os catalisadores suportados

Os catalisadores suportados em ZrO_2 não foram avaliados devido a intensa absorção deste suporte, impossibilitando assim os estudos com esta técnica.

As Figuras 33 e 34 apresentam os espectros normalizados da região de XANES da borda K do níquel e/ou cobalto dos catalisadores suportados em SiO_2 . O catalisador LN-S foi analisado pela borda K do níquel, o catalisador LC-S através da borda K do cobalto, e o catalisador LNC-S analisado em ambas as bordas K do cobalto e do níquel.

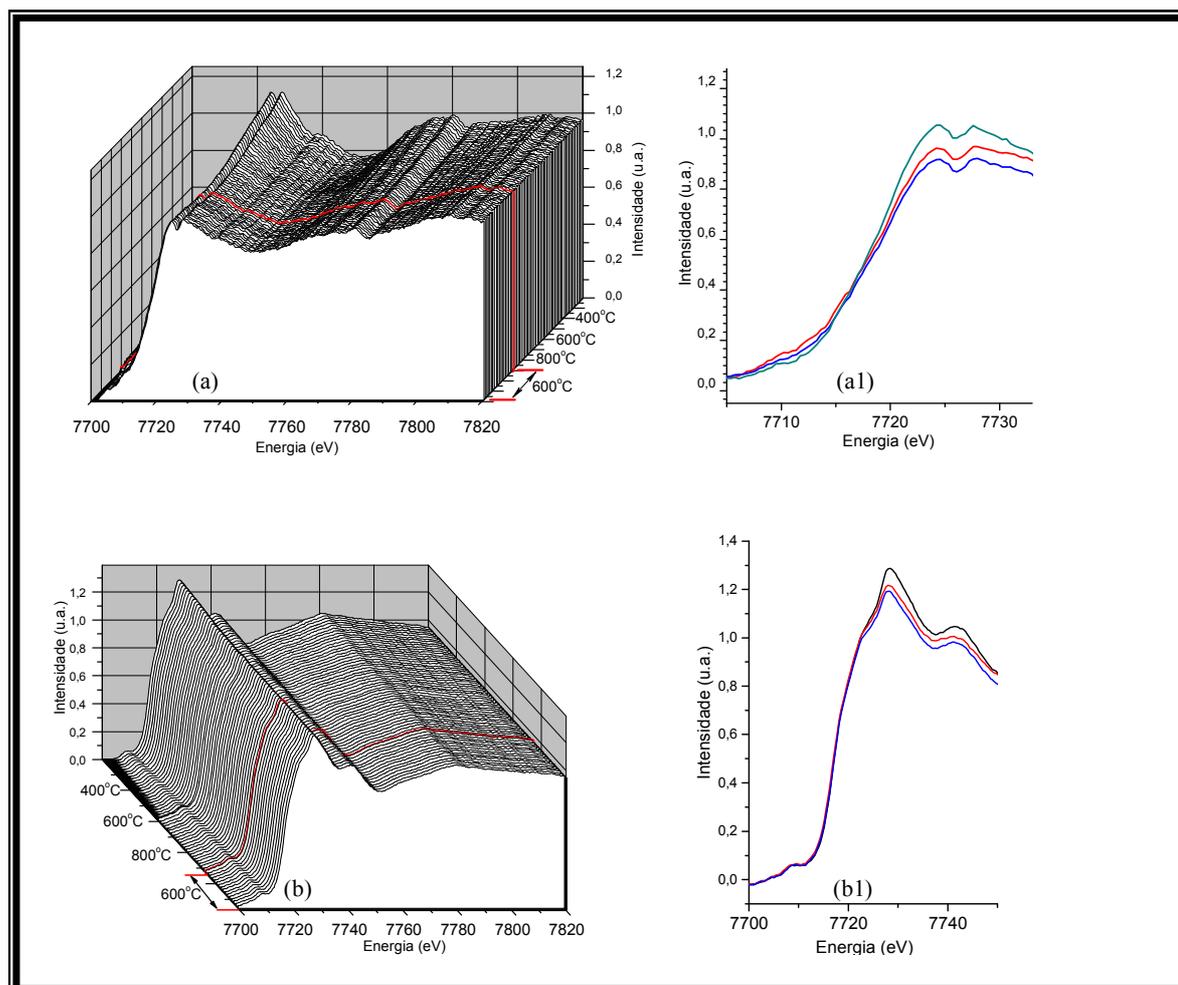


Figura 33: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em SiO_2 na borda K do cobalto. (a): Perfil do catalisador LC-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C , 400°C e 800°C (a1). (b): Perfil do catalisador LNC-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100°C , 400°C e 800°C (b1).

De acordo com os resultados, todos catalisadores suportados em SiO_2 apresentaram pequena diminuição da linha branca e em nenhum dos catalisadores foi observado o espectro semelhante ao do metal reduzido. Esses resultados estão coerentes quando comparados com os resultados de RTP, que mostraram grau de redução dos catalisadores LN-S, LNC-S e LC-S de 59%, 44% e 48%, respectivamente.

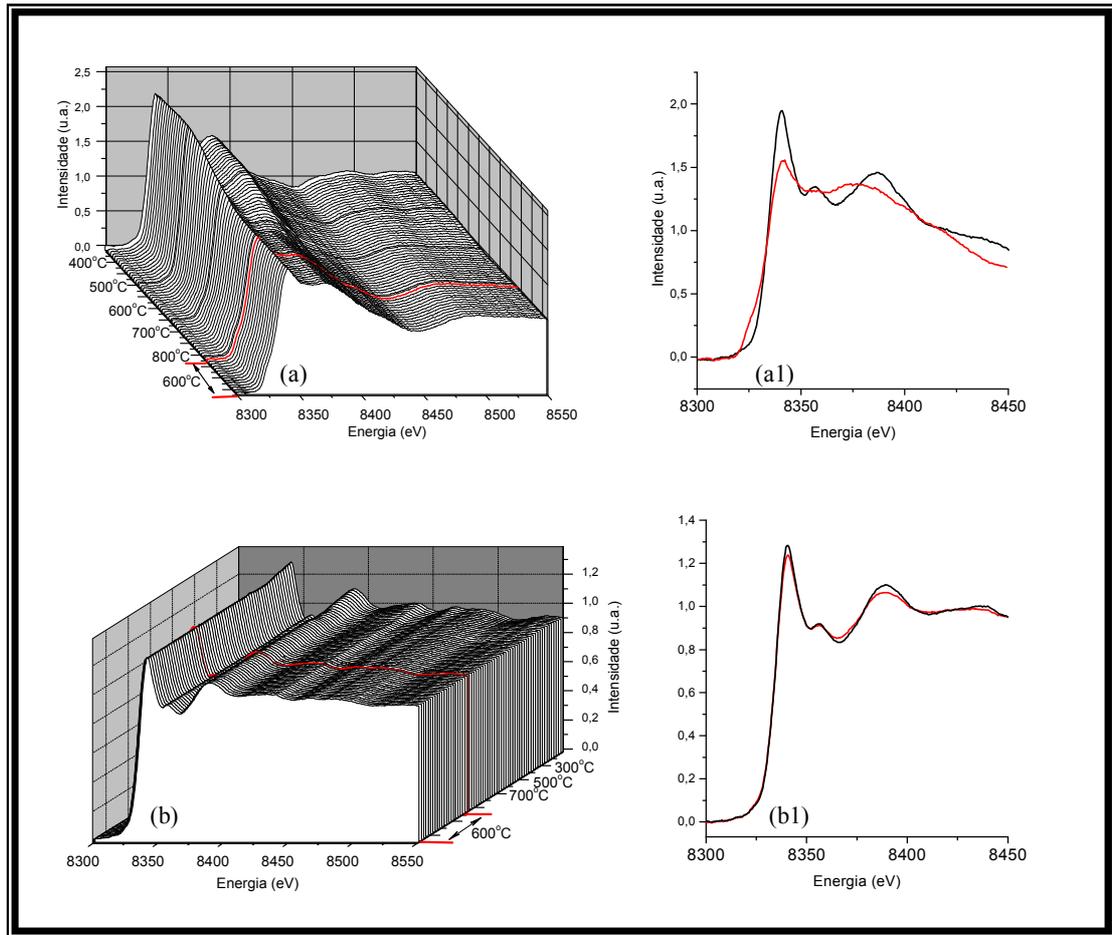


Figura 34: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em SiO_2 na borda K do níquel. (a): Perfil do catalisador LN-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (a1). (b): Perfil do catalisador LNC-S longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (b1).

Comparativamente, o catalisador LN-S além de apresentar uma maior variação na intensidade da linha branca entre as temperaturas inicial e final, quando comparado aos demais catalisadores, mostrou a formação da pré-borda, característica da fase metálica. A pré-borda foi também evidenciada no catalisador LC-S, porém com menor intensidade. Para o catalisador LNC-S, a pré-borda, tanto para a borda K de níquel, como para a borda do cobalto, não foi observada.

Para o catalisador LNC-S (Figura 33-b1 e 34-b1) verificou-se uma maior variação na intensidade da linha branca para a borda K do cobalto, quando

comparado com a intensidade obtida para a borda K do níquel, indicando que a redução ocorreu em maior grau para o cobalto.

Essas diferenças nas intensidades das linhas brancas dos espectros RTP-XANES podem ser atribuídas principalmente a ocorrência de redução das espécies de NiO e/ou CoO, identificados através do DRX (Figura 9).

As Figuras 35 e 36 apresentam os espectros normalizados da região de XANES da borda K do níquel e/ou cobalto dos catalisadores suportados em Al₂O₃. O catalisador LN-A foi analisado na borda K do níquel, o catalisador LC-A através da borda K do cobalto e o catalisador LNC-A analisado em ambas as bordas K do cobalto e níquel.

Devido a formação de aluminato nos catalisadores suportados em Al₂O₃, os espectros de RTP-XANES apresentaram semelhanças e sem alterações consideráveis na linha branca. Uma maior diferença na intensidade foi observada para o catalisador LC-A (Figura 35-a1), quando comparado com os demais catalisadores suportados em Al₂O₃, indicando assim, que a redução dos catalisadores suportados em Al₂O₃, ocorre preferencialmente para o cobalto.

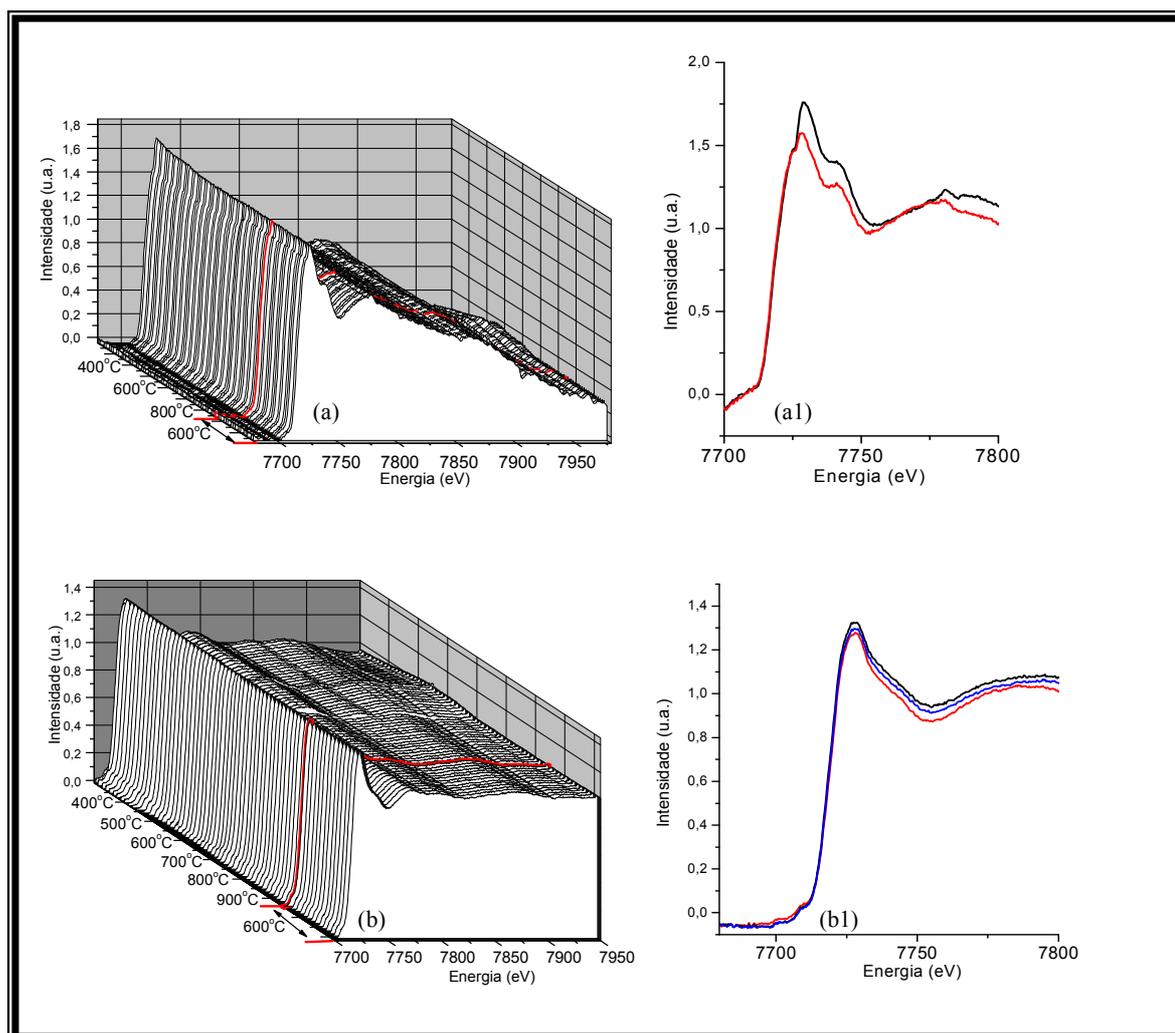


Figura 35: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em Al_2O_3 na borda K do cobalto.

