UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GABRIELLA RIBEIRO FERREIRA

Catalisador de Níquel Suportado em Céria Dopada com as Terras Raras
Gd, Sm e Nd para Reforma a Vapor de Etanol

São Carlos

2018

GABRIELLA RIBEIRO FERREIRA

Catalisador de Níquel Suportado em Céria Dopada com as Terras Raras Gd, Sm e Nd para Reforma a Vapor de Etanol

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2018

“ De tudo, ficaram três coisas:
a certeza de que ele estava sempre começando,
a certeza de que era preciso continuar
e a certeza de que seria interrompido antes de terminar.
Fazer da interrupção um caminho novo.
Fazer da queda um passo de dança,
do medo uma escada,
do sono uma ponte,
da procura um encontro.

Fernando Sabino

Aos meus pais, José Eustáquio e Neuza, pelo inestimável suporte,
amor e compreensão em todos os momentos e ao Frederico, por todo
companheirismo, paciência e carinho ao longo destes anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, José Eustáquio e Neuza, por estarem sempre ao meu lado, apoiando as minhas decisões, mesmo que muitas vezes não concordem com elas. Agradeço o apoio, a sensibilidade e a destreza com que lidaram com as minhas fragilidades e qualidades.

Agradeço ao Frederico por ser um namorado companheiro e grande amigo, por ouvir os choramingos nos momentos de afobação e festejar as alegrias. Obrigada por corrigir os meus textos, fazer as análises, ajudar a corrigir as minhas falhas e me ensinar a ver a vida de uma forma mais simples.

Agradeço a professora Elisabete pela orientação, pelos conselhos e por tirar o melhor de mim.

Agradeço aos amigos do laboratório por todos esses anos sorrindo e chorando juntos: Guilherme, Thaisa, Débora, Alessandra, Vivian, Marco, Cordeiro, Larissa, Leticia, Fran, Kariny, Tati, Fernando. Agradeço especialmente ao Guilherme, chefinho, e a Débora pelos inúmeros conselhos ao longo do desenvolvimento dessa tese e pela paciência infinita; a Thaisa, por todos os bolos fornecidos e todos os “afff” ao longo desses anos; a Vivian; ao Marco e a Larissa pelos inúmeros momentos de descontração dentro e fora do laboratório, vocês foram ótimos.

Agradeço aos meus amigos de Brasília que mesmo distantes, sempre estiveram no meu coraçãozinho: Natália, Sarah, Olivia, Marcos, Prizitcha e Isaias. Devo agradecer aos amigos que a UnB me reservou Fabricio, ex-orientador e excepcional conselheiro, e Alan, pelas horas gastas em experimentos de termogravimetria.

Agradeço a todos os funcionários IQSC, em especial aos técnicos da CAQI pelas análises e pela paciência: Marcelo, Márcio, Paulo. Agradeço também aos funcionários do LNLS por todo o auxílio durante as análises.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de estudos, e também ao CNPq e a FAPESP por todo apoio à pesquisa.

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis é assunto de vital importância, principalmente quando se trata de combustíveis de fontes limpas e renováveis. Nesse aspecto, surge o hidrogênio (H_2), combustível limpo, obtido a partir de fontes renováveis, como o etanol. Para a obtenção do H_2 a partir do etanol, destaca-se a reforma a vapor. No entanto, a reforma a vapor apresenta alguns desafios como maximização da conversão e seletividade em H_2 , além da minimização na formação de carbono e dos seus precursores (acetaldeído e acetona), uma vez que a formação de carbono pode levar à perda da atividade do catalisador. Nesse contexto, a ideia deste trabalho foi desenvolver catalisadores a base de níquel (Ni) suportados em céria (CeO_2) dopados com os lantanídeos gadolínio (Gd), samário (Sm) e neodímio (Nd) para aplicação na reforma a vapor do etanol de modo a aumentar a conversão do etanol e a seletividade em H_2 , bem como minimizar a formação de carbono e de seus precursores. Para isso, fixou-se o teor de Ni em 5% e variou-se os teores dos dopantes em 1%, 5% e 10%, também sintetizou-se o catalisador sem presença de dopante para comparação. A partir desses catalisadores, fez-se a caracterização e os testes catalíticos a 400, 500 e 600 °C. Percebeu-se a formação de solução sólida para todos os dopantes (Gd, Sm e Nd), por meio da expansão dos parâmetros de rede, na qual a expansão de rede foi crescente com o aumento do teor de dopante e com o aumento do raio iônico do dopante. A adição de 1% de dopante nos catalisadores dopados com Sm e Nd levaram a um aumento significativo da área superficial específica, bem como a diminuição do tamanho do cristalito do suporte. A temperatura de reação na qual se observa os melhores resultados catalíticos foi a 600 °C de modo que houve uma conversão máxima de etanol, maiores seletividades em H_2 (acima de $2,80 \text{ mol}_{\text{prod.}} \cdot \text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$) e minimização na formação de espécies líquidas como a acetona e acetaldeído, bem como na formação de coque. A conversão do etanol nessa temperatura foi similar para todos os catalisadores, mas os catalisadores $5Ni_5GdCeO_2$ e $5Ni_5NdCeO_2$ apresentaram a maior seletividade a H_2 . No entanto, os catalisadores com a presença de Nd apresentaram as menores taxas de formação de coque.

ABSTRACT

The development of new technologies for fuel production is a vital issue, especially clean and renewable fuels. In this context, hydrogen (H_2), a clean fuel, is highlighted when it comes from renewable sources, such as ethanol. To obtain H_2 from ethanol, the steam reform is pointed out. However, steam reforming presents some challenges, such as maximizing conversion and H_2 selectivity, as well as minimizing the formation of carbon and its precursors (acetaldehyde and acetone), since carbon formation can lead to catalytic activity loss. In this context, the idea of this work is the development of nickel (Ni) based catalysts supported in ceria (CeO_2), doped with the lanthanides gadolinium (Gd), samarium (Sm) and neodymium (Nd), for ethanol steam reforming application in order to increase ethanol conversion and H_2 selectivity, as well as to minimize the formation of carbon and its precursors. For this, the Ni content was set at 5% and the dopant contents varied in 1%, 5% and 10%, the catalyst was also synthesized without presence of dopant for comparison. From these catalysts, the characterization and the catalytic tests were carried out at 400, 500 and 600 °C. The formation of a solid solution for all dopants (Gd, Sm and Nd) was observed by means of the network parameters expansion, in which the network expansion increased with increasing dopant content and with increasing dopant ionic radius. The addition of 1% dopant, to the Sm and Nd doped catalysts, led to a significant increase in specific surface area as well as a decrease in the support crystallite size. The reaction temperature at which the best catalytic results are observed is at 600 °C, so that there was a maximum conversion of ethanol, H_2 selectivity $2.80 \text{ mol}_{\text{prod}} \cdot \text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$, and minimization of liquid species formation, such as acetone and acetaldehyde, as well as the coke formation. Ethanol conversion at this temperature was similar for all catalysts, but the catalysts $5Ni_5GdCeO_2$ and $5Ni_5NdCeO_2$ showed the highest selectivity to H_2 . However, the catalysts with the presence of Nd presented the lowest rates of coke formation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação anual da demanda energética mundial per capita em (A) e preço do barril do petróleo em (B).....	16
Figura 2 – Aplicação do hidrogênio nas áreas de indústria.....	18
Figura 3 – Diagrama simplificado de uma célula a combustível com membrana.	19
Figura 4 – Célula a combustível para reforma direta (A) e indireta (B) de álcoois.	20
Figura 5 – Principais matérias-primas para a produção de hidrogênio.	21
Figura 6 – Principais regiões produtoras de etanol no cenário mundial.	22
Figura 7 – Formas de produção de etanol.	23
Figura 8 – Alguns caminhos reacionais que podem ocorrer durante a reforma a vapor do etanol, em destaque o etanol e os subprodutos líquidos.....	25
Figura 9 – Formação de carbono amorfo: em (A), esquema simplificado do recobrimento, e em (B), a micrografia eletrônica de transmissão do coque sobre catalisador de Rh/Al ₂ O ₃	29
Figura 10 – Formação de carbono filamentos: em (A), mecanismo de formação, e em (B), a micrografia eletrônica de transmissão do coque sobre catalisador de Ni/CeO ₂	30
Figura 11 – Adsorção do etanol sobre a fase ativa.	32
Figura 12 – Caminhos reacionais para a reforma a vapor do etanol sobre catalisador de Ni. .	33
Figura 13 – Caminhos reacionais possíveis sobre catalisadores em suportes ácidos (I) e básicos (II).....	34
Figura 14 – Representação bidimensional de vacâncias e de átomos de impureza substitucional e intersticial.	36
Figura 15 – Meia célula unitária de uma estrutura fluorita, mostrando o cátion dopante e vacância de oxigênio.	37
Figura 16 – Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.....	44
Figura 17 – Difrátogramas de raios X <i>ex situ</i> dos suportes em (a) região completa e em (b) região entre 27° e 35°. As legendas referem-se a (A) CeO ₂ , (B) 1GdCeO ₂ , (C) 5GdCeO ₂ e (D) 10GdCeO ₂	47
Figura 18 – Difrátogramas de raios X <i>ex situ</i> dos catalisadores, em (a) região completa e em (b) região entre 40° e 65°, na qual: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	49
Figura 19 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	50

Figura 20 – Perfis de redução a temperatura programada para os suportes com diferentes teores de Gd em (A) CeO ₂ , (B) 1GdCeO ₂ , (C) 5GdCeO ₂ e (D) 10GdCeO ₂	51
Figura 21 – Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de Gd em (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	52
Figura 22 – Difratomogramas de raios X <i>in situ</i> da região de 30° a 60° para os catalisadores a temperatura ambiente antes da redução em (A) e os catalisadores reduzidos a 500 °C em (B), na qual estão representados em (a) 5Ni_CeO ₂ ; (b) 5Ni_1GdCeO ₂ ; (c) 5Ni_5GdCeO ₂ ; e (d) 5Ni_10GdCeO ₂	53
Figura 23 – Espectro XANES para os catalisadores a temperatura ambiente (A) e reduzidos a 500 °C (B).	55
Figura 24 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 400 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂ . ..	57
Figura 25 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 500 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂ ..	60
Figura 26 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 600 °C para os catalisadores: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	62
Figura 27 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores pós-reação a 400 °C (a), 500 °C (b) e a 600 °C (c). As legendas referem-se a (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ , (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	65
Figura 28 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	66
Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 400 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	67
Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 500 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	68
Figura 31 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 600 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1GdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5GdCeO ₂ e (D) 5Ni_10GdCeO ₂	69
Figura 32 – Difratomogramas de raios X <i>ex situ</i> dos suportes em (a) região completa e em (b) região entre 27° e 35°. As legendas referem-se a (A) CeO ₂ , (B) 1SmCeO ₂ , (C) 5SmCeO ₂ e (D) 10SmCeO ₂	72
Figura 33 – Difratomogramas de raios X <i>ex situ</i> dos catalisadores, em (a) região completa e em (b) região entre 40° e 65°, na qual: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ , (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	73
Figura 34 - Perfis de redução a temperatura programada para os suportes com diferentes teores de Sm em (A) CeO ₂ , (B) 1SmCeO ₂ , (C) 5SmCeO ₂ e (D) 10SmCeO ₂	74

Figura 35 – Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de Sm, em (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ , (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	76
Figura 36 – Difrátogramas de raios X <i>in situ</i> da região de 34° a 54° para os catalisadores a temperatura ambiente antes da redução em (A) e os catalisadores reduzidos a 500 °C em (B), na qual estão representados em (a) 5Ni_CeO ₂ ; (b) 5Ni_1SmCeO ₂ ; (c) 5Ni_5SmCeO ₂ ; e (d) 5Ni_10SmCeO ₂	77
Figura 37 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 400 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ , (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	78
Figura 38 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 500 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ , (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	82
Figura 39 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 600 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ , (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	84
Figura 40 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores pós-reação a 400 °C (a), 500 °C (b) e a 600 °C (c). As legendas referem-se a (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ , (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	87
Figura 41 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ ; (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	88
Figura 42 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 400 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ ; (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	89
Figura 43 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 500 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ ; (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	90
Figura 44 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 600 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1SmCeO ₂ ; (C) 5Ni_5SmCeO ₂ e (D) 5Ni_10SmCeO ₂	91
Figura 45 – Difrátogramas de raios X <i>ex situ</i> dos suportes em (a) região completa e em (b) região entre 27° e 35°. As legendas referem-se a (A) CeO ₂ , (B) 1NdCeO ₂ , (C) 5NdCeO ₂ e (D) 10NdCeO ₂	94
Figura 46 – Difrátogramas de raios X <i>ex situ</i> dos catalisadores, em (a) região completa e em (b) região entre 40° e 65°, na qual: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ , (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	96
Figura 47 – Perfis de redução a temperatura programada para os suportes com diferentes teores de Nd em (A) CeO ₂ , (B) 1NdCeO ₂ , (C) 5NdCeO ₂ e (D) 10NdCeO ₂	97
Figura 48 – Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de Nd, em (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ , (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	98
Figura 49 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 400 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ , (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	100

Figura 50 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 500 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ , (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	103
Figura 51 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 600 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ , (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	104
Figura 52 - Difratoograma de raios X dos catalisadores pós-reação a 400 °C (a), 500 °C (b) e a 600 °C (c). As legendas referem-se a (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ , (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	108
Figura 53 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	109
Figura 54 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 400 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	110
Figura 55 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 500 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	111
Figura 56 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 600 °C: (A) 5Ni_CeO ₂ , (B) 5Ni_1NdCeO ₂ ; (C) 5Ni_5NdCeO ₂ e (D) 5Ni_10NdCeO ₂	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder calorífico superior e inferior para alguns combustíveis a 25 °C e 1 atm.	17
Tabela 2 – Sumário das características da reforma.	23
Tabela 3 – Teor de Ni e Gd nos catalisadores.	46
Tabela 4 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores.	46
Tabela 5 – Parâmetros de rede e tamanho de cristalito calculado para os suportes.	48
Tabela 6 – Temperaturas de redução relativas aos picos de maior e menor temperatura para os suportes e catalisadores.	51
Tabela 7 – Dados catalíticos relativos aos dados obtidos nas reações.	58
Tabela 8 – Teor de Ni e Sm nos catalisadores.	70
Tabela 9 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores.	71
Tabela 10 – Parâmetros de rede e tamanho de cristalito calculado para os suportes.	72
Tabela 11 – Temperaturas de redução relativas aos picos de maior intensidade para os suportes e catalisadores.	75
Tabela 12 – Dados catalíticos relativos aos dados obtidos nas reações.	79
Tabela 13 – Teor de Ni e Nd nos catalisadores.	92
Tabela 14 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores.	93
Tabela 15 – Parâmetros de rede e tamanho de cristalito calculado para os suportes.	94
Tabela 16 – Temperaturas de redução relativas aos picos de maior e menor temperatura para os suportes e catalisadores.	97
Tabela 17 – Dados catalíticos relativos aos dados obtidos nas reações.	101

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Hidrogênio.....	17
2.1.1 Células a Combustível.....	18
2.2 Produção de Hidrogênio	21
2.3 Etanol.....	22
2.4 Tecnologias para Produção de Hidrogênio a partir de Etanol.....	23
2.5 Reforma a Vapor do Etanol (RVE).....	24
2.5.1 Mecanismos de Reação	24
2.5.2 Formação de Coque.....	27
2.6 Catalisadores para Reforma	30
2.6.1 Fase Ativa.....	31
2.6.2 Suporte	34
2.6.3 Dopantes.....	35
3 OBJETIVOS.....	38
3.1 Objetivo Geral	38
3.2 Objetivos Específicos	38
4 PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Síntese dos Catalisadores de Ni Suportados em CeO ₂ Dopados com Lantanídeos.....	39
4.1.1 Síntese do Suporte	39
4.1.2 Síntese dos Catalisadores	39
4.2 Caracterização.....	40
4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	40
4.2.2 Fisissorção de Nitrogênio	40
4.2.3 Difração de Raios X <i>ex situ</i> (DRX <i>ex situ</i>).....	41
4.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR).....	41
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
4.2.6 Difração de Raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>).....	41
4.2.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X na Proximidade da Borda (XANES)	42
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.2.9 Análise Termogravimétrica (TG)	43
4.3 Testes Catalíticos	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Catalisadores de Ni Suportados em CeO ₂ Dopados com Gd.....	46

5.1.1	Caracterização dos Materiais.....	46
5.1.2	Atividade Catalítica.....	56
5.1.3	Formação de Coque.....	63
5.1.4	Considerações Gerais	69
5.2	Catalisadores de Ni Suportados em CeO ₂ Dopados com Sm.....	70
5.2.1	Caracterização dos Materiais.....	70
5.2.2	Atividade Catalítica.....	77
5.2.3	Formação de Coque.....	84
5.2.1	Considerações Gerais	91
5.3	Catalisadores de Ni Suportados em CeO ₂ Dopados com Nd.....	92
5.3.1	Caracterização dos Materiais.....	92
5.3.2	Atividade Catalítica.....	98
5.3.3	Formação de Coque.....	105
5.3.4	Considerações Gerais	112
6	CONCLUSÕES	114
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

1 Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis é de extrema importância devido ao grande consumo e a maior parte da demanda do mercado é por combustíveis fósseis, que são fontes não-renováveis e responsáveis por emissão de gases causadores do efeito estufa. Desta forma, busca-se novas tecnologias, na qual almeja-se que os combustíveis sejam de fontes limpas e renováveis.

O hidrogênio (H_2) possui um alto poder calorífico, que pode ser empregado na produção de energia por meio de células a combustível tanto em fontes estacionárias (para produção de energia para residências e indústrias, por exemplo) como em fontes móveis (como produção de energia em automóveis) (DINCER e ACAR, 2015; WINTER, 2009). No entanto, a principal forma de produção de hidrogênio é por fontes fósseis, como a reforma do metano. De forma a contornar o problema de substituição de combustíveis fósseis, sugere-se a aplicação de fontes renováveis.

Uma fonte renovável de interesse para o Brasil é o etanol, pois o país é um dos maiores produtores desse combustível. Devido ao fato do etanol brasileiro, ser obtido principalmente por meio da fermentação direta da cana-de-açúcar, sem necessidade de pré-tratamentos, o seu custo de obtenção é inferior às demais fontes amplamente usadas (tais como milho, beterraba, entre outros), que precisam sofrer hidrólise antes da fermentação (NI, LEUNG e LEUNG, 2007). Assim, o etanol brasileiro apresenta-se como uma fonte viável para a produção de etanol.

A principal forma de produção de hidrogênio a partir do etanol é por meio de reações de reforma e o processo que gera o maior rendimento em H_2 é a reforma a vapor (DELUGA et al., 2004). No entanto, para que as reações de reforma sejam viáveis cineticamente é necessário um catalisador.

Esse catalisador é basicamente composto de uma fase ativa, um suporte e em alguns casos, um dopante (HOU et al., 2015). A fase ativa é a responsável pela clivagem das ligações (principalmente da ligação C—C) e formação dos produtos (especialmente H_2). O suporte auxilia na dispersão da fase ativa, bem como no aumento da sua estabilidade mecânica e térmica. O dopante é utilizado para melhorar a atividade catalítica ou para evitar reações paralelas indesejadas, tais como a formação de carbono, pois este pode levar à desativação da superfície catalítica.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo estudar catalisadores contendo como fase Ni suportados em CeO_2 e dopados com os lantanídeos: Gd, Sm e Nd, na qual pretende-se compreender e avaliar o papel que estes dopantes possuem na conversão do etanol, na seletividade em H_2 e, principalmente, na formação de depósitos carbonáceos.

2 Revisão Bibliográfica

Os combustíveis são a força motriz da sociedade moderna. Os principais combustíveis da atualidade são de origem fóssil, como carvão, óleo e gás natural, que correspondem a 81,4% do total de combustíveis primários (DINCER e ACAR, 2015; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017). Os combustíveis fósseis são usados devido a capacidade de gerar grandes quantidades de energia, facilidade no transporte e baixo custo. No entanto, com o aumento contínuo da população e o aumento do padrão de vida, a demanda por combustíveis cresce significativamente como observado na Figura 1(A) (WORLD BANK, 2017). Esta grande demanda, aliada ao fato dos combustíveis fósseis serem limitados, gera uma instabilidade econômica mostrada por meio da variação do preço do barril de petróleo ao longo dos últimos 30 anos, Figura 1(B) (DAS e VEZIROĞLU, 2001; INDEX MUNDI, 2017). Além da instabilidade econômica, os combustíveis fósseis são desvantajosos também por uma perspectiva ambiental, uma vez que estão relacionados ao aquecimento global e à poluição urbana.

Figura 1 – Variação anual da demanda energética mundial per capita em (A) e preço do barril do petróleo em (B).

Fonte: dados retirados de WORLD BANK. **Energy use (kg of oil equivalent per capita)**. Disponível em: < <https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.PCAP.KG.OE> >. Acesso em: 02 out. 2017 e INDEX MUNDI. **Daily price of crude oil barrel**. Disponível em: < <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=petr%C3%B3leo-bruto-brent&meses=300> >. Acesso em: 02 out. 2017.

Desta forma, é necessário uma busca contínua por novos combustíveis ou novas formas de se obter combustíveis (COHEN, JOUTZ e LOUNGANI, 2011). Várias alternativas são estudadas para contornar este problema, dentre as quais estão: a energia nuclear, sobre a qual ainda há dúvidas sobre o seu uso como uma fonte barata e limpa de energia; os biocombustíveis,

que mesmo sendo de fontes renováveis, contribuem para a emissão de gases do efeito estufa; e o hidrogênio como fonte de energia limpa quando obtido de fontes renováveis (ADAMSON, 2004).

2.1 Hidrogênio

O gás hidrogênio (H_2) surge como alternativa para substituição dos combustíveis fósseis desde que obtido por meio de fontes renováveis devido a diversas vantagens, tais como: combustível com emissão de poluentes nula ou quase-nula (dependendo da forma de produção); alta eficiência de conversão; abundância (o hidrogênio é o elemento mais comum do universo); diferentes formas de estocagem (gasosa, líquida, hidretos metálicos, adsorção em carbono, zeólitas) (ZÜTTEL et al., 2008); transporte de longa distância; fácil conversão a outras formas de energia, alto poder calorífico (maior conteúdo de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido, como mostrado na Tabela 1) (CORBO, MIGLIARDINI e VENERI, 2011; DINCER e ACAR, 2015).

Tabela 1 – Poder calorífico superior e inferior para alguns combustíveis a 25 °C e 1 atm.

Combustível	Poder calorífico superior (kJ/g)	Poder calorífico inferior (kJ/g)
Hidrogênio	141,9	119,9
Metano	55,5	50,0
Gasolina	47,5	44,5
Diesel	44,8	42,5
Metanol	20,0	18,1

Obs.: o poder calorífico é a quantidade de energia por unidade de massa liberada na oxidação de um combustível. O poder calorífico superior refere-se a soma da energia liberada na forma de calor e da energia de vaporização da água formada na reação de oxidação. Já o poder calorífico inferior refere-se apenas a energia liberada na forma de calor durante a oxidação do combustível.