- (a): Perfil do catalisador LC-A ao longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (a1).
 (b): Perfil do catalisador LNC-A ao longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (b1).

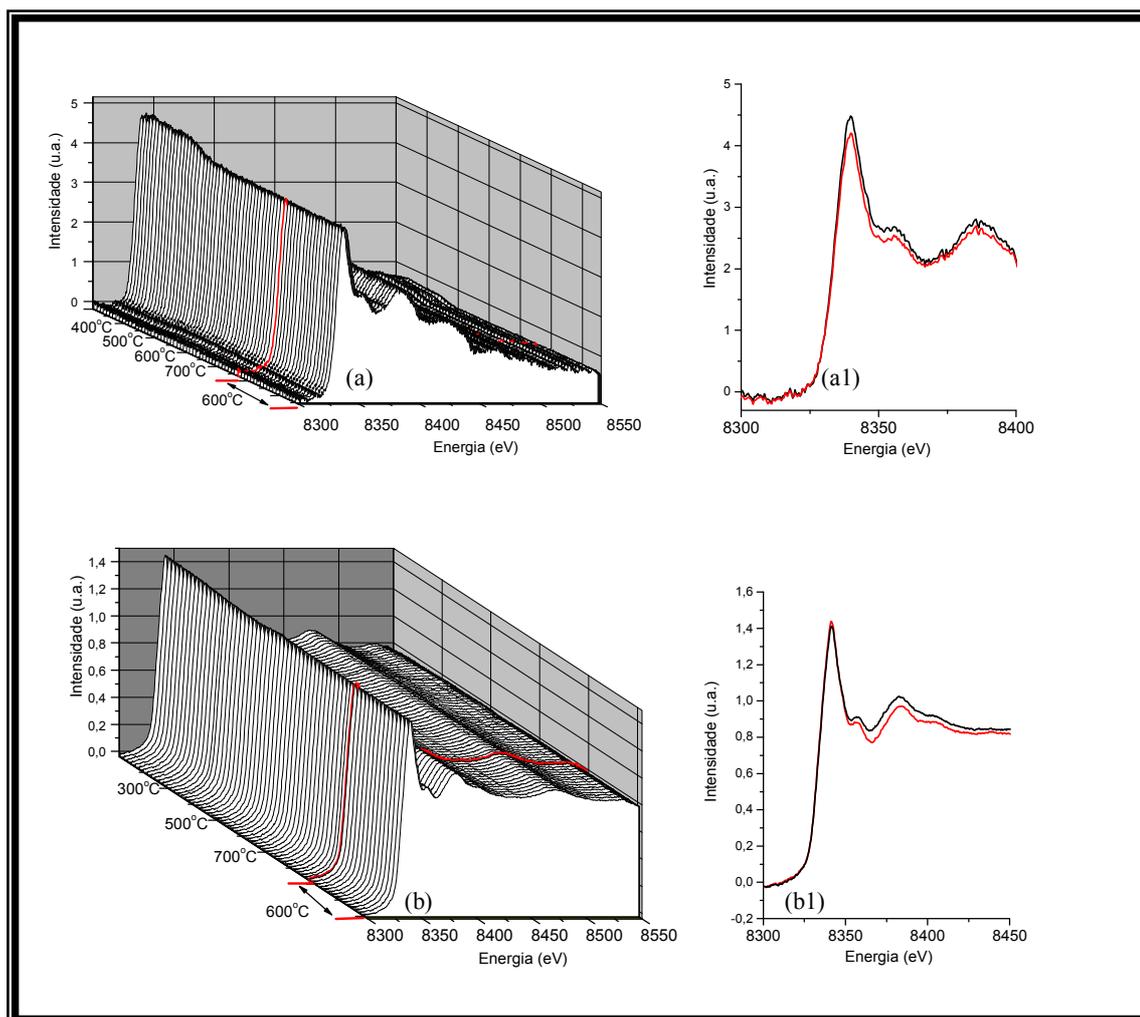


Figura 36: Espectros de RTP-XANES do catalisador suportado em Al_2O_3 na borda K do níquel.

(a): Perfil do catalisador LN-A longo da temperatura de redução e reação in-situ e diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (a1).

(b): Perfil do catalisador LNC-A longo da temperatura de redução e reação in-situ e sua diminuição da intensidade em 100°C e 800°C (b1).

5.7 – Avaliação Catalítica

A atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita mássicos ou suportados para a reação de reforma a vapor de etanol foi investigada e os resultados serão apresentados a seguir.

5.7.1 – Teste catalítico na ausência de catalisador (branco)

Este teste foi realizado, a 600°C e com tempo de reação de 6h, com o objetivo de verificar a possibilidade de ocorrência da reação térmica entre etanol e água nas razões molares água:etanol de 3:1 e 1:1 e decomposição térmica do etanol. O número de mols de produtos gasosos formados em relação ao número de mols convertidos para as reações realizadas em branco é mostrado na Figura 37.

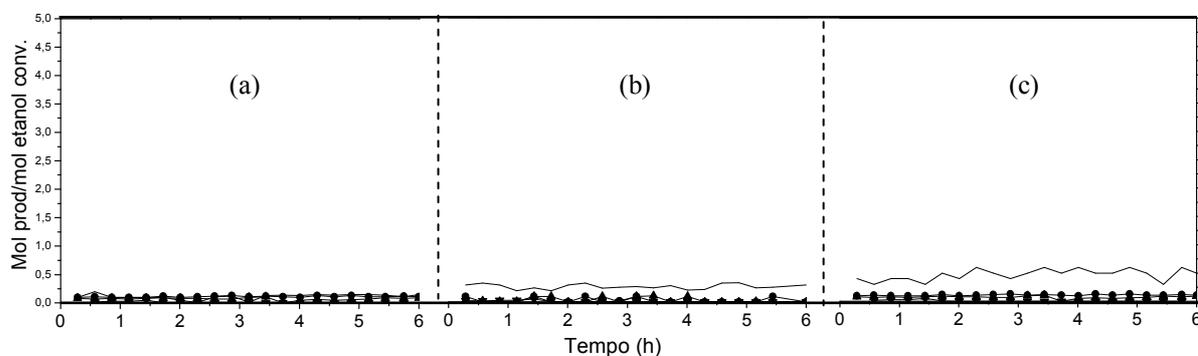


Figura 37: Reação de decomposição direta do etanol (a) e reforma a vapor de etanol (b) e (c) com reator em “branco”. (b) razão água:etanol 1:1 (c) razão água:etanol 3:1.
(– H₂, ● CH₄, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

Para a decomposição direta de etanol (Figura 37a) houve a formação de traços dos produtos gasosos, sendo que o produto majoritário foi o H₂, seguido por CH₄ e CO, variando entre 0,0 e 0,15 mol produzido por mol de etanol convertido.

Com a presença de água na proporção 1:1 e 3:1, (água:etanol) (Figura 37b e 38c), houve formação de H₂, porém a seletividade não foi superior a 0,6 mol produzido/mol convertido. As reações de decomposição do etanol ou reforma a vapor são espontâneas para temperaturas acima de 400 °C, indicando assim, a possibilidade de formação de pequenas quantidades de produtos gasosos. Todavia, nota-se que a seletividade para os produtos é muito baixa, quando comparada com a obtida na presença de catalisadores, resultados estes que serão mostrados a seguir.

5.7.2 – Reações com os catalisadores mássicos – LaNi_(1-x)Co_xO₃

5.7.2.1 – Reações de decomposição direta do etanol

Nos ensaios catalíticos envolvendo a reação de decomposição direta do etanol a 600 °C, de acordo com a Tabela 13, verificou-se uma conversão de etanol (41%) para o catalisador LaNiO₃ e 12% para o catalisador LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃. Para os demais catalisadores, contendo maiores teores de cobalto, as atividades catalíticas foram ainda menores e o catalisador LaCoO₃ não apresentou atividade. Devido a baixa atividade catalítica, os gráficos da seletividade dos catalisadores LaNi_{0,50}Co_{0,50}O₃, LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃ e LaCoO₃ não foram apresentados.

A presença do cobalto diminuiu a atividade catalítica para reações de decomposição direta de etanol, uma vez que o volume do efluente líquido coletado após a reação (Tabela 13) para o catalisador LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃ foi aproximadamente 50% superior, quando comparado com o obtido para o catalisador LaNiO₃. Para os demais catalisadores, o volume do efluente líquido coletado estava próximo a 14 mL,

indicando que praticamente não houve reação química, uma vez que o volume de etanol alimentado durante as 6 h de reação foi 15 mL.

Através da análise dos efluentes líquidos, realizada por cromatografia gasosa (Tabela 13), verificou-se que o etanol não reagido foi o produto majoritário. Além do etanol, para o catalisador LaNiO_3 foi identificado acetaldeído e traços de éter etílico e para os demais catalisadores, acetaldeído e traços de éter etílico e acetona.

Tabela 13: Análises dos efluentes líquidos formados nas reações de decomposição direta do etanol.

	Catalisador	Acetaldeído (mL)	Etanol (mL)	Conv. Etanol (%)	Líquido (mL)
Etanol	LaNiO_3	0,6	8,0	41	8,8
	$\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$	0,7	12,2	12	13,1
	$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	1,5	13,0	-	14,6
	$\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$	1,3	12,1	-	14,1
	LaCoO_3	1,8	12,4	-	14,5
	LaNiO_3 700°C	0,3	3,1	76	3,5

Para verificar o efeito da temperatura sobre o comportamento reacional foram realizados ensaios com os catalisadores LaCoO_3 e LaNiO_3 a 500°C e 700°C. De acordo com os resultados, o catalisador LaCoO_3 não apresentou atividade nessa faixa de temperatura, porém para o catalisador LaNiO_3 , o aumento da temperatura contribuiu para um aumento na conversão do etanol, mas, a 500°C houve uma redução na conversão logo no início da reação e após a primeira hora a atividade catalítica já era nula.

A menor quantidade de efluente líquido (3,5mL) foi verificada para o catalisador LaNiO_3 a 700°C, que também apresentou a menor quantidade de acetaldeído e ausência de outros sub-produtos.

A seletividade para os produtos gasosos formados está apresentada na Figura 38. Verifica-se que o catalisador LaNiO_3 (Figura 38a) apresentou um aumento

na seletividade para C_2H_4 com o aumento da temperatura de reação (Figura 38b). Para o catalisador $LaNi_{0,75}Co_{0,25}O_3$ (Figura 38c), a seletividade para os produtos gasosos foi menor quando comparado com a seletividade do $LaNiO_3$ (Figura 38a)

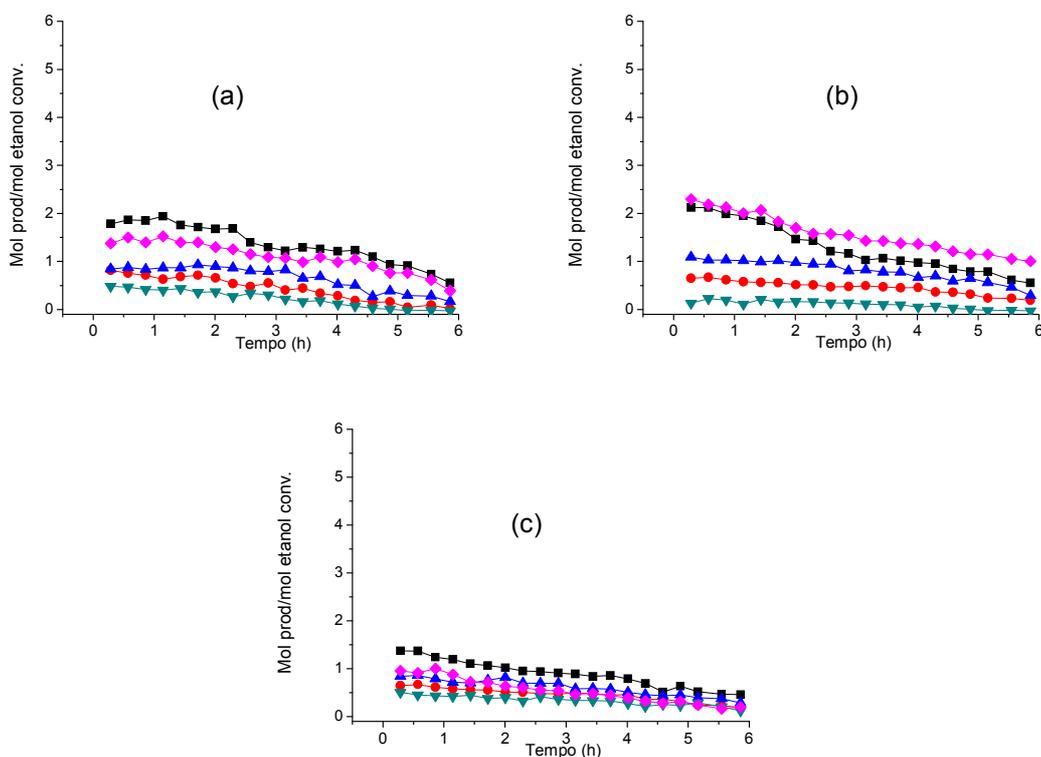


Figura 38: Reação de decomposição direta de etanol.
 (a): $LaNiO_3/600^\circ C$; (b) $LaNiO_3/700^\circ C$ (c) $LaNi_{0,75}Co_{0,25}O_3/600^\circ C$
 (● CH_4 , ■ H_2 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

5.7.2.2 – Razão molar de alimentação etanol:água = 1:1

A adição de água em etanol, na razão molar 1:1, contribuiu para um aumento significativo na atividade catalítica para todos os catalisadores estudados, quando comparada com os ensaios catalíticos envolvendo a decomposição direta de etanol. Inicialmente a avaliação catalítica foi realizada em uma única temperatura ($600^\circ C$),

porém, devido as diferenças nas atividades catalíticas, obtidas para os catalisadores LaNiO_3 e LaCoO_3 , foram realizados ensaios também a 500°C para ambos os catalisadores e a 700°C para o catalisador LaCoO_3 .

A Tabela 14 apresenta a composição dos efluentes líquidos formados após os ensaios catalíticos. De um modo geral, o aumento da temperatura aumentou a conversão do etanol e diminuiu a formação do acetaldeído.

Tabela14: Análise dos efluentes líquidos formados após os ensaios catalíticos.

Razão	Catalisador	Acetaldeído (mL)	Etanol (mL)	Conv. Etanol (%)	Líquido (mL)
1:1	LaNiO_3 500°C	0,4	1,6	89	3,0
	LaNiO_3 600°C	0,2	1,1	92	2,6
	$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ 500°C	0,5	3,6	77	6,5
	$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ 600°C	0,7	4,1	80	5,9
	LaCoO_3 500°C	3,3	5,0	49	10,4
	LaCoO_3 600°C	1,7	4,1	55	9,8
	LaCoO_3 700°C	1,0	1,9	62	4,1

A diferença entre o volume de líquido (mL) e a soma dos volumes de etanol e acetaldeído (Tabela 14) é devida a presença da água.

Os produtos gasosos obtidos nas reações de reforma a vapor de etanol na razão etanol/água (1/1) para os catalisadores LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, e LaCoO_3 em diferentes temperaturas, são mostrados na Figura 39. De acordo com os resultados, a presença de água contribuiu para aumentar a atividade do catalisador LaCoO_3 , uma vez que na ausência de água, este catalisador não se mostrou ativo. O catalisador que apresentou maior seletividade para H_2 foi o LaNiO_3 a 600°C . Comparativamente, o catalisador LaCoO_3 apresentou, a 700°C , seletividade para hidrogênio próxima à obtida pelo LaNiO_3 a 600°C (3,5 mol produzido/mol convertido) (Figura 39-a2 e 39-c3).

Para o catalisador $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ o aumento da temperatura aumentou a seletividade para os produtos gasosos.

Nas temperaturas de 500 °C e 600 °C o catalisador LaNiO_3 apresentou valores próximos de seletividade para CH_4 e CO_2 (Figura 39-a1,a2), porém a 600°C, as seletividades para CO e H_2 foram superiores, quando comparadas com as obtidas a 500°C. Possivelmente, o aumento na conversão do etanol para esse catalisador (Tabela 14) pode favorecer reações como a decomposição direta do etanol (Reação 6) e o CH_4 formado reagir com a H_2O (reação de reforma) produzindo CO e H_2 .

A seletividade para H_2 com o catalisador LaNiO_3 foi constante durante às 6 h de reação e, para os demais catalisadores, a seletividade dos produtos diminuiu com o tempo de ensaio reacional.

A diminuição na seletividade do CH_4 pode estar relacionada a formação de carbono (coque). Uma vez formado, de acordo com Comas et al., (2004), a acidez do carbono contribui na formação de eteno (C_2H_4), justificando assim a formação deste produto, ao decorrer do tempo reacional.

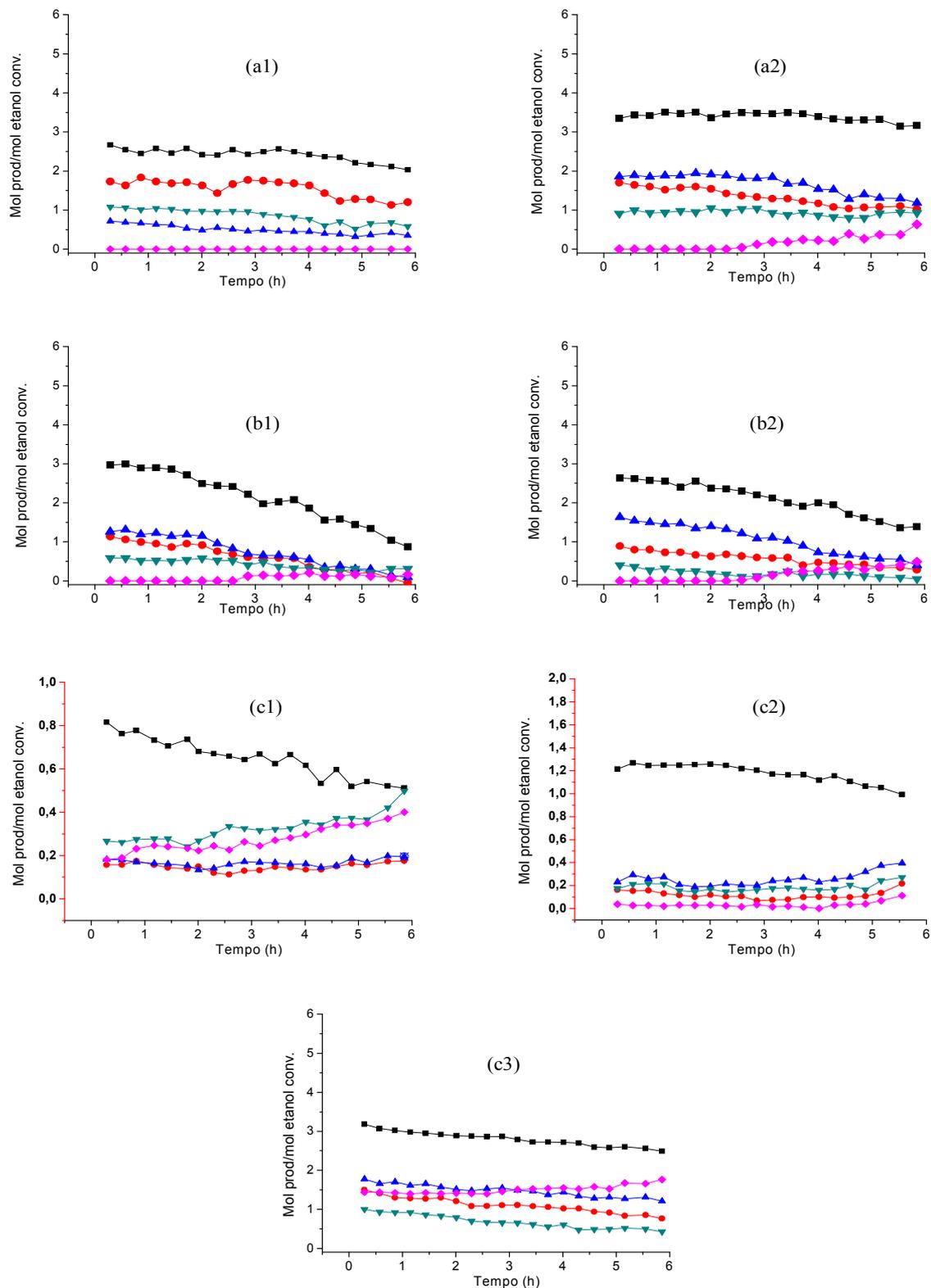


Figura 39: Ensaio catalítico na razão etanol:água = 1:1. (a1) LaNiO₃ (500°C); (a2) LaNiO₃ (600°C); (b1) LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (500°C); (b2) LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (600°C); (c1) LaCoO₃ (500°C); (c2) LaCoO₃ (600°C); (c3) LaCoO₃ (700°C). (●) CH₄, (■) H₂, (▲) CO, (▼) CO₂, (◆) C₂H₄

5.7.2.3 – Razão molar de alimentação etanol:água = 3:1

A atividade catalítica dos óxidos tipo perovskita $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ para a reação de reforma a vapor de etanol foi investigada a 500 °C e 600 °C na razão molar água:etanol 3:1. Foram realizados, também, ensaios com dois tipos de catalisadores distintos no mesmo leito fixo. A Figura 40 ilustra esse tipo de ensaio catalítico realizado e nomeado como “Ensaio Catalítico A”, que representa a presença de apenas um único tipo de catalisador, e “Ensaio catalítico AB” ou “Ensaio catalítico BA”, representando ensaios catalíticos com dois tipos distintos de catalisadores. O objetivo deste tipo de ensaio catalítico AB ou BA foi verificar ou não semelhanças na atividade do catalisador $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$ com seus pares LaNiO_3 e LaCoO_3 , respeitando as massas utilizadas. A quantidade de catalisador para o Ensaio Catalítico A, foi 60 mg, e para o “Ensaio catalítico AB” ou “Ensaio catalítico BA”, 30 mg + 30 mg, isto é, a mesma massa utilizada no ensaio catalítico, porém na proporção 1:1.

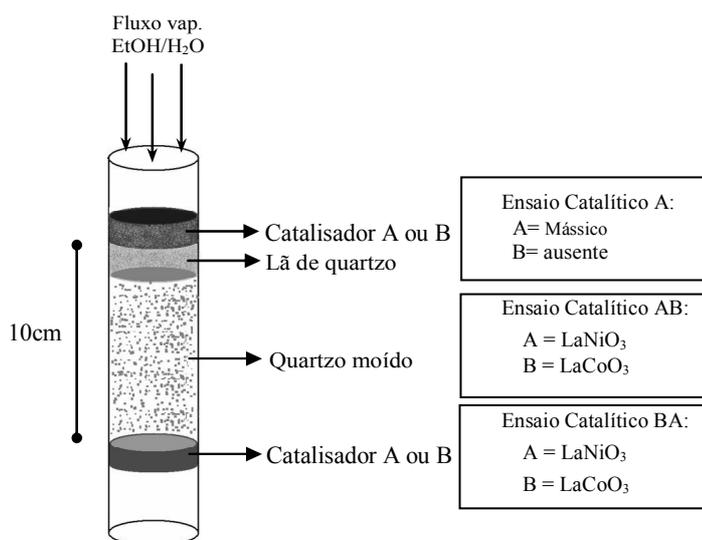


Figura 40. Exemplo do ensaio catalítico via dois leitos fixos e leito simples.