Fonte: DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094-11111, 2015.

Há uma estimativa de que a produção de hidrogênio representa um mercado 50 bilhões de dólares para a produção de 40 Mt anuais, na qual a produção tem como aplicações principais: a indústria química (com ênfase na produção de amônia, metanol, polímeros) e refinarias de

petróleo (como dessulfurização e melhora da qualidade do petróleo) (DINCER, 2012). A CertifHy (projeto europeu que visa o uso do hidrogênio verde) identificou que 90% do hidrogênio mundial produzido é usado no setor industrial e apresenta as seguintes subdivisões: 63% do consumo de hidrogênio na indústria química (aos quais são divididos na produção de: amônia, 84%; metanol, 12%; poliuretano, 2%; nylon), 30% na refinarias de petróleo, 6% no processamento de metais e 1 % em outras fontes (Figura 2) (CERTIFHY, 2015).

Figura 2 – Aplicação do hidrogênio nas áreas de indústria.

Fontes: dados retirados de CERTIFHY. **Overview of the market segmentation for hydrogen across potential customer groups, based on key application areas.** Disponível em: < http://www.certifhy.eu/images/D1_2_Overview_of_the_market_segmentation_Final_22_June_low-res.pdf >. Acesso em: 03 out. 2017.

O hidrogênio pode ainda ser produzido tanto para aplicação no setor de transportes quanto para geração de eletricidade. A utilização do hidrogênio como fonte elétrica ainda tem uma vantagem social, pois permite a descentralização da geração de energia. Para tal, pode-se construir pequenas unidades geradoras de energia ao longo de uma região, permitindo acesso da eletricidade à regiões de mais difícil acesso, minimizando os “apagões” e promovendo um maior acesso da população à energia elétrica (WINTER, 2009).

Em ambos os setores, transportes e eletricidade, pode-se usar células a combustível que se apresentam viáveis tanto em fontes estacionárias de médio e grande porte quanto em veículos automotores.

2.1.1 Células a Combustível

As células a combustível são células elétricas continuamente alimentadas com um combustível, que passa por uma reação química, de modo que a eletricidade seja gerada, tendo como produtos adicionais água e calor. A Figura 3 ilustra uma célula a combustível, que

consiste em uma camada eletrolítica (ou membrana) em contato com dois eletrodos em ambos os lados. O combustível (H_2) é alimentado no ânodo e o oxidante (O_2 presente no ar) é alimentado no cátodo. No ânodo, o hidrogênio é decomposto em íons H^+ e elétrons. Os prótons (H^+) passam por meio da camada eletrolítica, que é escolhida de modo a favorecer o seu transporte e desfavorecer o de elétrons, enquanto esses são usados para realizar trabalho elétrico no circuito externo. A recombinação dos íons H^+ com o oxidante ocorre no cátodo formando água e calor residual (KIRUBAKARAN, JAIN e NEMA, 2009; STUDER, STUCKI e SPEIGHT, 2008). As reações químicas envolvidas no ânodo (equação 1), no cátodo (equação 2), bem como a equação geral (equação 3) são mostradas abaixo:

Ânodo:

Cátodo:

Equação geral:

Figura 3 – Diagrama simplificado de uma célula a combustível com membrana.

Fonte: adaptado de KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

Há diversas células a combustível disponíveis no mercado, que são categorizadas de acordo com seu material eletrolítico e sua temperatura de operação. As células que operam em temperatura baixa (50 – 250 °C) são as que utilizam meio alcalino (AFC, *alkaline fuel cell*), membrana (PEMFC, *proton exchange fuel cell*) e meio com ácido fosfórico (PAFC, *phosphoric*

acid fuel cell) e as que operam em alta temperatura (600 – 1000 °C) são de materiais baseados em carbonato fundido (MCFC, *molten carbonate fuel cell*) e em óxidos sólidos (SOFC, *solid oxide fuel cell*) (KIRUBAKARAN, JAIN e NEMA, 2009; SHARAF e ORHAN, 2014; WENDT, GÖTZ e LINARDI, 2000).

Além das células a combustível convencionais, em que o combustível é o hidrogênio, tem-se dado destaque ao uso de células a combustível com álcool. O álcool é usado tanto de forma direta (por meio de reações eletroquímicas, mostradas na Figura 4(A)) (BADWAL et al., 2015) quanto de forma indireta (na qual o álcool é convertido em hidrogênio e esse é convertido em uma célula a combustível convencional, mostradas na Figura 4(B)).

Na reforma direta de álcoois (DAFC, *direct alcohol fuel cell*), já foram testados metanol, etanol, etilenoglicol e 2-propanol, na qual os combustíveis que apresentaram melhores resultados são o metanol e o etanol (KAMARUDIN et al., 2013; YANG et al., 2008). Ambos podem ser usados em células a combustível alcalinas, por membranas ou por óxidos sólidos (AKHAIRI e KAMARUDIN, 2016; BADWAL et al., 2015).

Na reforma indireta, a célula a combustível fica integrada com o reformador. Esse processo é complexo, pois requer múltiplas plantas como reformador, combustor catalítico para limpeza, reator para oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX) e célula de combustível em equilíbrio. Nesta reforma, os álcoois testados foram metanol e etanol em membranas ou óxido sólidos (FRENI, 2001; KIM e KWON, 2009).

Figura 4 – Célula a combustível para reforma direta (A) e indireta (B) de álcoois.

Fonte: adaptado de BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015 e KIM, T.; KWON, S. MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 154, n. 2, p. 204-211, 2009.

2.2 Produção de Hidrogênio

A produção desse combustível pode ocorrer a partir de diversas fontes, tais como: combustíveis fósseis, energia nuclear e fontes renováveis. A Figura 5 apresenta as principais fontes para a produção de hidrogênio atualmente, na qual as matérias-primas com maior destaque são as provenientes de combustíveis fósseis, correspondendo a 96% da produção total por meio de reforma de gás natural, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e gaseificação de carvão, e apenas 4% provém da eletrólise da água (CORBO, MIGLIARDINI e VENERI, 2011; DINCER e ACAR, 2015).

Figura 5 – Principais matérias-primas para a produção de hidrogênio.

Fonte: dados retirados de CORBO, P.; MIGLIARDINI, F.; VENERI, O. **Hydrogen fuel cells for road vehicles**. London: Springer-Verlag, 2011. 246 p.

Pensando na substituição dos combustíveis fósseis pelo hidrogênio, tanto no setor de transportes quanto na geração de eletricidade, ele deverá ser produzido de forma renovável e com menor impacto ambiental. Algumas formas de energia vêm sendo estudadas, tais como energia solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica, biomassa, entre outras. As energias solar, eólica e a geotérmica envolvem-se no processo de produção de H_2 de forma indireta seja por meio da geração de calor ou de energia hidroelétrica a qual gera eletricidade aplicada nesse processo (DINCER, 2012).

A biomassa é a fonte renovável que mais vem ganhando destaque, pois além de poder auxiliar na produção de calor por meio da sua combustão, ela apresenta-se como matéria-prima para a produção de hidrogênio. A produção de biomassa vegetal mundial estimada é de 150 Gt por ano, que poderia produzir uma energia equivalente a $1,08 \cdot 10^{10}$ GJ (LARMINIE e DICKS,

2003; NI et al., 2006). A escolha da biomassa a ser estudada depende da região e da oferta desta (MAI, 2011).

No caso do Brasil, pode-se destacar como biomassa de interesse a cana-de-açúcar, uma vez que é uma matéria-prima importante para a produção de etanol. O Brasil é o segundo maior país na produção de etanol, produzindo 7.295 milhões de galões por ano (27% da produção total), perdendo apenas para os Estados Unidos, que produz 15.329 milhões de galões por ano, 58% do total) como mostrado na Figura 6 (RENEWABLE FUEL ASSOCIATION (RFA), 2016).

Figura 6 – Principais regiões produtoras de etanol no cenário mundial.

Fonte: RENEWABLE FUEL ASSOCIATION (RFA). **World Fuel Ethanol Production**. 2017. Disponível em: < <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454099103927-61e598f7-7643>>. Acesso em: 10 out. 2017.

2.3 Etanol

O etanol é obtido de diversas fontes de biomassa, tais como: cana-de-açúcar, milho, beterraba, trigo, cevada, entre outros (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008). A principal forma de obtenção desse produto é através da fermentação (no caso da cana-de-açúcar) ou da hidrólise seguida de fermentação (no caso do amido de milho, beterraba, etc), conhecido como etanol de primeira geração. No entanto, uma forma de aumentar a produtividade e diminuir o custo da produção de etanol é o aproveitamento dos materiais lignocelulósicos (tais como bagaço da cana, palha de milho, etc), pois contém de 60-70% dos carboidratos totais da planta. Para obter o etanol a partir de materiais lignocelulósicos, esses devem passar por um pré-tratamento antes de sofrer hidrólise e fermentação (BRANDT et al., 2013). A obtenção do etanol a partir dos materiais lignocelulósicos é conhecido como etanol de 2ª geração. A Figura 7 mostra um diagrama simplificado para a produção de etanol de 1ª e 2ª geração.

O etanol ainda é um material que possui como características favoráveis a facilidade no manuseio e estocagem, baixa volatilidade e baixa toxicidade (NI, LEUNG e LEUNG, 2007). Desta forma, o etanol apresenta-se como uma alternativa renovável e viável para a produção de H_2 .

Figura 7 – Formas de produção de etanol.

Fonte: adaptado de BRANDT, A.; GRASVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 550-583, 2013.

2.4 Tecnologias para Produção de Hidrogênio a partir de Etanol

As principais formas de produção de hidrogênio a partir do etanol são: a reforma a vapor (RVE), a oxidação parcial (OPE) e a reforma a vapor oxidativa (RVOE), na qual a tecnologia escolhida está vinculada as suas características, resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Sumário das características das reações de reforma.

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Reforma a vapor	✓ Maior rendimento a H_2	✗ Fornecimento de energia externa ✗ Maior formação de coque
Oxidação parcial	✓ Temperaturas menores de reação	✗ Difícil controle de temperatura ✗ Fornecimento de ar/ O_2 ✗ Menor rendimento a H_2
Reforma a vapor oxidativa	✓ Rendimento alto de H_2	✗ Processo complexo de manuseio ✗ Fornecimento de ar/ O_2

Fonte: dados retirados de DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, v. 303, n. 5660, p. 993-997, 2004, NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 10, p. 3952-3991, 2007, HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

A reforma a vapor, equação (4), é um processo endotérmico, ou seja, é necessário o fornecimento de energia, mas dentre os três processos é o que apresenta o maior rendimento em H₂. A reação de oxidação parcial, mostrada na equação (5), é um processo exotérmico, que apresenta como desvantagens principais: o difícil controle do processo e o menor rendimento em H₂ dentre os três processos mostrados. A reforma oxidativa a vapor, equação (6), é um processo exotérmico, que corresponde a uma combinação dos dois processos anteriores, na qual apresenta um complexo manuseio devido a presença de O₂ e água (DELUGA et al., 2004; HOLLADAY et al., 2009; NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007).

Desta forma, a reforma a vapor é o processo que conduz ao maior rendimento em hidrogênio dentre as tecnologias para a produção de H₂ a partir de etanol, além de apresentar uma maior facilidade no controle de temperatura por ser uma reação endotérmica. Devido a estas vantagens, a reforma a vapor do etanol será estudada neste trabalho para a avaliação de catalisadores.