A composição dos produtos líquidos da reação foi majoritariamente água e etanol, e, em alguns casos, verificou-se a presença de acetaldeído. A formação desse subproduto variou com a quantidade de cobalto no catalisador (Tabela 15).

Tabela 15: Análise dos efluentes líquidos formados após os ensaios catalíticos.

Razão	Temp.	Catalisador	Acetaldeído (mL)	Etanol (mL)	Conv. Etanol (%)	Líquido (mL)
3:1	500°C	LaNiO ₃	-	0,8	87	4,5
		LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	0,7	2,5	52	7,0
		LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃	1,9	4,2	37	9,8
		LaNi _{0,25} Co _{0,75} O ₃	2,7	5,4	34	12,1
		LaCoO ₃	3,9	6,5	25	13,5
	600°C	LaNiO ₃	-	0,1	99	3,8
		LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	-	1,3	82	4,5
		LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃	0,5	2,7	65	5,1
		LaNi _{0,25} Co _{0,75} O ₃	1,1	2,4	68	5,7
		LaCoO ₃	2,1	3,5	55	7,3
		“Leito catalítico AB” LaNiO ₃ + LaCoO ₃	-	-	100	3,6
		“Leito catalítico BA” LaCoO ₃ + LaNiO ₃	0,2	0,9	88	5,4

Observando a Tabela 15, em ambas as temperaturas, a conversão de etanol (em %) para os ensaios envolvendo apenas um único catalisador, diminuiu com a diminuição de níquel nos catalisadores. A 600 °C, o catalisador LaNiO₃ apresentou 99% de conversão de etanol, enquanto que o catalisador LaCoO₃ foi de 55%. Essa diminuição na conversão de etanol foi acompanhada pela formação de acetaldeído.

Os testes catalíticos a 500 °C, quando comparados com os realizados a 600°C, apresentaram maior formação de efluente líquido, com maiores diferenças para os catalisadores contendo cobalto. Para os catalisadores LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃ e LaCoO₃ a baixa atividade catalítica, que será discutida a seguir, justifica a alta quantidade de efluente líquido (12,1 mL e 13,5 mL, respectivamente).

Teoricamente, a quantidade dos metais níquel e cobalto nos ensaios catalíticos AB ou BA é equivalente a quantidade contida no ensaio com o catalisador

$\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$. Porém, ambos os ensaios catalíticos AB e BA resultaram em um aumento da conversão, pois o ensaio catalítico AB ($\text{LaNiO}_3+\text{LaCoO}_3$) apresentou conversão similar a do LaNiO_3 , enquanto que no ensaio catalítico BA ($\text{LaCoO}_3+\text{LaNiO}_3$) a conversão foi comparável à obtida com o catalisador $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$.

Para os ensaios catalíticos “A” com os catalisadores contendo maiores porcentagens de cobalto, especificamente $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,20}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ e LaCoO_3 , foi observada a presença de pequenos traços de éter etílico, acetona e acetato de etila, porém para os ensaios catalíticos AB e BA, mesmo com a presença de cobalto, não houve indícios da presença desses subprodutos. Foi verificada também, uma grande diferença quando se compararam os ensaios catalíticos AB e BA, pois para o ensaio catalítico AB todo o etanol foi convertido, sem a presença de subprodutos.

O número de mols de gás produzido por mol de etanol convertido em função do tempo de reação está representado nas Figuras 41, 42 e 43.

Verificou-se que o aumento de água na razão etanol:água (3:1), levou a um aumento na seletividade para os produtos gasosos. Para o catalisador LaCoO_3 , na razão 1:1 a 600 °C (Figura 39-c2), a seletividade para os produtos foi similar a obtida a 500 °C na razão 3:1 (Figura 41-e).

A seletividade para os produtos gasosos nas reações a 600 °C (Figura 42) aumentou quando comparada com as reações a 500°C (Figura 41).

De acordo com os resultados a 500 °C na razão 3:1 (Figura 41), os catalisadores com maiores teores de cobalto apresentaram uma diminuição da seletividade para os gases formados, devido a baixa conversão do etanol e baixa atividade catalítica. Verificou-se que o catalisador LaNiO_3 (Figura 41-a) apresentou

com o decorrer do tempo reacional, um aumento na quantidade de CH_4 e diminuição de H_2 , indicando assim, a ocorrência da reação entre $\text{CO} + \text{H}_2$ produzindo CH_4 e H_2O (reação 4).

Para as duas temperaturas estudadas foi observada a presença de eteno para os catalisadores $\text{LaNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ e LaCoO_3 e, ao decorrer do tempo reacional, houve uma diminuição do mesmo. A presença de eteno nos produtos de reação é indesejada devido à diminuição da seletividade para H_2 , além de poder sofrer reações de polimerização levando à formação de coque e desativando o catalisador. Possivelmente, a diminuição do eteno pode estar relacionada à formação do coque e, de acordo com a Tabela 16, os catalisadores com maiores teores de cobalto apresentaram maiores quantidades de coque ao longo das 6 h de reação.

Nos ensaios envolvendo leito duplo (Figura 43), somente houve formação de eteno (menor de 1%) para o ensaio catalítico BA ($\text{LaCoO}_3 + \text{LaNiO}_3$). Sabe-se que a formação do C_2H_4 , acontece principalmente devido as propriedades ácidas das superfícies dos catalisadores, como por exemplo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou coque (Comas et al 2004).

A 500 °C e a 600 °C observa-se baixa formação de CO, sendo maior a formação de CO_2 . Uma razão entre $\text{CO}_2/\text{CO} > 1$ foi verificada para o catalisador $\text{LaNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ ao longo das 6h de reação. A baixa formação de CO, CO_2 e CH_4 a 500 °C pode ser devido a baixa capacidade do cobalto de quebrar a ligação C-C da molécula de etanol, dificultando a formação de produtos com um carbono (Zhang et al., 2006). A 600 °C a formação dos produtos CH_4 , CO e CO_2 aumenta e estes resultados estão de acordo com os obtidos por Barroso et al. (2006),

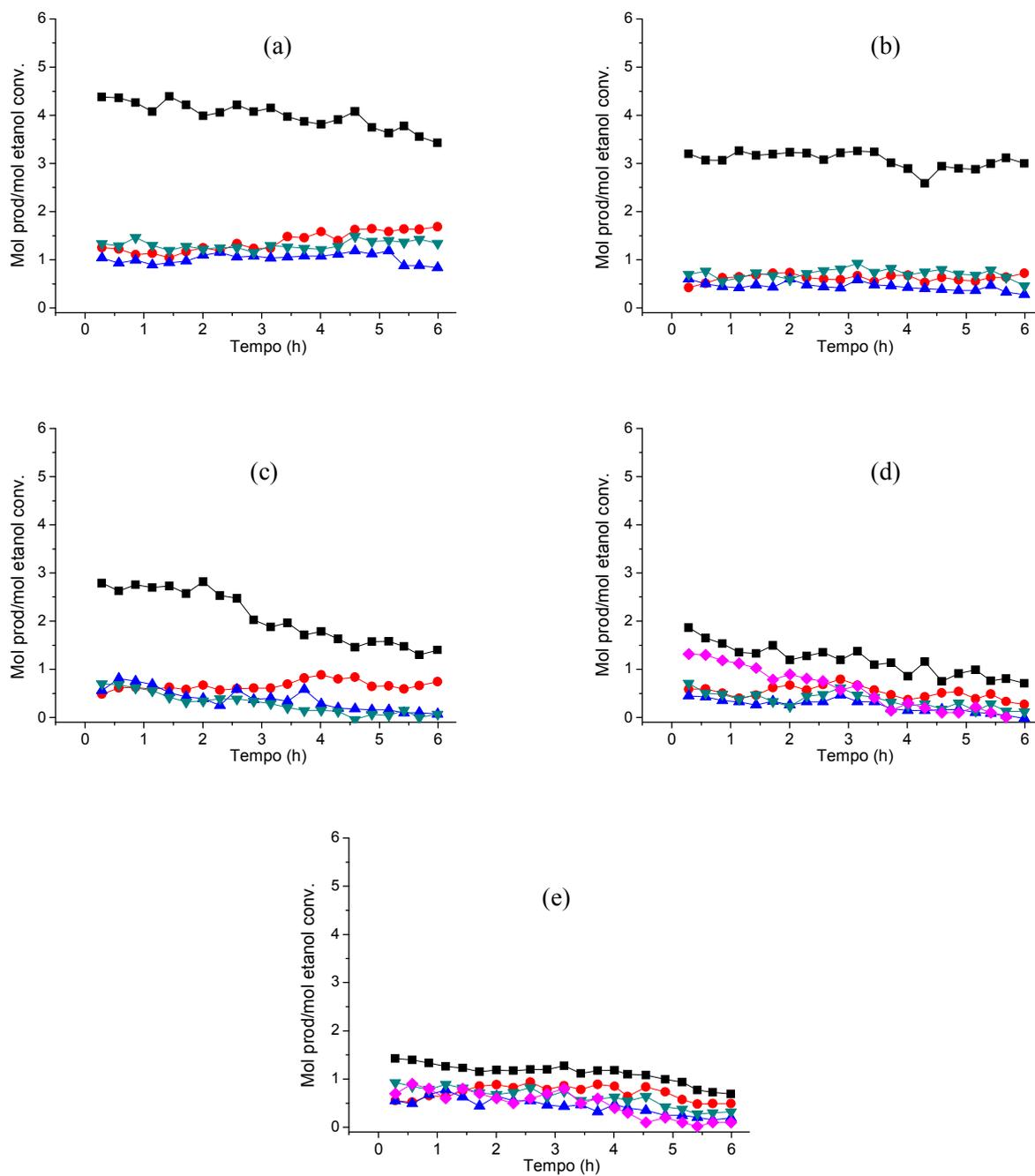


Figura 41: Ensaio catalítico a 500°C na razão etanol:água = 3:1.
 (a) LaNiO_3 ; (b) $\text{LaNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$; (c) $\text{LaNi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_3$; (d) $\text{LaNi}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$; (e) LaCoO_3
 (● CH_4 , ■ H_2 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

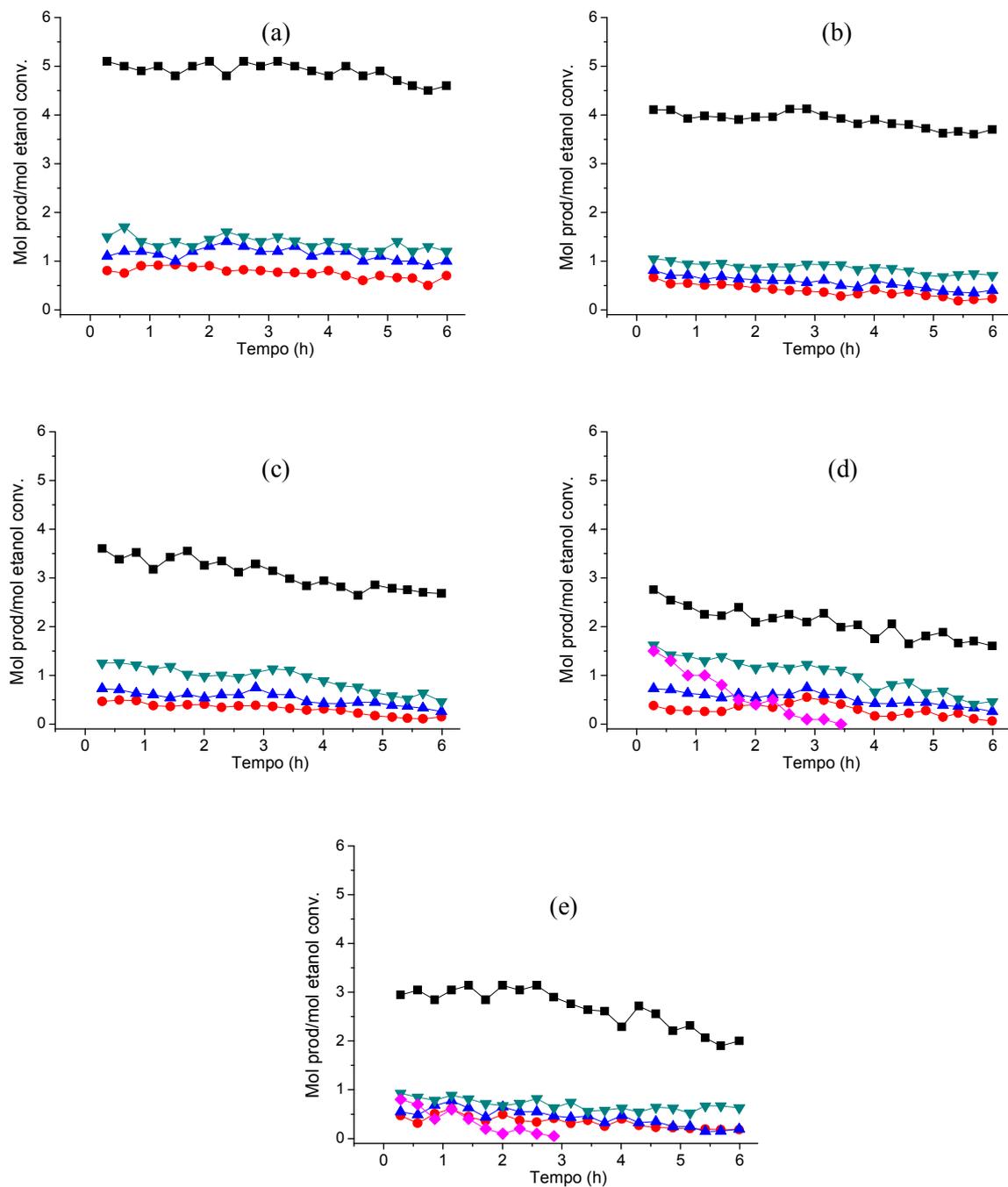


Figura 42: Ensaio catalítico a 600 °C na razão etanol:água = 3:1.
 (a)LaNiO₃; (b)LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃; (c)LaNi_{0,50}Co_{0,50}O₃; (d)LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃; (e)LaCoO₃
 (●) CH₄, (■) H₂, (▲) CO, (▼) CO₂, (◆) C₂H₄)