2.5 Reforma a Vapor do Etanol (RVE)

A reforma a vapor do etanol apresenta desafios a serem estudados e, se possível, superados ou contornados. Embora, teoricamente, a reforma a vapor do etanol (equação 4) leve a formação de 6 mols de hidrogênio, há reações paralelas que são termodinamicamente viáveis e levam à diminuição desse valor teórico, além de diminuir a pureza do hidrogênio produzido.

2.5.1 Mecanismos de Reação

Essas rotas paralelas envolvem uma rede complexa, na qual os principais produtos são hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, eteno, acetona, acetaldeído, ácido acético, além da formação do coque (que pode levar à desativação do catalisador). Algumas das principais rotas são mostradas nas equações de 7 a 21 e resumidas na Figura 8

(HARYANTO et al., 2005; MATTOS et al., 2012). Os caminhos reacionais são definidos pelo catalisador e pelas condições reacionais tais como temperatura de reação e razão molar etanol:água.

Figura 8 – Alguns caminhos reacionais que podem ocorrer durante a reforma a vapor do etanol, em destaque o etanol e os subprodutos líquidos.

Fonte: adaptado de HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.

Desidratação do etanol a eteno (equação 7):

Hidrogenólise do etanol para formar metano e água (equação 8):

Decomposição do etanol a metano (equação 9) seguida pela reforma a vapor deste (equação 10):

Desidrogenação do etanol a acetaldeído (equação 11). O acetaldeído formado pode sofrer decomposição (equação 12) ou reforma a vapor (equação 13):

Formação de acetona por condensação aldólica (equação 14), a qual pode sofrer reforma a vapor (equação 15):

Reforma a vapor do etanol para gás de síntese (mistura dos gases monóxido e hidrogênio em composição variável) (equação 16):

Deslocamento gás-água (equação 17):

Metanação (equações 18 e 19):

Adsorção dissociativa de etanol para formação de ácido acético (equação 20) seguida por reforma a vapor (equação 21):

Determinadas reações são extremamente indesejáveis, como exemplos tem-se: a desidratação do etanol a eteno (equação 7), pois essa é a principal fonte de formação de coque; e a decomposição do etanol a metano (equação 9), pois esta reação leva a uma baixa produção de H_2 e aumenta a formação de coque. Já a reação de deslocamento gás-água (equação 17) é extremamente desejável, pois aumenta a produção de H_2 e minimiza a formação de coque (NI, LEUNG e LEUNG, 2007). Também vale destacar que, nessa rede complexa de reações, os produtos formados primariamente (tais como metano, acetona, acetaldeído, ácido acético) podem passar por reações de reforma (equações 10, 13, 15 e 21), decomposição e levarem a formação de H_2 .

2.5.2 Formação de Coque

Dentre esta rede complexa de reações paralelas e consecutivas, tem-se uma subcategoria de bastante importância: a deposição de coque sobre as superfícies catalíticas. A formação de carbono ocorre por meio das reações secundárias de intermediários ou produtos da reação. As principais reações para formação de coque estão mostradas nas equações 22 a 29.

O eteno obtido por meio da desidratação do etanol (equação 7) é o principal precursor de coque. O eteno apresenta ligações π , que são facilmente rompidas durante a polimerização. O polímero formado dará origem ao coque em temperaturas mais altas que 200°C (equação 22) (CHEN et al., 2012; SHARMA et al., 2017):

A produção de depósitos carbonáceos pode ocorrer também por meio da reação reversa da gaseificação do carbono (equação 23) e da reação de Boudouard (equação 24), que são favorecidas abaixo de 400°C (HOU et al., 2015).

A altas temperaturas, superiores a 600 °C, há o favorecimento da decomposição do metano (equação 25) e do eteno (equação 26) (HOU et al., 2015).

A acetona também é um precursor de coque. A condensação aldólica leva à produção da diacetona álcool, que sofre desidratação para óxido de mesitila (equação 27). A oligomerização do óxido de mesitila leva à formação de depósitos carbonáceos (SHARMA et al., 2017; TAKANABE et al., 2006).

Os hidrocarbonetos podem gerar espécies do tipo CH_x sobre a superfície catalítica. As espécies CH_x sofrem uma adsorção dissociativa, na qual há a clivagem das ligações C — H, formando espécies C^* adsorvidas irreversivelmente sobre o catalisador. A formação das espécies CH_x seguida pela formação de C estão mostradas para o metano na equação (28) e para o eteno na equação (29), pois o metano e o eteno são os principais precursores de espécies CH_x (CHEN et al., 2015; MATTOS et al., 2012).

A formação de carbono é um dos desafios a serem contornados durante a reforma a vapor do etanol, pois ela pode levar à desativação do catalisador. Dois tipos principais de depósitos carbonáceos podem ser formados de acordo com a natureza da fase ativa do catalisador e das condições reacionais: o carbono amorfo e o filamentosos (HOU et al., 2015; SHARMA et al., 2017).

O carbono amorfo leva diretamente à desativação, uma vez que este recobre os sítios ativos, encapsulando e bloqueando a superfície dos suportes como mostrado na Figura 9(A) (HOU et al., 2015; SHARMA et al., 2017). A micrografia da Figura 9(B) mostra um exemplo

do encapsulamento do Rh por acúmulo de carbono amorfo em um catalisador de 5% Rh/Al₂O₃ (CAVALLARO et al., 2003).

Figura 9 – Formação de carbono amorfo: em (A), esquema simplificado do recobrimento, e em (B), a micrografia eletrônica de transmissão do coque sobre catalisador de Rh/Al₂O₃.

Fonte: adaptado de CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; FRENI, S.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, n. 1, p. 119-128, 2003.

O carbono filamentososo não leva diretamente à desativação como o carbono amorfo, mas sua contínua produção leva ao bloqueio dos sítios. O carbono filamentososo assim como os nanotubos de carbono apresentam uma estrutura cristalina equivalente ao carbono grafítico (IIJIMA, 1991; LIU, F. et al., 2015).

O mecanismo de formação do carbono filamentososo é mostrado na Figura 10(A), na qual inicialmente ocorre a adsorção dos hidrocarbonetos na superfície do metal ativo, seguida por sua dissociação formando espécies C*. A seguir, ocorre a difusão do carbono através da partícula, na qual este carbono se precipita entre as partículas ou na região metal/suporte preferencialmente. No caso da precipitação entre metal/suporte, a partícula é carregada pelo filamento de carbono em crescimento. Por fim, pode haver o recobrimento total do sítio metálico pelo carbono adsorvido, levando à desativação do catalisador (BAKER, 1989; HELVEG, SEHESTED e ROSTRUP-NIELSEN, 2011; SEHESTED, 2006). A micrografia eletrônica de transmissão, Figura 10(B), mostra um exemplo de carbono filamentososo (indicado na imagem por meio de setas) para o catalisador 15% Ni/CeO₂ (ZHANG et al., 2006)

Dessa forma, busca-se catalisadores que favoreçam a conversão e a seletividade em hidrogênio, e em contrapartida, minimizem as reações paralelas, principalmente as que levam a formação de coque, e consequentemente à desativação do catalisador. Assim, nas próximas seções, discutir-se-á a influência dos catalisadores (fase ativa, suporte e dopantes) no sistema reacional de reforma a vapor do etanol.

Figura 10 – Formação de carbono filamentos: em (A), mecanismo de formação, e em (B), a micrografia eletrônica de transmissão do coque sobre catalisador de Ni/CeO₂.

Fonte: adaptado de BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 315-323, 1989, SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1-2, p. 103-110, 2006 e ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y.; SHEN, W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 367-372, 2006.

2.6 Catalisadores para Reforma

Os catalisadores apresentam um papel crucial nas reações de reforma a vapor do etanol, atuando na conversão de etanol e na seletividade em H₂. Os catalisadores são compostos pela fase ativa e pelo suporte, na qual ambos têm sua importância individual, mas também é importante considerar o efeito sinérgico proveniente da interação metal-suporte.

Na reforma a vapor do etanol, a fase ativa deve ser capaz primeiramente de promover a clivagem da ligação C — C para a produção de espécies CO, CO₂ e CH₄, sendo este o ponto central da reforma. Além disto, também é necessário que promova a reforma dos intermediários (tais como metano, acetaldeído, acetona, ácido acético) levando à formação de H₂ (HOU et al., 2015).

O suporte é fundamental na estabilidade do catalisador e na dispersão da fase ativa sobre a superfície do catalisador, minimizando a formação de depósitos carbonáceos e a sinterização das partículas. O suporte também influencia os caminhos reacionais, especialmente as reações paralelas por meio de interações metal-suporte. As interações metal-suporte são de extrema importância pois afetam a atividade catalítica tanto na conversão quanto na seletividade em H₂ (HE et al., 2012; SHINJOH et al., 2009).

2.6.1 Fase Ativa

Na busca de catalisadores para a reforma a vapor do etanol, as fases ativas contendo metais nobres e não-nobres foram extensivamente estudados na literatura, destacando-se que cada fase conduz a diferentes caminhos reacionais (AUPRÊTRE, DESCORME e DUPREZ, 2002; FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004; LIGURAS, KONDARIDES e VERYKIOS, 2003; LLORCA et al., 2002).

Dentre os catalisadores contendo metais nobres como fase ativa, foram estudados os metais Rh, Pt, Ru e Pd. Estes metais foram suportados sobre γ -Al₂O₃ e os resultados mostraram que os catalisador de Rh apresentou conversão de etanol e seletividade a H₂ superiores aos catalisadores de Pt, Pd e Ru (LIGURAS, KONDARIDES e VERYKIOS, 2003). Dentre os catalisadores de metais não-nobres, destacam-se o Ni e Co, ambos ativos na clivagem de ligações C — C e com altas seletividades em H₂, na qual os resultados mostraram que o Ni > Co tanto para seletividade quanto para conversão do etanol (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004; GAYUBO et al., 2014; PINTON et al., 2017; SONG et al., 2007).

Os caminhos reacionais são diferentes de acordo com o metal, nos quais a adsorção do etanol no catalisador é a etapa principal como mostrado na Figura 11. A forma como o etanol adsorve no metal indicará os intermediários reacionais e as barreiras de energia. Há três possibilidades principais de adsorção pelos catalisadores de Rh, Pt, Pd, Ni e Co. A etapa (A), em verde, é mostrada para a fase ativa contendo Rh, na qual a adsorção ocorre por meio da formação de um oxometalociclo, formado por meio da clivagem das ligações O — H e C — H. A maior atividade do Rh sobre os demais metais é explicada devido à formação do oxometalociclo, pois ele aumenta a capacidade de dissociação da ligação C — C (SHENG et al., 2002). A etapa (B), em azul, ocorre para os metais Pt e Pd, na qual a adsorção ocorre pelo carbono ligado a hidroxila. Esta forma de adsorção leva a sucessivas desidrogenações nas etapas seguintes (ZANCHET et al., 2015). A etapa (C), em vermelho, ocorre sobre fases ativas contendo os metais não-nobres, como Ni e Co, na qual ocorre primeiramente a clivagem da ligação O — H e formação do intermediário étoxí (LIBERATORI et al., 2007).

A formação de espécies carbonáceas também é influenciada pelo tipo de metal. Os metais nobres formam o carbono encapsulante, a qual impede os reagentes de adsorverem sobre a fase ativa desativando o catalisador (CAVALLARO et al., 2003; ROH et al., 2006). Os metais não-nobres favorecem a formação do carbono filamentosos, na qual os filamentos de carbono carregam as partículas metálicas, afastando-as do suporte e levando a diminuição da atividade

em um primeiro momento e a desativação com tempo prolongado de reação (FRUSTERI et al., 2006; ZHANG et al., 2006).

Figura 11 – Adsorção do etanol sobre a fase ativa.

Fonte: adaptado de ZANCHET, D.; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; C. BUENO, J. M. Toward understanding metal-catalyzed ethanol Reforming. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 6, p. 3841-3863, 2015.

Tanto o Rh quanto o Ni apresentam bons resultados de atividade para a reforma e seletividade em H_2 (CONTRERAS et al., 2014). No entanto, a investigação do níquel torna-se interessante do ponto de vista econômico, pois o seu valor é bastante inferior ao do ródio. Considerando-se que os sais precursores são a base nitrato, tem-se que $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ custa R\$ 3.681,00 (recipiente contendo 1 g), enquanto o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ custa R\$ 716,00 (recipiente contendo 50 g) de acordo com o site da Sigma-Aldrich (SIGMA-ALDRICH, 2017), ou seja, o precursor de Rh é aproximadamente 250 vezes mais caro que o de Ni.

O Ni favorece a clivagem das ligações $\text{C}-\text{C}$ e $\text{O}-\text{H}$ e apresenta atividade na hidrogenação, facilitando que os átomos de hidrogênio adsorvidos sobre o catalisador formem H_2 . A Figura 12 mostra os caminhos reacionais sobre catalisadores tendo como fase ativa, o níquel. Inicialmente, a decomposição do etanol ocorre por meio de várias clivagens na superfície Ni (111), principalmente diversas etapas de desidrogenação. A adsorção do etanol sobre a superfície Ni se dá por meio de um intermediário etóxi, formado pela clivagem da ligação $\text{O}-\text{H}$ (etapa 1) (BENGAARD et al., 2002). A etapa 2 é marcada pela clivagem da ligação $\text{C}-\text{H}$ do grupo $-\text{CH}_2$ formando um adsorbato intermediário do acetaldeído, na qual pode haver a dessorção do acetaldeído (destacado em verde) ou ocorrer a clivagem também de uma ligação $\text{C}-\text{H}$, formando um intermediário acetil (etapa 3). Esse intermediário pode seguir por duas rotas: o acetil adsorvido pode se ligar a grupos $-\text{CH}_3$ também adsorvidos (provenientes de outras etapas como destacado em amarelo) levando a adsorção da acetona (etapa 4A) ou pode continuar na rota sofrendo desidrogenação por meio da clivagem da ligação

C — H do grupo —CH₃ terminal (etapa 4) juntamente com a formação de um anel de 4 membros. Seguindo pela rota da etapa 4, há a clivagem de mais uma ligação C — H (etapa 5). O anel formado favorece a clivagem da ligação C — C para formar —CH₃ adsorvido e CO (etapa 6). A etapa 7 demonstra a formação de espécies CH_x e CO, que podem ser dessorvidas formando CH₄, CO e H₂ (GATES, RUSSELL e YATES, 1986). As etapas 8 a 10 mostram a formação de carbono adsorvido, que levam a formação de coque, ou haver a reação de deslocamento gás-água (WGS) (LIBERATORI et al., 2007).

Figura 12 – Caminhos reacionais da reforma a vapor do etanol sobre catalisador de Ni.

Fonte: adaptado de ZANCHET, D.; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; C. BUENO, J. M. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3841-3863, 2015.

Assim a principal desvantagem do Ni é o favorecimento da formação de coque. A formação de depósitos carbonáceos é extremamente preocupante, pois relaciona-se com a desativação do catalisador de forma que diminui a sua estabilidade durante longos períodos de utilização. Além disso, os catalisadores contendo o Ni como fase ativa também apresentam como desvantagens adicionais: baixa atividade catalítica na reação de deslocamento gás-água e sinterização das partículas metálicas (MATTOS et al., 2012; ZANCHET et al., 2015). Desta forma, a escolha de um suporte adequado pode minimizar a formação de carbono, melhorando as propriedades físico-químicas do catalisador como um todo.

2.6.2 Suporte

Diversos suportes já foram estudados na reforma a vapor do etanol devido as suas características de acidez/alcalinidade ou suas propriedades redox, destacando-se a alumina (Al_2O_3), magnésia (MgO) e a céria (CeO_2), entre outros (BSHISH et al., 2011; CHOONG et al., 2011; FRENI et al., 2003; VIZCAÍNO, CARRERO e CALLES, 2007; ZHANG et al., 2006).

Quanto às características de acidez/basicidade, os suportes podem favorecer a formação de carbono por meio de duas rotas: (I) desidratação do etanol a eteno ou (II) desidrogenação do etanol a acetaldeído, mostrados na Figura 13.

Figura 13 – Caminhos reacionais possíveis sobre catalisadores em suportes ácidos (I) e básicos (II).

Fonte: adaptado de FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, S. H_2 production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, v. 5, n. 10, p. 611-615, 2004.

A desidratação do etanol (rota I) é favorecida por suportes ácidos, tais como alumina (Al_2O_3). A alumina é o suporte mais utilizado em reações de reforma devido a sua alta estabilidade mecânica e térmica. No entanto, os seus sítios ácidos favorecem a desidratação do etanol a eteno (equação 7) seguida pela polimerização do eteno (equação 22), levando a uma alta formação de depósitos carbonáceos (BSHISH et al., 2011). De forma a minimizar a formação de coque, aditivos básicos, tais como Ca, Sr, Mg e Ba, são empregados de maneira a diminuir a quantidade de sítios ácidos, levando a uma menor formação de eteno (CHOONG et al., 2011; SONG et al., 2016).

Para evitar a formação de eteno através dos sítios ácidos da alumina, suportes básicos, tais como a magnésia (MgO), têm sido aplicados. No entanto, a magnésia favorece a desidrogenação do etanol a acetaldeído (rota II), equação 11. O acetaldeído pode sofrer

decomposição a metano e monóxido de carbono (equação 12), na qual o metano é a fonte de carbono para espécies CH_x formadas sobre a superfície catalítica (FRUSTERI et al., 2004; WURZLER et al., 2016).

Considerando as propriedades redox, um suporte que vem ganhando destaque e está sendo bastante estudado é a céria (CeO_2) (SOHN et al., 2017; SONG e OZKAN, 2009; TURCZYNIAK et al., 2017; ZHANG et al., 2006). A céria é usada devido a sua capacidade de estocagem de oxigênio, pois durante a redução de CeO_2 , os íons Ce^{4+} são reduzidos a Ce^{3+} , gerando vacâncias de oxigênio, na qual a adição ou remoção de oxigênio é reversível. Consequentemente, a céria consegue promover a ativação da água/oxigênio, importante para a reação de deslocamento gás-água. Desta forma, a céria tem grande resistência a formar depósitos carbonáceos. Além destas características, a céria auxilia na maior dispersão e estabilização das partículas metálicas e possui uma forte interação metal-suporte (HOU et al., 2015; SOHN et al., 2017; YE et al., 2008; YEE, MORRISON e IDRIS, 2000). Uma forma de melhorar as características físico-químicas, e ainda aumentar o número de vacâncias de oxigênio é por meio de modificações estruturais como a adição de dopantes.

2.6.3 Dopantes

A ideia da inserção de dopantes é melhorar as propriedades do catalisador. A dopagem é feita por meio da inserção de pequenas quantidades de um metal em uma rede cristalina de modo a causar interferências (MCFARLAND e METIU, 2013). Os átomos podem entrar na rede de duas formas: substitucional ou intersticial, como mostrado na Figura 14.

Na inserção substitucional, os átomos de soluto (elemento com menor concentração) substituem parte dos átomos do solvente (elemento com maior concentração). Na inserção intersticial, os átomos do soluto ocupam os interstícios da rede cristalina (CALLISTER e RETHWISCH, 2007; MOFFATT, PEARSALL e WULF, 1964). Uma forma de melhorar a atividade catalítica é por meio da inserção substitucional de dopantes nos suportes. A substituição de íons leva a rupturas nas ligações presentes na superfície do suporte, causando a formação de defeitos que pode levar a uma maior ativação superficial, vantajosa para reações catalíticas (TROVARELLI e FORNASIERO, 2013).

Figura 14 – Representação bidimensional de vacâncias e de átomos de impureza substitucional e intersticial.

Fonte: adaptado de MOFFATT, W. G.; PEARSALL, G. W.; WULLF, J. **The structure and properties of materials**. New York: John Wiley & Sons,, 1964. 236 p. e CALLISTER, W. D., JR.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7th Edition. New York: John Wiley & Sons, 2007. 992 p.

A formação de solução sólida é algo recorrente quando se trata de dopagem substitucional desde que essa siga as regras de solubilidade sólida (regra de Hume-Rothery), tais como: (i) tamanho dos íons, a diferença entre os raios iônicos deve ser menor que 15%; (ii) estrutura cristalina, o tipo de estrutura cristalina formada deve ser o mesmo; (iii) número de valência, o metal solvente (M^x) deve ter a diferença de no máximo uma unidade (M^x , M^{x-1} ou M^{x+1}); e (iv) eletronegatividade, as eletronegatividades devem ter valores similares (CALLISTER e RETHWISCH, 2007).

Na céria, o íon metálico está cercado por oito ânions O^{2-} que formam os vértices do cubo. Este tipo de estrutura é relativamente aberta, o que o torna susceptível a inserção de uma variedade de dopantes, tais como lantanídeos (CALLISTER e RETHWISCH, 2007; PIKALOVA et al., 2011). As dopagens da CeO_2 com lantanídeos trivalentes (M^{3+}) normalmente levam à formação de solução sólida intersticial.

A inserção de dopantes com valência (M^{x-1}) e raio iônico próximos a do íon a ser substituído pode gerar um aumento significativo no número de vacâncias de oxigênio (mostrado na Figura 15) comparado ao material sem dopante, de forma a atuar na minimização da formação de coque. Neste contexto, íons lantanídeos trivalentes, tais como Gd^{3+} (na qual o raio iônico é $1,05\text{\AA}$), Sm^{3+} (na qual o raio iônico é $1,08\text{\AA}$) e Nd^{3+} (na qual o raio iônico é $1,11\text{\AA}$), podem ser usados como dopantes da céria (na qual o raio iônico para Ce^{4+} é $0,97\text{\AA}$), formando uma solução sólida, uma vez que seguem as regras de solubilidade.

Assim, os íons trivalentes de lantanídeos, M^{3+} , tais como Gd^{3+} , Sm^{3+} e Nd^{3+} , podem entrar na rede da CeO_2 substituindo os íons Ce^{4+} . Entretanto, para manter a neutralidade dessa estrutura, há um aumento na mobilidade de oxigênio, ocasionando no maior números de vacâncias de oxigênio (DURGASRI et al., 2014; HE et al., 2017; INABA e TAGAWA, 1996).

Figura 15 – Meia célula unitária de uma estrutura fluorita, mostrando o cátion dopante e vacância de oxigênio.

Fonte: adaptado de INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 83, n. 1, p. 1-16, 1996.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Estudar catalisadores a base de Ni suportado em céria dopados com os lantanídeos Gd, Sm e Nd para obtenção de H_2 a partir da reforma a vapor do etanol. Também pretende-se avaliar a modificação estrutural e superficial dos catalisadores com a adição de diferentes teores de Gd, Sm e Nd como dopantes visando o aumento na conversão de etanol e seletividade em hidrogênio bem como na minimização das taxas de formação de coque em diferentes temperaturas de reação.

3.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos do trabalho, busca-se:

- I. Realizar a caracterização físico-química dos suportes dopados e dos catalisadores;
- II. Determinar o melhor teor de dopante para cada lantanídeo (Gd, Sm, Nd) nos catalisadores a serem aplicados na reações de reforma a vapor do etanol;
- III. Determinar qual o melhor dopante (Gd, Sm ou Nd) nos catalisadores a serem aplicados nas reações de reforma a vapor do etanol;
- IV. Avaliar o efeito da temperatura de reação no desempenho dos catalisadores (atividade, seletividade, formação de depósitos carbonáceos);
- V. Estudar o efeito da natureza e do teor de dopante na formação do coque.