De acordo com os resultados envolvendo os ensaios catalíticos AB e BA (Figura 43), a seletividade para H₂ sobre o leito AB apresentou valores próximos ao catalisador LaNiO₃, contudo, houve também um aumento na razão CO₂/CO e diminuição do CH₄, indicando assim o favorecimento da reação de reforma de metano.

Para o ensaio catalítico BA, quando comparado com o ensaio catalítico AB, houve uma redução da seletividade a H₂ e a CO₂, aumento da formação de CH₄, e os valores do CO foram próximos. A seletividade a H₂ para esse ensaio pode ser comparada com valores da seletividade com o catalisador LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃. A diminuição da seletividade a CO₂, juntamente com o aumento na produção do CH₄, indica que a reação de reforma do CH₄ é menos favorecida, quando comparada com a reação do ensaio catalítico AB, e a maior concentração de metano favoreceu a diferença do coque produzido (Tabela 16).

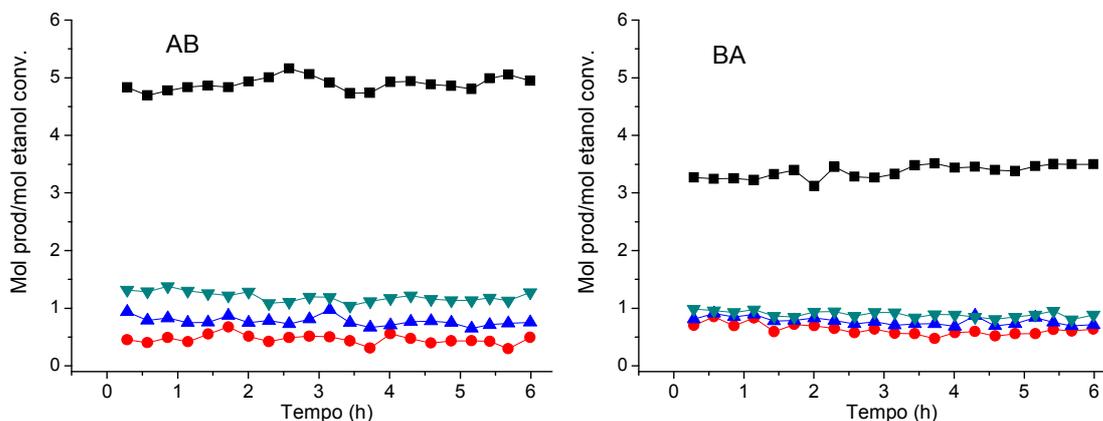


Figura 43: Ensaios catalíticos a 600 °C na razão etanol:água = 3:1 dos ensaios catalíticos AB e BA.

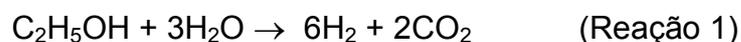
(● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

A Tabela 16 apresenta a formação de carbono ao longo da reação para todos os catalisadores e ambas as temperaturas estudadas.

Tabela 16: Formação de carbono durante as 6 h de ensaio catalítico

Catalisador	Carbono (mmol)	
	500 °C	600 °C
LaNiO ₃	8,6	7,1
LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	9,0	8,2
LaNi _{0,50} Co _{0,50} O ₃	8,5	10,8
LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	11,5	14,9
LaCoO ₃	10,2	15,6
Leito catalítico 1 (LaNiO ₃ + LaCoO ₃)	-	6,7
Leito catalítico 2 (LaCoO + LaNiO)	-	8,1

Levando em consideração a razão molar da alimentação (etanol:água; 1:3), a reação de reforma de etanol levaria a produção máxima de H₂ e CO₂ de 75% e 25%, respectivamente, segundo a Reação 1,



porém, a presença de produtos como CH₄ e CO, indicam a ocorrência de reações intermediárias e favorecimento de outras reações, tais como reação de decomposição (Reação 6) e formação de coque (Reações 12 e 13). De acordo com os resultados dos ensaios catalíticos, pode-se verificar que o catalisador LaCoO₃ melhorou a sua atividade quando foi substituído parcialmente pelo níquel e para as reações envolvendo os dois leitos catalíticos, o leito AB apresentou maior seletividade para o CO₂ e menor para o CO, juntamente com uma menor seletividade para metano, sugerindo a ocorrência simultânea da reação shift (Reação 3) e reforma a vapor do metano (Reação 41).

Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	(Reação 3)
Decomposição	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$	(Reação 6)
Coque	$\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	(Reação 12)
	$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	(Reação 13)
Reforma	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	(Reação 40)
	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$	(Reação 41)
	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	(Reação 42)

5.7.3 – Catalisadores suportados na razão molar 3:1

Os catalisadores LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$ e LaCoO_3 suportados em SiO_2 , ZrO_2 e Al_2O_3 foram avaliados nas reações de reforma a vapor de etanol na razão etanol:água 3:1, a 600 °C.

A Tabela 17 apresenta o volume dos efluentes líquidos coletados após 6 h de ensaio catalítico. Observa-se que para os catalisadores suportados em SiO_2 (LN-S, LNC-S e LC-S), o volume aumentou de acordo com o teor de cobalto nos catalisadores. E ao contrário, para os catalisadores suportados em ZrO_2 (LN-Z, LNC-Z e LC-Z), o volume dos efluentes diminuiu de acordo com o teor de cobalto. Para os catalisadores suportados em Al_2O_3 (LN-A, LNC-A e LC-A), o volume foi praticamente constante. A conversão do etanol foi inversamente proporcional a quantidade de efluente (líquido não reagido). Essa relação pode também ser verificada para a formação do carbono. Normalmente, os catalisadores que apresentam alta atividade catalítica produzem maiores quantidades de coque. A formação de coque, pode favorecer a seletividade para eteno, devido a acidez do carbono.

Tabela17: Análise dos efluentes líquidos formados após os ensaios catalíticos (6 h), razão etanol:água = 3:1.

Catalisador	Coque (mmol)	Conversão do Etanol (%)	Efluente Líquido(mL)
LN-S	15,8	95	6,9
LNC-S	12,5	85	7,1
LC-S	12,6	77	7,8
LN-Z	16,3	64	8,3
LNC-Z	15,1	82	7,4
LC-Z	13,6	89	6,6
LN-A	18,3	65	7,5
LNC-A	17,0	50	7,1
LC-A	19,3	66	7,8

5.7.3.1 – Catalisadores suportados em Al₂O₃

A evolução da reação com o tempo para os catalisadores suportados em Al₂O₃ é apresentada na Figura 44. Para os catalisadores LNC-A e LC-A houve uma diminuição na seletividade para a maioria dos produtos, quando compara-se ao catalisador LN-A. Porém em relação ao CH₄, observa-se um aumento para o catalisador LC-A.

Para todos os catalisadores, inicialmente obteve-se uma produção de H₂ superior aos outros gases, mas após os primeiros minutos de reação esta produção é superada pela alta formação de C₂H₄. Estes resultados concordam com os encontrados por Liguras et al., (2003). A principal causa para esse comportamento é a acidez da Al₂O₃, que favorece a produção do C₂H₄ e, como consequência, leva à formação de carbono, desativando assim o catalisador.

Para o catalisador LN-A verificou-se que a razão CO₂/CO é inferior a 1, indicando um desfavorecimento da formação de CO₂ em relação a CO, devido a inibição das reações de oxidação pelo excesso de água. (Kang et al., 2003).

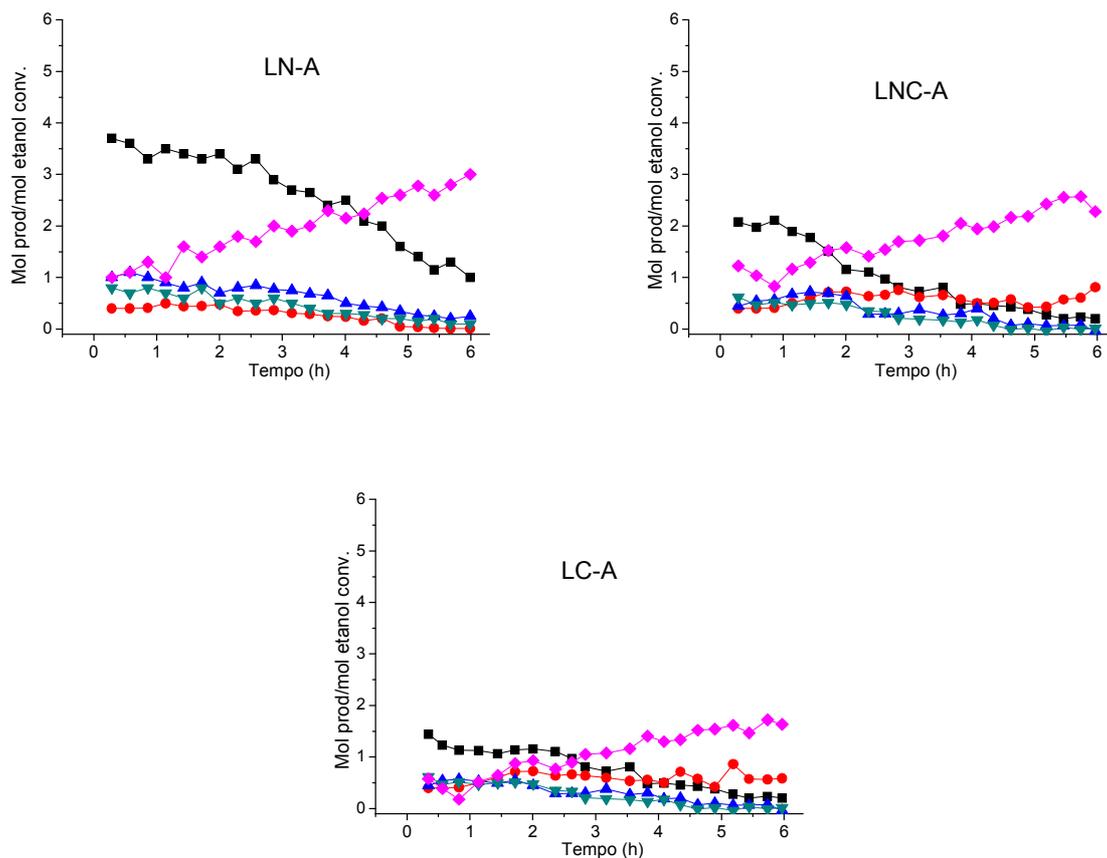


Figura 44: Ensaio catalítico a 600 °C na razão etanol:água = 3:1 dos catalisadores suportados em Al₂O₃
 (● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

5.7.3.2 – Catalisadores suportados em SiO₂

Os catalisadores suportados em SiO₂ foram os que apresentaram as melhores conversões de etanol, quando comparadas aos outros suportes, e a evolução da reação com o tempo para esses catalisadores é apresentada na Figura 45.