4 Parte Experimental

Este trabalho é subdividido em três seções. Cada parte é relativa ao uso de um dopante distinto em catalisadores de Ni suportados em céria. A primeira seção aborda os catalisadores contendo Gd como dopante da céria; a segunda, é relativa ao céria dopada com Sm; e a terceira, a céria dopada com Nd.

4.1 Síntese dos Catalisadores de Ni Suportados em CeO₂ Dopados com Lantanídeos

4.1.1 Síntese do Suporte

Os suportes de CeO₂ promovidos com gadolínio (Gd), samário (Sm) e neodímio (Nd) foram preparados pelo método de coprecipitação de modo a obter-se um material com teores de lantanídeos de 1%, 5% e 10% em massa. Primeiramente, sintetizou-se os suportes contendo Gd, na utilizou-se como precursores de CeO₂ e Gd₂O₃, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Alfa Aesar, 99,5%) e Gd(CH₃COO)₃·xH₂O (Aldrich, 99,9%). Para tal, estes precursores foram precipitados com a adição de uma solução aquosa de 1,00 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃ (Synth, 99,5 %). A solução foi precipitada até o pH = 10. O precipitado foi deixado em repouso na água-mãe por 24 h. Depois, lavou-se o precipitado para remoção dos íons Na⁺. O sólido foi seco durante 12 h a 110 °C em uma estufa. As amostras foram calcinadas a 600 °C por 3 h em fluxo de ar sintético.

Os suportes foram nomeados como 1Gd_CeO₂, 5Gd_CeO₂ e 10Gd_CeO₂.

Da mesma forma preparou-se os suportes contendo Sm e Nd. No caso do samário, o precursor utilizado foi Sm(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich, 99,9%) e suportes nomeados como 5Ni_1SmCeO₂, 5Ni_5SmCeO₂ e 5Ni_10SmCeO₂. No caso do Nd, o precursor utilizado foi Nd(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich, 99,9%) e os suportes nomeados como 1Nd_CeO₂, 5Nd_CeO₂ e 10Nd_CeO₂. Também preparou-se um material por precipitação isento de gadolínio, nomeado como CeO₂, para fins de comparação. De

4.1.2 Síntese dos Catalisadores

Após a preparação dos suportes promovidos com lanatanídeos (Gd, Sm e Nd), adicionou-se um teor de 5% em massa de Ni pelo método de impregnação. Para tal, fez-se uma solução aquosa contendo como precursor de NiO, o Ni(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar, 99,9985%), na qual adicionou-se o suporte. A dispersão foi mantida sob aquecimento (80 – 90 °C) e agitação

constante para que houvesse a deposição do níquel sobre o suporte e a evaporação da água. Após esta etapa, o catalisador foi deixado a 110 °C na estufa por 12 h. A seguir, fez-se calcinação a 600 °C por 3 h em fluxo de ar sintético. Os catalisadores preparados foram nomeados 5Ni_1GdCeO₂, 5Ni_5GdCeO₂, 5Ni_10GdCeO₂ para os catalisadores contendo como dopante o gadolínio, 5Ni_1SmCeO₂, 5Ni_5SmCeO₂ e 5Ni_10SmCeO₂ para os catalisadores contendo como dopante o samário e 5Ni_1NdCeO₂, 5Ni_5NdCeO₂ e 5Ni_10NdCeO₂ para os catalisadores contendo como dopante o neodímio, assim como o catalisador sem a presença de dopante foi nomeado como 5Ni_CeO₂.

4.2 Caracterização

4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi usada para se calcular o teor em massa dos elementos Ni, Gd, Sm e Nd nos catalisadores. Para as análises, os catalisadores foram compactados em forma de pastilhas. Estas pastilhas foram coladas em um porta-amostra do tipo “stub” contendo uma fita de carbono dupla face. O equipamento utilizado foi um EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300) com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window) com resolução de 133 eV a 5,9 keV e área de 10 mm², na qual estava acoplado a um microscópio eletrônico de varredura da Cambridge, modelo ZEISS LEO 440. A área da amostra analisada foi de 320 µm x 320 µm. Na calibração do equipamento, utilizou-se um padrão de Co, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, tempo morto de 30%, corrente de 2,82 A e sonda de 2,5 nA.

4.2.2 Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi feita para se determinar a área específica tanto dos suportes quanto dos catalisadores dopados com Gd, Sm e Nd. Para tal, utilizou-se o equipamento da Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1000e. Primeiramente, a amostra foi aquecida em um porta-amostra para desgaseificação. Nesse pré-tratamento, a amostra foi submetida a 250 °C por 2 h sob vácuo. A seguir, a amostra sofreu a adsorção. Nesta etapa, o porta-amostra entrou em contato com o nitrogênio líquido e análise se iniciou com a passagem do gás adsorbato N₂. A área específica foi calculada pelo método BET.

4.2.3 Difração de Raios X *ex situ* (DRX *ex situ*)

Os suportes e os catalisadores foram analisados para se identificar as fases cristalinas presentes nos materiais. Também se estudou os catalisadores pós-reação para se investigar a formação de material grafítico. Para os materiais contendo Gd, utilizou-se um difratômetro de raios X Multiflex da Rigaku com comprimento de onda de 0,154 nm (fonte de Cu), 40 kV de voltagem e corrente de 40 mA. As amostras foram analisadas de 20° a 80°, com uma velocidade de 2 °.min⁻¹ e passo de 0,02°. Para os materiais contendo Sm e Nd, utilizou-se difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com comprimento de onda de 0,154 nm (fonte de Cu), 40 kV de voltagem e corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas de 20° a 80° e passo de 0,02°.

4.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redução a temperatura programada foi usada para estudar a redução das espécies presentes nos suportes e catalisadores suportados em Gd, Sm e Nd. O material (aproximadamente 100 mg) foi colocado no porta-amostra, que foi submetido a uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ desde a temperatura ambiente (cerca de 30 °C) até 900 °C sob fluxo de 25 mL.min⁻¹ de H₂/Ar (10% v/v). O equipamento usado foi Micromeritics, modelo ChemiSorb 2750.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi usada para avaliar a morfologia e a dispersão dos catalisadores contendo Gd. Para tal, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL, modelo 2100, acoplado a um espectrômetro de raios X dispersivos (EDX) da Thermo Scientific, operando com fonte de hexaborato de lantânio (LaB₆) e uma aceleração de 200 kV de voltagem.

4.2.6 Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*)

As medidas de difração de raios X *in situ* foram usadas para compreender o comportamento das fases cristalinas durante a redução para os catalisadores contendo Gd e Sm.

As medidas de DRX *in situ* foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas - SP, usando difratômetro Huber, com comprimento de onda de 1,5498 Å sobre um forno. Foram realizadas análises para os catalisadores contendo Gd, Sm na região de $2\theta = 30$ a 60° . Foram adquiridos 2 difratogramas. O primeiro difratograma foi obtido à temperatura ambiente. O segundo difratograma foi adquirido após a amostra ser reduzida por 30 minutos. Para tal, o material foi aquecido em um forno tubular em atmosfera de H_2 (5% v/v H_2/He) na qual a vazão utilizada foi de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 500°C .

4.2.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X na Proximidade da Borda (XANES)

Para a avaliação da estrutura atômica, foram realizadas medidas de XANES no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas - SP. As medidas na borda K do Ni (8333 eV) foram feitas em uma linha contendo um monocromador de silício (220) apenas para os catalisadores contendo Gd. Os espectros foram calibrados com uma folha de Ni metálico. Foram obtidos espectros em modo transmissão dos catalisadores a temperatura ambiente e reduzidos (para esta etapa, o catalisador foi reduzido a 500°C por 30 minutos sob fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura 5% H_2/He). As amostras foram diluídas em nitreto de boro. Também foram adquiridos espectros no modo transmissão dos padrões: NiO e Gd_2O_3 , assim como da folha de Ni metálico. Para as análises dos dados, utilizou-se o software Cherokee para determinar o E_0 dos espectros, na qual foi utilizado o ponto de inflexão do pico mais intenso.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para os catalisadores contendo Gd, Sm e Nd antes da reação e após a reação de modo a se avaliar eventuais mudanças ocorridas nos catalisadores pós-reação, como por exemplo, formação de coque. As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento Cambridge, modelo ZEISS LEO 440 com detector OXFORD, modelo 7060, operando com feixe de elétrons de 15kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras foram recobertas com uma camada contendo uma espessura de 6 nm de ouro e uma segunda camada fina de carbono. Ambas as camadas foram depositadas em um metalizador da BAL-TEC, modelo MED 020 e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição $0,60 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2.9 Análise Termogravimétrica (TG)

A técnica de termogravimetria foi usada para a quantificação do coque após a reação de reforma para catalisadores dopados com Gd, Sm e Nd. Nos ensaios, utilizou-se uma massa de amostra de 7,0 a 10,0 mg, que foi disposta em cadinhos de platina. Para as amostras contendo Gd e Sm, as análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H. As análises foram realizadas sob atmosfera de ar sintético com vazão de 30 mL.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 40 °C a 800 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Para as amostras contendo Nd, as análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento da Mettler Toledo, modelo TG/DSC1. As análises foram realizadas sob atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 40 °C a 800 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

O cálculo da variação de massa foi feito a partir da massa de carbono depositada no catalisador (m_{carbono}), massa do catalisador usada nas reações ($m_{\text{catalisador}}$) e o tempo total de reação (t), como mostra a equação (30).

$$\text{Taxa de Coque} = \frac{(m_{\text{coque}})}{m_{\text{catalisador}} * t} \quad (30)$$

4.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos para a reforma a vapor a etanol (RVE) foram realizados em uma linha de reação, como mostrado na Figura 16. Para tal, 100 mg de catalisador juntamente com uma pequena quantidade de quartzo moído (adicionada para melhorar a dispersão do catalisador e evitar a sinterização do metal) foi acondicionado ao leito catalítico em um reator de quartzo.

Primeiramente, as amostras foram reduzidas sob vazão de H₂ puro (30 mL.min⁻¹) com uma rampa de 10°C.min⁻¹ até a temperatura de 500 °C, a redução durou 30 minutos. Esta temperatura de redução foi determinada com auxílio do TPR, a temperatura escolhida foi determinada quando o Ni presente no catalisador estivesse totalmente reduzido a Ni⁰. A seguir, purgou-se N₂ puro para limpeza do material até que a concentração de H₂ fosse irrelevante (a purga foi acompanhada por meio de injeções no cromatógrafo Varian). A reação de reforma a vapor ocorreu com uma razão molar água/ etanol igual a 3,0. A reação foi realizada em uma vazão de 2,5 mL.h⁻¹ fornecida por uma bomba dosadora. Após a bomba, havia um vaporizador a 180 °C. Este vaporizador estava ligado ao reator de quartzo contendo o catalisador. Os ensaios

foram realizados por 5 h em três temperaturas: 400 °C, 500 °C e 600 °C. Os produtos gasosos (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e C_2H_4) foram acompanhados ao longo da reação, enquanto os produtos líquidos foram condensados e recolhidos ao fim da reação para análise posterior.

Figura 16 – Esquema da linha de reação utilizada nos testes catalíticos.

Fonte: autoria própria.

A quantificação dos produtos foi subdividida em dois segmentos: gasosos e líquidos. Os produtos gasosos foram analisados *in situ* por meio um cromatógrafo gasoso acoplado a linha reacional. O equipamento utilizado foi um Varian Chrompack, modelo CP-3800, contendo dois canais com detectores de condutividade térmica. O primeiro canal continha uma coluna, a Porapak-N (3 m x 1/8" x 2 mm). A Porapak-N foi destinada a separação do N_2 , CO, CH_4 , CO_2 e C_2H_4 . O segundo canal também continha apenas uma coluna, Peneira Molecular 13X (4 m x 1/8" x 2 mm), destinada a quantificação do H_2 . Por meio da análise de gases, pôde-se calcular a seletividade para cada produto gasoso, mostrado na equação (31).

$$S_{produto} = \frac{mol\ produto}{mol\ etanol\ convertido} \quad (31)$$

O líquido obtido ao final de cada reação (análise *ex situ*) foi injetado em cromatógrafo gasoso da Shimadzu, modelo GC - 2010, contendo coluna capilar HP-FFAP (30 m x 0,250 mm x 0,25 μm) com detector por ionização de chama. Por meio do líquido recolhido, pôde-se calcular a conversão de etanol, destacado na equação (32). Também se quantificou a produção de acetona e acetaldeído formadas nas 5 h de reação e calculou-se o rendimento de acetona e acetaldeído em $mmol.h^{-1}$.

$$X_{et} = \frac{\text{mol etanol alimentado} - \text{mol etanol saída}}{\text{mol etanol alimentado}} \quad (32)$$

5 Resultados e Discussão

5.1 Catalisadores de Ni Suportados em CeO₂ Dopados com Gd

5.1.1 Caracterização dos Materiais

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (dados indicados na Tabela 3) mostra que os valores em percentual mássico estão próximos aos valores esperados, indicando que os metais foram incorporados aos suportes e aos catalisadores durante a síntese. Pequenas diferenças entre os valores reais e os valores nominais para o percentual mássico podem ocorrer devido ao manuseio dos reagentes e erros instrumentais.

Tabela 3 – Teor de Ni e Gd nos catalisadores.

Catalisadores	Ni (% m/m)	Gd (% m/m)
5Ni_CeO ₂	4,08 ± 0,47	–
5Ni_1GdCeO ₂	6,42 ± 0,71	1,94 ± 0,50
5Ni_5GdCeO ₂	6,07 ± 0,29	6,28 ± 0,18
5Ni_10GdCeO ₂	6,49 ± 0,45	11,58 ± 0,11

Fonte: autoria própria.

Os suportes apresentam baixa área superficial específica como mostrado na Tabela 4. Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura para suportes a base de CeO₂ e GdCeO₂ obtidos pelo método de coprecipitação (DA COSTA et al., 2012; IRIONDO et al., 2010). Após a impregnação do Ni, nota-se uma pequena diminuição na área superficial específico devido ao bloqueio parcial de poros do catalisador (DANTAS et al., 2010).

Tabela 4 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores.

Suportes	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Catalisador	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
CeO ₂	14	5Ni_CeO ₂	8
1GdCeO ₂	9	5Ni_1GdCeO ₂	7
5GdCeO ₂	12	5Ni_5GdCeO ₂	12
10GdCeO ₂	13	5Ni_10GdCeO ₂	10

Fonte: autoria própria.

A Figura 17 mostra os difratogramas de raios X *ex situ* (DRX) dos suportes. A Figura 17(a) mostra toda a região analisada, na qual pode-se observar os picos relativos a céria em 28,7°; 33,2°; 47,6°; 56,5°; 59,3°; 69,6°; 76,9° e 79,2° e referem-se, respectivamente, as faces (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) de uma estrutura cúbica do tipo fluorita, conforme JCPDS 34-394. A adição de Gd leva a um deslocamento dos picos para menores ângulos de Bragg, enfatizada na Figura 17(b). Destaca-se também que nenhum pico referente as fases puras CeO₂ ou Gd₂O₃ foi identificado. O deslocamento com a adição do Gd ocorre devido a inserção do Gd na estrutura da CeO₂ com a formação de uma solução sólida.

Figura 17 – Difratogramas de raios X *ex situ* dos suportes em (a) região completa e em (b) região entre 27° e 35°. As legendas referem-se a (A) CeO₂, (B) 1GdCeO₂, (C) 5GdCeO₂ e (D) 10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Os parâmetros de rede (comprimento, *a*, e volume da célula, *V*) para os suportes foram calculados e estão mostrados na Tabela 5. Por meio da análise do comprimento, *a*, e do volume da célula, *V*, pode-se observar um pequeno aumento em ambas as medidas, indicando que há a difusão do Gd na estrutura da CeO₂ de acordo com a equação (33). É importante ressaltar, que a substituição do Ce⁴⁺ por um íon Gd³⁺ gera vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, (*V*_ö), e O^x_o representa o oxigênio na estrutura.

Tabela 5 – Parâmetros de rede e tamanho de cristalito calculado para os suportes.

Suporte	a (Å)^a	V (Å³)^a	Tamanho de cristalito (nm)^b
CeO₂	5,400	157,4	21,5 ± 4,7
1GdCeO₂	5,404	157,8	34,4 ± 5,8
5GdCeO₂	5,408	158,2	25,8 ± 2,3
10GdCeO₂	5,412	158,5	25,2 ± 3,6

^a Os parâmetros de rede e o volume da célula foram calculados por meio da distância interplanar média das reflexões (h k l) dos picos (111), (200), (220), (311), (222), (400) e (331) por meio da lei de Bragg. ^b O tamanho de cristalito foi calculado por meio do DRX utilizando a equação de Scherrer, em que tirou-se a média dos 3 planos de maior intensidade (111), (220) e (311).

Fonte: autoria própria.

Além da alteração no parâmetro de rede da célula unitária do suporte que contribui para a interpretação de que houve formação de solução sólida, o diagrama de fases contendo céria e gadolínio também indica a possibilidade formação solução sólida, uma vez que o diagrama indica formação de soluções sólidas até 20% de Gd na rede da céria (PREDEL, 1993).

O tamanho dos cristalitos dos suportes de céria e solução sólida Gd-Ce (Tabela 5) varia entre 21,5 e 34,4 nm, o que mostra que o método de coprecipitação resulta em suportes com cristalitos de tamanhos nanocristalinos (IRIONDO et al., 2010). Observa-se que o menor cristalito ocorre para a céria pura (21,5 nm) e, com a adição de 1% Gd, há um aumento do cristalito para 34,4 nm. Com a maior adição do Gd, há um aumento do parâmetro de rede e uma diminuição do tamanho do cristalito, como evidenciado para o suporte contendo 5% de Gd (25,8 nm). O tamanho do cristalito tem uma menor queda para o suporte contendo 10% de Gd (25,2 nm). Este comportamento está de acordo com o observado na literatura (ZHANG, JIN e CHAN, 2004). Isso ocorre, possivelmente, devido ao fato do raio iônico do Gd³⁺ (1,05 Å) ser maior que o do íon Ce⁴⁺ (0,97 Å), assim, quando há a introdução de vacâncias de oxigênio e de íons Gd³⁺, gera-se uma distorção da simetria local. Neste caso, há um aumento na tensão da rede, que não é compensada pelo aumento do tamanho do cristalito, mas sim por uma expansão da estrutura que alivia a tensão gerada, comprovada pelo aumento do parâmetro de rede, mostrado na Tabela 5 (DESHPANDE et al., 2005).

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo 5% de níquel. Pode-se observar três picos principais e todos com baixa intensidade em aproximadamente 37,1°; 43,3° e 63,0° (JCPDS 47-1049) relativos aos planos (222), (400) e

(440) do NiO. A estrutura do NiO é possivelmente cúbica, pois a temperatura de preparação dos materiais foi 600 °C e, de acordo com Rooksby, temperaturas acima de 275 °C favorecem a estrutura cúbica em detrimento da romboédrica (ROOKSBY, 1948). Como utilizou-se uma quantidade significativa de NiO nos catalisadores (Tabela 3), a baixa intensidade do pico de NiO é um indicativo de boa dispersão deste nos suportes. No entanto, impossibilita o cálculo do tamanho de seu cristalito pela equação de Scherrer.

Figura 18 – Difratogramas de raios X *ex situ* dos catalisadores, em (a) região completa e em (b) região entre 40° e 65°, na qual: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂, (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 19, são observadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores. As partículas possuem morfologia variável e seus tamanhos não podem ser medidos devido à difícil distinção entre as partículas de NiO isoladas e as presentes no suporte. Tanto a Figura 19(B), quanto a Figura 19(C), mostram duas áreas destacadas, regiões 1 e 2, nas quais foram feitas análises de EDX. Na região 1, ambas as figuras apresentam Ni como um elemento único enquanto, na região 2, há a presença também do suporte, confirmado pela presença dos elementos Ce, Gd, além do metal ativo, Ni. Assim, conclui-se que a região 1 está relacionada a grandes partículas de NiO não suportadas e a região 2 está

relacionada a partículas menores de catalisador, na qual a presença do suporte contribui para a redução de tamanho das partículas de NiO.

Figura 19 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂, (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 20, estão mostrados os perfis de consumo de H₂ na redução à temperatura programada dos suportes. Pode-se observar que todas as amostras apresentam dois picos referentes a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺, na qual as temperaturas de redução relacionam-se a redução superficial de Ce⁴⁺ (em torno de 450 °C) e a redução do Ce⁴⁺ no *bulk* (acima de 780 °C). As camadas mais externas dos cristais menores são reduzidas em temperaturas mais baixas devido a uma menor entalpia de redução e, em seguida a redução do *bulk* ocorre em temperaturas maiores (EBIAD et al., 2012).

A Tabela 6 mostra as temperaturas dos centros dos picos de menor (1º pico) e maior temperatura (2º pico). Por meio desta tabela, pode-se observar que os dados da temperatura de redução do cério superficial (1º pico) ocorre na mesma faixa de temperatura, na qual uma possível explicação é que os suportes contendo Gd reduziram em temperaturas similares a da céria pura. Já com relação ao *bulk* (2º pico), pode-se observar que há um aumento na temperatura de redução com a adição de Gd no suporte de céria pura. Mas dentre as amostras

contendo Gd, há uma tendência de diminuição dessa temperatura com o aumento do teor de Gd. Uma explicação para este fato é que a adição de Gd auxilia na criação de vacâncias e favorece a redução da céria por meio da distorção de rede (DURGASRI et al., 2014; INABA e TAGAWA, 1996).

Figura 20 – Perfis de redução a temperatura programada para os suportes com diferentes teores de Gd em (A) CeO_2 , (B) 1GdCeO_2 , (C) 5GdCeO_2 e (D) 10GdCeO_2 .

Fonte: autoria própria.

Tabela 6 – Temperaturas de redução relativas aos picos de maior e menor temperatura para os suportes e catalisadores.

Suportes	T1° pico (°C)	T2° pico (°C)	Catalisador	T1° pico (°C)	T2° pico (°C)
CeO₂	453	786	5Ni_CeO₂	368	808
1GdCeO₂	454	844	5Ni_1GdCeO₂	396	829
5GdCeO₂	450	831	5Ni_5GdCeO₂	417	879
10GdCeO₂	462	815	5Ni_10GdCeO₂	421	881

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 21, pode-se observar os perfis de redução dos catalisadores contendo níquel. O primeiro pico (390 – 450 °C) corresponde a redução de Ni^{2+} para Ni^0 das partículas de NiO, na qual a temperatura de redução sofre uma mudança significativa com a carga do dopante. Pode-se perceber um aumento da temperatura de redução com o aumento do teor de Gd (mostrados na Tabela 6). Quando se coloca 1% de Gd, há um aumento de cerca de 30 °C na temperatura de redução em relação ao catalisador com suporte de céria pura. O aumento de 1%

de Gd para 5% de Gd também ocasiona um aumento de 20 °C. No caso de 5% e 10%, as temperaturas onde ocorrem o pico de redução do NiO ficam similares. Dessa forma, a adição de Gd gera um aumento da força da interação entre Ni e o suporte, comprovado pelo deslocamento do pico de redução para maiores temperaturas (ROY e LECLERC, 2015; YE et al., 2008).