Para o catalisador LN-S observa-se alta estabilidade durante o tempo de reação. Para os catalisadores LNC-S e LC-S, a diminuição da concentração dos produtos gasosos pode indicar a desativação com o tempo reacional. Não foi

observada a formação de eteno sobre nenhum dos catalisadores e a presença de CH_4 diminuiu, obedecendo a ordem $\text{LN-S} > \text{LNC-S} > \text{LC-S}$.

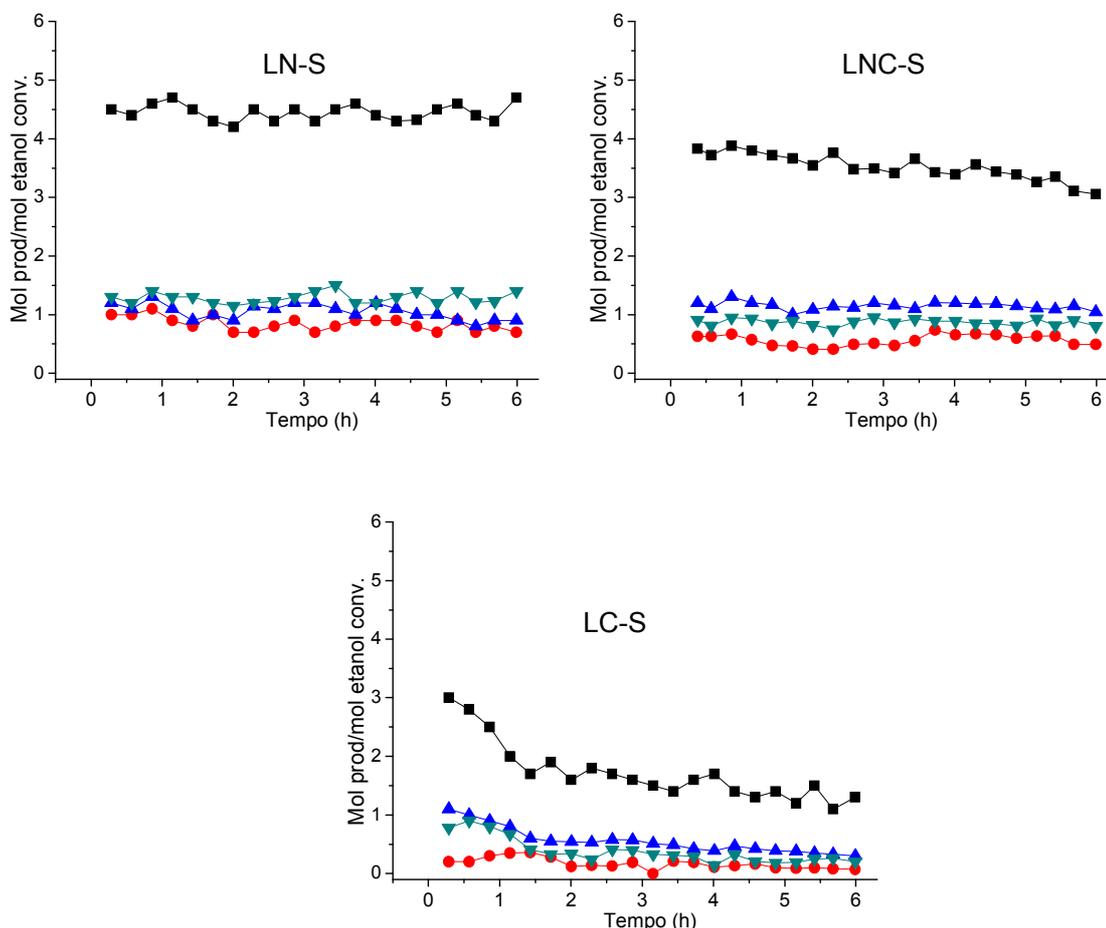


Figura 45: Ensaio catalítico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ na razão etanol:água = 3:1 dos catalisadores suportados em SiO_2

(● CH_4 , ■ H_2 , ▲ CO , ▼ CO_2 , ◆ C_2H_4)

A relação $\text{CO}_2/\text{CO} > 1$ foi observada para o catalisador LN-S e, para os catalisadores LNC-S e LC-S, a seletividade do CO foi superior a do CO_2 . Em temperaturas próximas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ pode ocorrer menor formação de CO_2 , comparado à formação de CO e, conseqüente, diminuição da razão CO_2/CO , indicando novamente que a reação deslocamento gás-água é desfavorecida a altas

temperaturas. O aumento de H_2 pode ser devido à reação de reforma a vapor de CH_4 e não pela reação deslocamento gás-água (Diagne et al., 2002). A 600 °C, o aumento de CO e diminuição de CH_4 e CO_2 indicam que as reação de reforma a vapor do CH_4 e a reação reversa de deslocamento gás-água ocorrem como reações majoritárias.

5.7.3.3 – Catalisadores suportados em ZrO_2

A evolução da reação com o tempo para os catalisadores suportados em ZrO_2 é apresentada na Figura 46. Para o catalisador LN-Z houve uma diminuição considerável na formação do H_2 no decorrer do ensaio catalítico, caracterizando-se como uma possível desativação. A diminuição da quantidade de H_2 foi acompanhada com um aumento na formação do C_2H_4 .

A quantidade de coque para o catalisador LN-Z foi maior que para os catalisadores LNC-Z e LC-Z. Possivelmente, a formação de coque pode contribuir no aumento da seletividade para eteno.

O comportamento dos catalisadores suportados em ZrO_2 apresentou uma inversão na razão CO_2/CO durante o tempo reacional. Nas primeiras horas, os catalisadores LN-Z e LNC-Z apresentaram a razão CO_2/CO maior que 1. Decorridas 3 h de reação, essas razões inverteram, permanecendo assim ate o final das reações. A diminuição da razão CO_2/CO (catalisadores LN-Z e LNC-Z) pode ser atribuída à ocorrência da reação de reforma do CH_4 , uma vez que a produção deste composto diminui com o tempo reacional, e da reação reversa da shift.

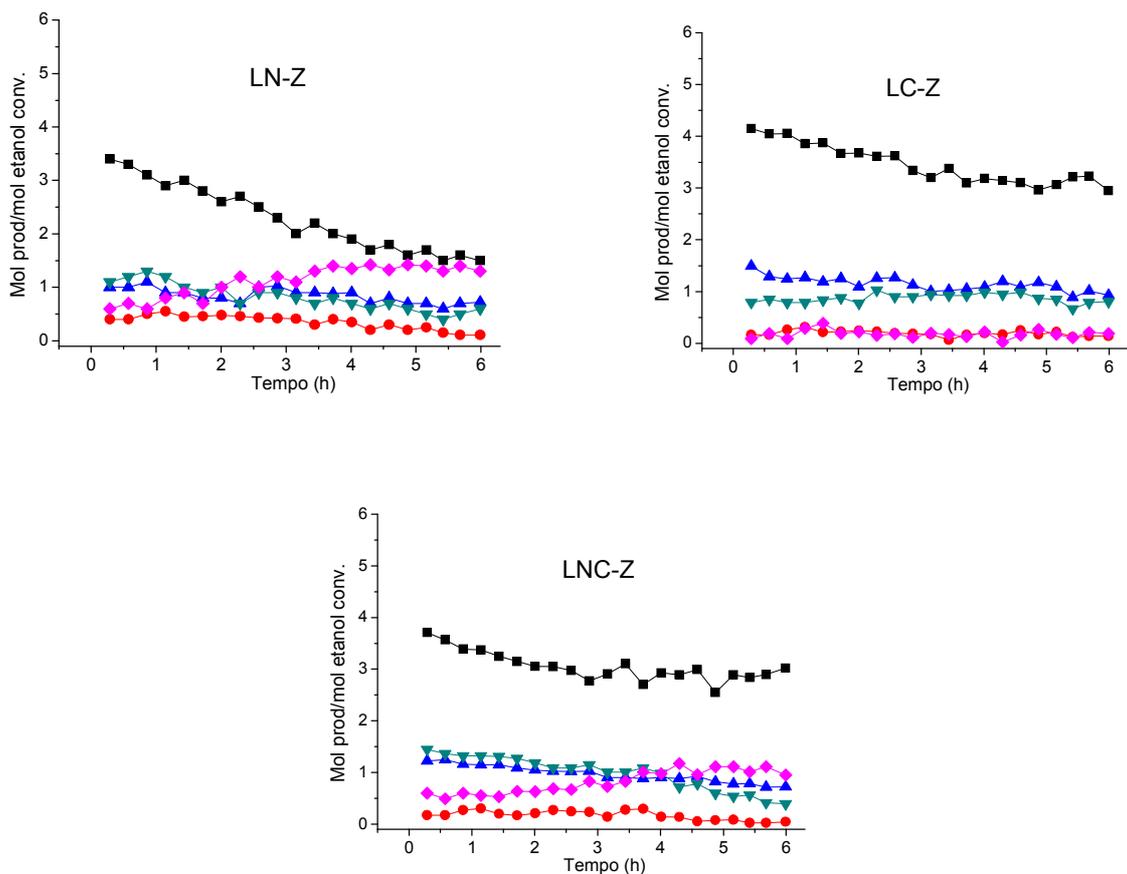


Figura 46: Ensaio catalítico a 600°C na razão etanol:água = 3:1 dos catalisadores suportados em ZrO₂

(● CH₄, ■ H₂, ▲ CO, ▼ CO₂, ◆ C₂H₄)

As Figuras 47, 48 e 49 apresentam a seletividade média a H₂ e a razão CO₂/CO, durante as 6h de reação.

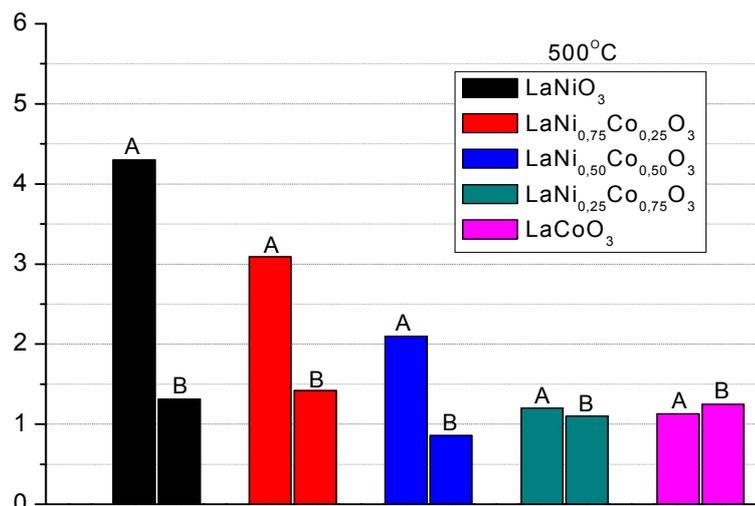


Figura 47: Comparação entre a seletividade de H₂ (A) e razão CO₂/CO (B) para os catalisadores nas reações de reforma a vapor de etanol (3:1) a 500 °C .

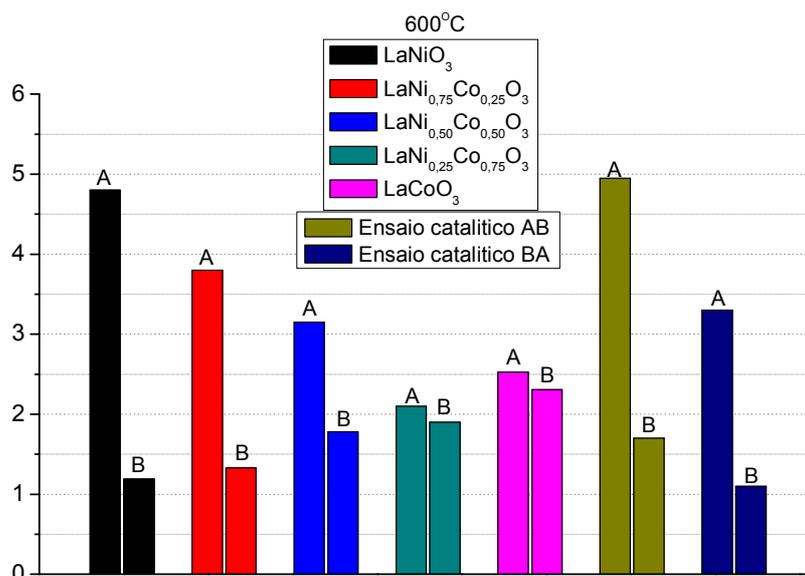


Figura 48: Comparação entre a seletividade de H₂ (A) e razão CO₂/CO (B) para os catalisadores nas reações de reforma a vapor de etanol (3:1) a 600 °C .

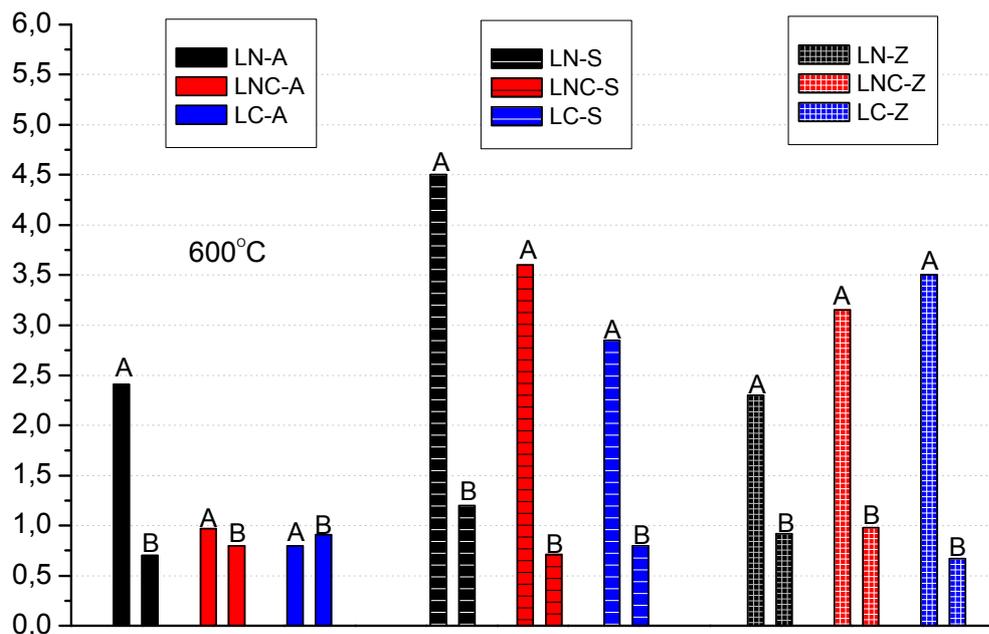


Figura 49: Comparação entre a seletividade de H₂ (A) e razão CO₂/CO (B) para os catalisadores suportados nas reações de reforma a vapor de etanol (3:1) a 600 °C

Observando as Figuras 47 e 48 verifica-se que a seletividade para H₂ é maior a 600 °C, preferencialmente para os catalisadores LaNiO₃ e “ensaio catalítico AB”, e ela diminui com o aumento do teor de cobalto na perovskita. Pode-se dizer que a temperatura é um fator importante para melhorar a formação de H₂.

A 500°C, os catalisadores LaCoO₃ e LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃ apresentaram menores seletividades devido a desativação ao longo do tempo de reação, porém quando houve um aumento na temperatura de reação (600°C) o LaCoO₃ apresentou um pequeno aumento no valor da seletividade a H₂ (2,1 para 2,5), quando comparado com o LaNi_{0,25}Co_{0,75}O₃. Esse aumento na seletividade a H₂ para o catalisador contendo cobalto foi evidenciado principalmente para os catalisadores suportados em ZrO₂ (Figura 49).

A seletividade para H₂ dos catalisadores suportados pode estar relacionada com características estruturais do catalisador, pois os catalisadores suportados em

SiO₂ foram os que apresentaram maiores áreas superficiais (Tabela 4) e, conseqüentemente, apresentaram maiores seletividades. Em relação aos catalisadores suportados em Al₂O₃, a baixa seletividade é devido a desativação nas primeiras horas de reação. Em relação a razão CO₂/CO, verifica-se que o catalisador LaNiO₃ apresentou uma menor razão quando comparado ao LaNi_{0,75}Co_{0,25}O₃, porém as razões foram bem próximas, mesmo em diferentes temperaturas (500 °C e 600 °C). Isto pode ser devido a ocorrência da reação shift (favorecida a temperaturas abaixo de 600°C).

Para as reações a 600 °C, a razão CO₂/CO aumentou conforme aumentou o teor de cobalto na estrutura, Isto pode ser devido a reação de decomposição direta do etanol não estar sendo favorecida (reação 6) e parte do metano formado estar sendo reformado (reação 41), levando a um aumento do CO₂.

5.8 – Reações catalíticas com análise de XANES in situ

De acordo com os estudos reacionais in situ, realizados após o RTP-XANES (item 5.6), para a maioria dos catalisadores testados durante a reforma a vapor de etanol, na razão etanol:água 3:1, não foram observadas mudanças relativas nos espectros. Os produtos gasosos da reação foram acompanhados pela análise in situ através da espectrometria de massas, identificando assim a presença dos gases H₂, CO₂, CO, CH₄, CH₃-CH₂-OH, e H₂O. A Tabela 18 relaciona os catalisadores que apresentaram mudanças nas intensidades durante ou após os ensaios catalíticos.

Tabela 18: Catalisadores que apresentaram mudanças na intensidade dos espectros XANES durante as reações.

Catalisador	Borda-K Cobalto	catalisador	Borda-K Níquel
LaCoO ₃	Não	LaNiO ₃	Não
LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	Não	LaNi _{0,75} Co _{0,25} O ₃	Não
LC-A	sim (oxidação)	LN-A	sim (oxidação)
LNC-A	Não	LNC-A	Não
LC-S	sim (redução)	LN-S	Não
LNC-S	Não	LNC-S	Não

De acordo com a Tabela 18, verifica-se que os catalisadores mássicos não apresentaram mudanças nas intensidades dos espectros de XANES, enquanto que os catalisadores suportados, LC-A, LN-A e LC-S, sofreram oxidação ou redução durante as reações, conforme pode ser visto na Figura 50.

Durante as reações de reforma a vapor de etanol/XANES, o catalisador LC-S apresentou uma pequena alteração na intensidade do espectro, indicando uma redução do cobalto (Figura 50-a). De acordo com os dados de RTP (Tabela 12), este catalisador apresentou apenas 48% de redução, isto é, 52% ainda se encontram na forma de cobalto oxidado. Através dos estudos da atividade catalítica, o catalisador

LC-S apresentou como produto majoritário H_2 e, possivelmente, a presença deste reduz parte do cobalto que se encontrava na forma oxidada.

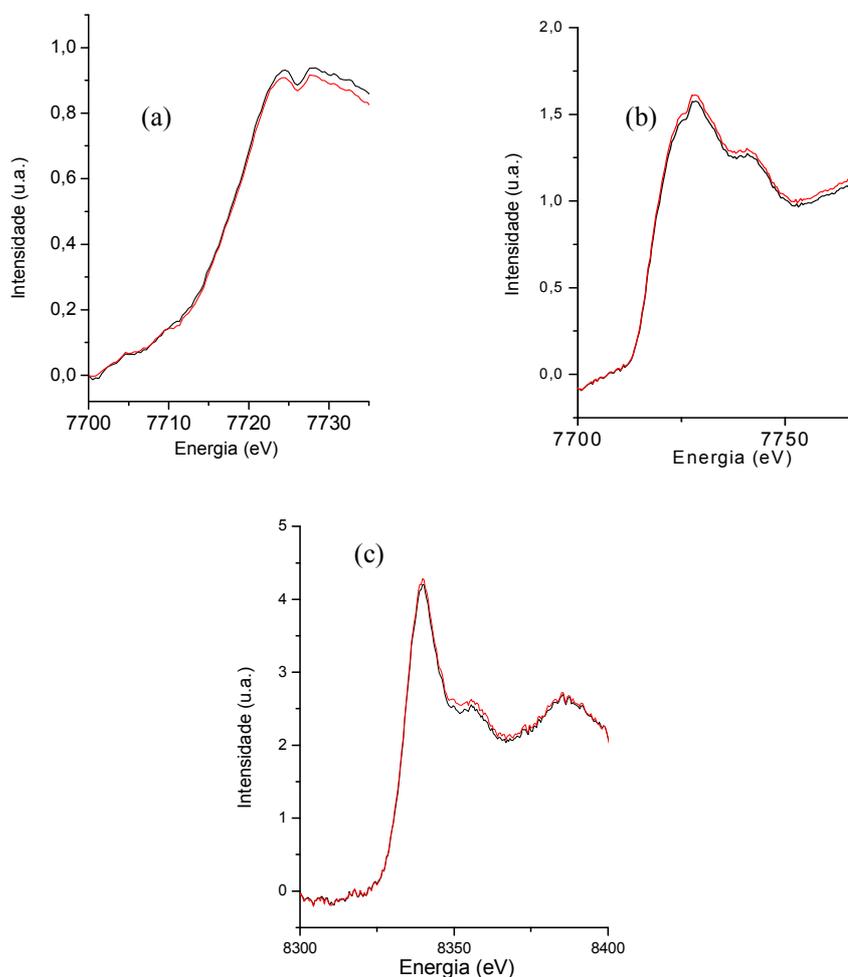


Figura 50: Reações in situ/XANES.
 (a) LC-S/borda Co; (b) LC-A/borda Co; (c) LC-A/borda Ni;
 (I) início da reação; (II) final da reação

Para os catalisadores LC-A e LN-A foi verificado que após as reações in situ, o catalisador apresentou um pequeno aumento na intensidade do espectro, indicando assim a ocorrência de oxidação. Através dos ensaios reacionais de ambos os catalisadores suportados em Al_2O_3 (Figura 44) foi verificada uma diminuição considerável na formação de H_2 , indicando uma tendência para a desativação. Com

a desativação e a ausência de gases redutores, como H_2 , a oxidação do cobalto/níquel é favorecida devido ao ambiente oxidativo (água/etanol).

Essas possibilidades ainda estão sendo investigados e deve-se levar em consideração outros fatores, como por exemplo, a ativação dos catalisadores na linha de reação é realizada com H_2 concentrado e para os estudos in situ foi utilizado H_2 diluído ($5\%H_2/N_2$). Essas diferenças devem ser avaliadas, pois possivelmente os espectros de RTP-XANES que apresentaram a forma oxidada, podem não ser totalmente consistentes com as fases obtidas no processo de ativação na linha catalítica, realizada com H_2 concentrado.

CAPÍTULO VI

6 – CONCLUSÕES

O método da co-precipitação mostrou-se eficiente para a obtenção dos óxidos do tipo perovskita e sua estrutura foi comprovada por DRX, indicando a formação de uma única fase cristalina para todos os catalisadores preparados, com exceção do catalisador $\text{LaNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$, que mostrou picos relativos ao La_2O_3 . Não foram encontrados os picos relativos ao NiO para esse catalisador, indicando assim, a possibilidade do uso de excesso do nitrato de lantânio durante a etapa de preparação do catalisador. Esse método da co-precipitação também se mostrou eficaz em relação às áreas superficiais dos catalisadores, que foram próximas ou superiores as obtidas por outros métodos.

A análise química comprovou os teores dos metais contidos nos catalisadores e os resultados de RTP mostraram que os catalisadores reduzem em duas faixas principais de temperatura e, de acordo com os cálculos das áreas, juntamente com as possíveis equações de redução dos catalisadores e análises de DRX das amostras reduzidas, verificou-se a formação de espécies de NiO durante a etapa de redução. Em discordância com alguns autores, picos relativos ao NiO ou CoO encontrados no perfil de TPR, não são relativos aos pequenos cristais presentes na estrutura da perovskita, pois os picos de NiO, foram observados e comprovados após a primeira etapa de redução.

Para os catalisadores suportados, houve formação de outras fases oxidas, devido as interações suporte-perovskita ou suporte-metal, principalmente para os catalisadores suportados em SiO_2 e Al_2O_3 , verificadas pela diminuição no grau de

redução, via análises de RTP. Para o suporte ZrO_2 foram identificados apenas os picos referentes a fase cristalina do suporte, juntamente com a fase perovskita.

De acordo com os estudos de RTP-XANES verificou-se que após a redução, os catalisadores mássicos de níquel, analisados na borda K do níquel, apresentaram perfis semelhantes ao espectro do Ni^0 padrão e os catalisadores de cobalto, analisados pela borda K de cobalto, após o RTP-XANES, apresentavam espectros parcialmente relativos a forma oxida e a forma metálica, sugerindo que estes catalisadores de cobalto podem apresentar maior resistência à redução, quando comparados aos contendo níquel.

Todos os catalisadores mássicos estudados foram ativos para a reação de reforma a vapor de etanol. Em relação aos catalisadores suportados, as perovskitas suportadas em SiO_2 foram as que apresentaram melhor atividade catalítica e os catalisadores suportados em Al_2O_3 apresentaram desativação durante o ensaio catalítico.

Em comparação, os catalisadores mássicos $LaNiO_3$ e $LaNiO_3+LaCoO_3$ (AB) foram os que apresentaram os melhores resultados frente a seletividade a hidrogênio e baixa produção de subprodutos da reação. A substituição parcial do níquel pelo cobalto diminuiu a atividade catalítica, favorecendo também a produção de eteno, acetaldeído e maior deposição de coque. Possivelmente, a melhoria da atividade catalítica para os ensaios envolvendo dois catalisadores distintos AB ou BA se deve ao maior tempo de contato das fases ativas com os catalisadores.

CAPÍTULO VII

7 – Referências Bibliográficas

AGROCIM. Disponível em: <http://www.agrocim.com.br/noticia/brasil-e-o-maior-produtor-de-etanol-de-canadeacucar.html>. Acesso em: 27 março 2010.

ALIFANTI, M.; FLOREA, M.; SOMACESCU, S.; PARVULESCU, V.I.; Supported cerovskita for total oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, p. 33–39, 2005.

APARICIO, P. F.; RAMOS, I.R.; RUIZ, A. G. Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 343–356, 1997.

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

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

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

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

BELLIDO, J. D. A. ; ASSAF, ELISABETE M. Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 24-32, 2008.

BIALOBOK, B.; TRAWCZYNSKI, J.; MISTA, W.; ZAWADZKI, M.; Ethanol combustion over Sr and Ce doped LaCoO₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.72, p. 395–403, 2007.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v.3 (4-6), 1998.

BORG, R.J.; DIENES, G.J. **The Physical Chemistry Of Solid**, Academic Press, Inc. San Diego, CA, USA.1987.

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.

CHOI, S.O.; MOON S.H.; Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v.146, p.148–153, 2009.

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

COLONNA, S.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P.; Zirconia supported La, Co oxides and LaCoO₃ perovskite: structural characterization and catalytic CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 180, p.161–168, 2002.

Cui, Y.; Zhang, H.; Xu, H.; Li, W.; The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/a-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 60–69, 2007.

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

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

DUPEYRAT, C.B.; VALDERRAMA, G., MENESES, A.; MARTINEZ, F.; BARRAUL, J.; TATIBOUET, J.M.; Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 248, p.143-151, 2003.

EMTU-SP, Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos de São Paulo; Governo do Estado de São Paulo. Disponível em <<http://www.emtu.sp.gov.br/h2>> . Acesso em: 6 de junho de 2010.

ERMAKOVA, M. A., ERMAKOV, D. Y.; Effect of interaction between components in Nickel-Silica catalysts on the yield of carbon in methane decomposition. **Kinetics and Catalysis**, v. 44, p. 290-299, 2003.

ERMAKOVA, M. A. e ERMAKOV, D. Yu., Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. **Catalysis Today**, v. 77, p. 225-235, 2002.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONDAKIDES, 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.

GARCIA, J.S., Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. **Perovskitas Preparadas pelo método Citrato como catalisadores para Reação de Redução de NO com CO**, São Carlos, 2003.

GARCIA DE LA CRUZ, R.M.; FALCÓN, H.; PEÑA, M.A., FIERRO J.L.G.; Role of bulk and surface structures of La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite-type oxides in methane combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, p. 45–55, 2001.

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.

GONZALO-AGUILA G.; GRACIA, F.; ARAYA P.; CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, p. 16–24, 2008.

IMELIK, B., VEDRINE, J.C., Catalyst Characterization, **Physical Techniques for Solid Materials**, Plenum Press, New York, 1994.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, p.171-180, 1995.

HOREL, J., GLEISLER, J., **Global Environmental Change: An Atmospheric Perspective**, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.

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

HUANG L.; BASSIR, M.; KALIAGUINE, S.; Reducibility of Co^{3+} in perovskite-type LaCoO_3 and promotion of copper. **Applied Surface Science**, v. 243, p. 360–375, 2005.

HUESO J.H.; COTRINO, J.; CABALLERO, ESPINOS, J.P.; GONZÁLEZ-ELIPE, A.R.; Plasma catalysis with perovskite-type catalysts for the removal of NO and CH_4 from combustion exhausts, **Journal of Catalysis**, v. 247, p.288–297, 2007.

ILEANA D. LICK, I.D.; CARRASCULL, A., PONZI, M.; PONZI, E.N.; BOTTO, I.L.; Structural aspects of the Co/ZrO_2 catalytic system: Effect of the chemical synthesis, **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 327–332, 2005.

IMELIK, B., VEDRINE, J.C., **Catalyst Characterization, Physical Techniques for Solid Materials**, Plenum Press, New York, 1994.

Isto É. **Assim deve ser o mundo**. Dezembro 2009, N°2093, p.94.

KADDOURI, A.; MAZZOCCHIA, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO_2 or $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ catalysts used for ethanol steam reforming. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 339-345, 2004.

KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; NORIKO, I.; SUGITANI, Y.; Synthesis of high surface area LaMnO_{3+d} by a polymerizable complex method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.283, p.102-105, 1999.

KANG, M.; SONG, M.W., LEE, C.H. Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO/CeO_2 composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.251, p.143-156, 2003.

KUGAI, J., SUBRAMANI, V.; SONG. C.; ENGELHARD, M.H.; CHIN, Y.H.; Effects of nanocrystalline CeO_2 supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst of oxidative steam reforming of ethanol, **Journal of Catalysis**, v.238, p.430-440, 2006.

LADAVOS, A.K., POMONIS, P.J.; Mechanistic aspects of NO+CO reaction on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.00-1.50$) perovskite-type oxides. **Applied Catalysis A: General**, v.165, p.73-85, 1997.

LADAVOS A. K., POMONIS P.J.; Nox process in the presence of CO on perovskites La-Ni supported on Al_2O_3 and ZrO_2 . **Catalysis Today**, v.17, p.181-188, 1993.

LEE, Y. N.; LAGO, R. M.; FIERRO, J.L.G.; CORTÉS, V.; SAPIÑA, F.; MARTÍNEZ, E.; Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p.17-24, 2001.

LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, 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.

LIMA, S.M.; ASSAF, J.M.; PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G.; Structural features of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 94-104, 2006.

LIU, Y., ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T.; Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A: Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles use for CH_4 oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 213-221, 2002.

MARCOS, P.J.B.; GOUVÊA, D.; Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pó de ZrO_2 durante a síntese pelo método Pechini. **Cerâmicas**, v.50, p.38-42, 2004.

MERINO, N. A.; BARBERO, B.P.; GRANGE, P.; CADÚS, L.E.; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterization, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane. **Journal of Catalysis**, v. 231, p. 232-244, 2005.

MIZUNO, N.; YAMATO, M.; TANAKA, M.; MISONO, Reactions of carbon monoxide and nitric oxide over $\text{La}_{2-x}\text{A}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_4$. A potassium tetrafluoronickelate (K_2NiF_4)-type mixed oxide. **Chemistry of Materials**, v.1, p. 232-236, 1989.

NAKAMURA T.; G. PETZOW, L.J.GAUCKLER,; Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. **Materials Research Bulletin**. V. 14, p. 649, 1979.

NAN YI, N.; CAO, Y.; SU, Y.; DAI, W.L.; HE, H.Y; FAN, K.N; Nanocrystalline LaCoO₃ perovskite particles confined in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 249–253, 2005.

NATILE M.M.; POLETTO, F.; GALENDA, A.; GLISENTI, A.; MONTINI, T.; ROGATIS, L.; FORNASIERO P.; La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} Perovskites: Influence of the Co/Fe Atomic Ratio on Properties and Catalytic Activity toward Alcohol Steam-Reforming, **Chemistry of Materials**. V. 20, p. 2314–2327, 2008.

NAVARRO, R.M.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; VILLORIA, J.A.; GONZÁLES-JIMÉNEZ, I.D.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G.; Effect of Ru on LaCoO₃ perovskite-derived catalyst properties tested in oxidative reforming of diesel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 247–258, 2007.

NOGUEIRA, L.A.H.; **Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**, Itajubá, Unifei, 2008.

PETER, S.D.; GARBOWSKI, E., PERRICHON, V., PRIMET, M., **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 57-61, 2004.

PORTAL Célula a combustível. Disponível em: www.celulaacombustivel.com.br
acesso em: 27 março 2010.

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNÈS, C.; LIBS S.; KIENNEMANN,A.; Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition. **Applied Catalysis A**, v.180, p.163-173, 1999.

RECHE, T.V.; **Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co-Cu/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, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RIDA, K.; BENABBAS, A.; BOUREMMAD, F.; PEÑA, M.A.; SASTRE, E.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; Effect of strontium and cerium doping on the structural characteristics and catalytic activity for C₃H₆ combustion of perovskite LaCrO₃ prepared by sol–gel . **Applied Catalysis B: Environmental** v.84, p. 457–467, 2008.

RIVAS, I.; ALVAREZ, J.; PIETRI, E.; PEREZ-ZURITA, M.J.; GOLDWASSER, M.R.; Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. **Catalysis Today**, v. 149, p. 388–393, 2010.

RYNKOWSKI J.; SAMULKIEWICZ, P.; LADAVOS, A.K.; POMONIS, P.J.; Catalytic perovskite of reduced LaSrNiO perovskite-like oxide for CO₂ reforming CH₄. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, p. 1-9, 2004.

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

SANGEETHA N.M.; VEGGEL, F.C. J. M.; Lanthanum Silicate and Lanthanum Zirconate Nanoparticles Co-Doped with Ho³⁺ and Yb³⁺: Matrix-Dependent Red and Green Upconversion Emissions. **Journal of Physical Chemistry C**. 113 (33), p. 14702–14707, 2009.

Sethuraman R., N. Bakhshi N.N., Katikaneni, S.P.; Idem, R.O.; Production of C₄ hydrocarbons from Fischer–Tropsch synthesis in a follow bed reactor Consisting of Co–Ni–ZrO₂ and sulfated-ZrO₂ catalyst beds. **Fuel Processing Technology**, v. 73, p. 197-222, 2001.

ÖZKARA-AYDINOĞLU S., ERHAN-AKSOYLU A.; Carbon dioxide reforming of methane over Co-X/ZrO₂ catalysts (X=La, Ce, Mn, Mg, K). **Catalysis Communications**. V.11, p. 1165–1170, 2010.

TANABE, E.Y.; ASSAF, E.M. Óxidos do tipo Perovskitas para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 32, p. 1129-1133, 2009.

TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; TASCÓN, J.D.; **Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide**, Academic Press, New York, 1989.

TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; **Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides**. Marcel Dekker, New York, 1993.

TOFAN, C.; KLVANA, D.; KIRCHNEROVA, J.; Decomposition of nitric oxide perovskite oxide catalysts: effect of CO₂, H₂O and CH₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 311-323, 2002.

TOMIYAMA, S.; TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; YOSHIDA, S.; Preparation of Ni/SiO₂ catalyst with high thermal stability for CO₂-reforming of CH₄. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 349–361, 2003.

URASAKI, K.; TOKUNAGA, K.; SEKINE, Y.; MATSUKATA, M.; KITUCHI, E. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on Perovskite-type oxides. **Catalysis Communications**, v.9, p. 600-604, 2008.

VALDERRAMA G.; KIENNEMANN A.; GOLDWASSER, M.R.; La-Sr-Ni-Co-O based Perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO₂ reforming of methane. **Journal of Power Sources**, v.195, p. 1765–1771, 2010.

WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHIMUDT, 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.

WANG W.; ZHANG, H.; LIN, G.; XIONG, Z.; Study of Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentrations. . **Applied Catalysis B: Environmental**, v.24, p. 219-232, 2000.

WEST, A. R.; **Solid State Chemistry and Its Applications**. Chincewster, John Wiley and Sons, 1997.

XIULAN, C.; YUAN, L.; New methods to prepare ultrafine particles of some Perovskite-type oxides. **Chemical Engineering Journal**, v.78, p. 205–209, 2010.

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

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

ZHANG, Y.; ZHANG Y.; FENG,C.; QIU, C.; WEN, Y.; ZHAO, J.; Amination of ethanol to acetonitrile over Ni-doped Co/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 10, p.1454–1458, 2009.

ANEXO A