Figura 21 – Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de Gd em (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂, (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 22, estão ilustrados os resultados de difração de raios X *in situ* dos catalisadores na região de 30° a 60°. Analisando os difratogramas à temperatura ambiente (antes da redução), verificou-se a presença das fases de NiO e das fases do suporte, identificadas anteriormente na discussão de difração de raios X *ex situ* (Figura 18).

Ainda na Figura 22, analisou-se o perfil de difração dos catalisadores reduzidos a 500 °C. Os picos relativos ao suporte sofreram um pequeno deslocamento para menores ângulos em relação ao difratograma dos catalisadores a temperatura ambiente. Esse fato pode ser devido ao aumento do parâmetro de rede com a temperatura. Todos os catalisadores apresentaram picos relativos ao níquel reduzido, Ni⁰, em $2\theta = 44,4^\circ$ e $51,8^\circ$ (JCPDS 4-850).

Figura 22 – Difratomogramas de raios X *in situ* da região de 30° a 60° para os catalisadores a temperatura ambiente antes da redução em (A) e os catalisadores reduzidos a 500 °C em (B), na qual estão representados em (a) 5Ni_CeO₂; (b) 5Ni_1GdCeO₂; (c) 5Ni_5GdCeO₂; e (d) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Observa-se também, na Figura 22, a presença de picos não identificados anteriormente nos difratogramas dos catalisadores contendo Gd, em $2\theta = 24,0^\circ; 27,4^\circ; 34,0^\circ; 34,5^\circ; 42,6^\circ$ e $49,3^\circ$. Os picos em $2\theta = 24,0^\circ; 27,4^\circ; 34,0^\circ; 42,6^\circ$ e $49,3^\circ$ são atribuídos a fases ternárias

contendo GdNiO, reportados nas fichas JCPDS 27-1148 e 89-7728. Este resultado é confirmado pelo pico em $34,5^\circ$ que é referente a CeO₂ hexagonal (JCPDS 44-1001). Dessa forma, uma possível explicação refere-se a diferentes interações do Ni com o suporte, o que permitiu que uma parte do NiO sofresse redução a Ni metálico ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$) e uma outra parte interagisse formando a fase ternária, e com isso, formou-se o CeO₂ livre presente na fase hexagonal juntamente com o CeO₂ na fase fluorita. Reforçando que os picos de CeO₂ pura do tipo fluorita coincidem com os da solução sólida GdCeO₂, e por isso não se observam picos adicionais nos difratogramas. Os picos da fase ternária apresentam-se mais definidos e com maior intensidade na seguinte ordem de catalisadores: $5\text{Ni}_1\text{GdCeO}_2 > 5\text{Ni}_{10}\text{GdCeO}_2 > 5\text{Ni}_5\text{GdCeO}_2$, lembrando que no catalisador $5\text{Ni}_0\text{CeO}_2$ não se vê nenhum desses picos.

Para avaliar a estrutura atômica do catalisador de níquel suportado em céria com diferentes teores de gadolínio, utilizou-se o XANES na borda K do Ni durante a redução dos materiais. A Figura 23(A) apresenta os espectros XANES normalizados dos padrões NiO e Gd₂O₃ e dos catalisadores à temperatura ambiente (antes da redução). Por meio da linha branca, é possível observar que todos os catalisadores apresentam o mesmo E_0 (8346 eV) do NiO e nenhum deles mostra um pico na pré-borda, característico de níquel metálico (BAUDOUIN et al., 2012). Portanto, todos os catalisadores a temperatura ambiente apresentam Ni em estado de oxidação +2. O único espectro que exibe um valor diferente para o E_0 , em torno de 8390 eV, é o padrão de óxido de gadolínio (Gd₂O₃), que possui estado de oxidação +3. A linha branca representa as possíveis transições no orbital $4p$ e a sua intensidade está relacionada com a sua ocupação (LIU, Z. et al., 2015). O catalisador $5\text{Ni}_1\text{GdCeO}_2$ é o que mostra o pico de maior intensidade na linha branca, seguido pelos demais catalisadores. Este fato pode ser explicado pela possível transferência de carga entre o orbital $4p$ do Ni e os suportes (DE FREITAS SILVA et al., 2014).

A Figura 23(B) exibe os espectros XANES das amostras reduzidas. É possível observar que os espectros de absorção dos catalisadores apresentam um pico na pré-borda, por volta de 8331 eV, característico do Ni metálico, assim como pico em 8355 eV (PROFETI, TICIANELLI e ASSAF, 2009). Entretanto, pode-se observar um pico em 8346 eV. Uma possível explicação para esse pico refere-se a presença de Ni^{2+} , também observado no espectro dos catalisadores em temperatura ambiente (Figura 23(A)). Com o aumento da quantidade de dopante, nota-se um aumento neste pico. Pode-se concluir que, nas amostras reduzidas, o aumento de intensidade desse pico relaciona-se a maior resistência para redução de Ni^{2+} a Ni^0 devido ao maior teor de dopante, o que está de acordo com os dados obtidos pelos perfis de redução (Figura 21). Observa-se também um pico em 8388 eV para os catalisadores $5\text{Ni}_5\text{GdCeO}_2$ e

5Ni_10GdCeO₂ bastante similar com o espectro do Gd₂O₃ adquirido à temperatura ambiente (HORMES et al., 2000). Tal sinal pode ser atribuído ao Gd presente na solução sólida do suporte, uma vez que ocorre nos catalisadores com maior quantidade de dopante. Entretanto, com a presença da borda L1 do Gd nos espectros dos catalisadores, há uma maior dificuldade na normalização dos espectros, dificultando a análise conclusiva dos resultados observados tanto das amostras antes da redução quanto das amostras reduzidas.

Figura 23 – Espectro XANES para os catalisadores a temperatura ambiente (A) e reduzidos a 500 °C (B).

Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos por DRX *in situ*, XANES e TPR dos catalisadores mostraram uma maior interação entre o níquel e o suporte para os catalisadores 5Ni_10GdCeO₂ e 5Ni_1GdCeO₂, seguido de 5Ni_5GdCeO₂ e, por fim, 5Ni_CeO₂. Essas interações mostraram grandes diferenças nos resultados obtidos durante a reação catalítica, explicados na próxima seção (seção 5.1.2).

5.1.2 Atividade Catalítica

Os efeitos da temperatura (400 – 600 °C) e da carga de dopante, 5Ni_xGdCeO₂ (x = 0, 1, 5 e 10) foram avaliados na reação de reforma a vapor de etanol. Os produtos gasosos observados durante a reação foram H₂, CO, CO₂ e CH₄. Também houve a presença de produtos líquidos em menor quantidade, tais como acetaldeído e acetona. A conversão e a seletividade em H₂ aumentaram com o aumento da temperatura.

Por meio da Tabela 7 e da Figura 24, pode-se avaliar o desempenho catalítico na reforma do etanol para a temperatura de 400 °C. Nesta temperatura, os catalisadores contendo Gd apresentam maior conversão do etanol (84 – 98%) quando comparados ao material suportado em céria pura (69%). Porém a seletividade em H₂ diminui levemente nos catalisadores contendo Gd (0,75 – 1,26 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹) quando comparados ao 5Ni_CeO₂ (1,58 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹). Não se constatou a presença de C₂H₄ em nenhuma das reações, o que é um indicativo de que este não é intermediário na formação de coque. Deve-se destacar que houve produção de acetona e de acetaldeído no catalisador 5Ni_CeO₂. A adição do Gd levou a diminuição desses dois subprodutos nas reações nas quais utilizaram-se os catalisadores 5Ni_1GdCeO₂ e 5Ni_5GdCeO₂. Enquanto que, para o catalisador 5Ni_10GdCeO₂, houve um aumento na quantidade de acetaldeído e de acetona em relação aos menores teores de Gd. A adição de Gd propicia a formação de coque, resultado contrário ao esperado. O catalisador 5Ni_CeO₂ apresenta uma taxa de formação de coque de 0,50 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹, enquanto os catalisadores contendo Gd na rede da céria apresentam 0,65 – 0,83 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹. Pode-se observar também que houve uma perda de atividade ao longo do tempo para todos os catalisadores possivelmente pela deposição de coque.

A partir desses resultados, pode-se perceber que na temperatura de 400 °C as reações sobre os catalisadores contendo Gd possuem distribuições de produtos e conversões muito diferentes do catalisador convencional Ni_CeO₂. A reforma a vapor de etanol não é a principal reação no caso do catalisador 5Ni_CeO₂. Há presença de acetaldeído e de acetona em

quantidades altas se comparadas àquelas obtidas nas temperaturas de 500 °C e 600 °C (Tabela 7).

Figura 24 – Testes catalíticos na reforma a vapor de etanol realizados a 400 °C sobre os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂, (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Estudando-se esses produtos, pode-se perceber que as principais reações nessa temperatura são a desidrogenação do etanol para a formação do acetaldeído, equação (11) e a condensação aldólica para formação da acetona, equação (14). Em reações a temperaturas mais baixas, estas reações ocorrem preferencialmente quando comparadas a reforma a vapor do etanol (CAMPOS et al., 2016; MATTOS et al., 2012).

Tabela 7 – Dados catalíticos relativos aos dados obtidos nas reações.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão de etanol (%) ^a	Seletividade média (mol _{prod} . mol _{EtOHconv} ⁻¹) ^b				Taxa de coque (mmol _{coque} . g _{catalisador} ⁻¹ . h ⁻¹) ^c	Taxa de acetaldeído (mmol.h ⁻¹) ^a	Taxa de acetona (mmol.h ⁻¹) ^a
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂			
5Ni_CeO ₂	400	69	1,58	0,55	0,14	0,59	0,50	2,33	1,30
5Ni_1GdCeO ₂		84	1,26	0,40	0,21	0,35	0,68	2,21	0,13
5Ni_5GdCeO ₂		98	0,75	0,24	0,06	0,27	0,65	0,05	0,04
5Ni_10GdCeO ₂		87	1,07	0,33	0,15	0,33	0,83	1,86	0,15
5Ni_CeO ₂	500	81	2,32	0,50	0,19	0,77	0,79	0,92	0,12
5Ni_1GdCeO ₂		73	2,58	0,53	0,23	0,75	0,95	0,28	0,06
5Ni_5GdCeO ₂		81	2,65	0,47	0,29	0,74	0,92	0,36	0,10
5Ni_10GdCeO ₂		91	2,51	0,44	0,24	0,74	0,89	0,18	0,03
5Ni_CeO ₂	600	95	3,20	0,15	0,64	0,73	0,51	0,23	0,08
5Ni_1GdCeO ₂		99	2,75	0,27	0,64	0,60	1,27	0,11	0,06
5Ni_5GdCeO ₂		99	3,41	0,20	0,67	0,80	0,87	0,00	0,06
5Ni_10GdCeO ₂		99	3,13	0,18	0,65	0,71	1,26	0,05	0,07

^a Dados obtidos por meio da quantificação usando GC-FID obtido ao final de cada reação. ^b Seletividade média obtida por meio dos dados presentes nas Figuras 24 a 26. ^c Dados quantificados por meio de análise termogravimétrica.

Fonte: autoria própria.

O acetaldeído, formado na equação (11), pode ainda sofrer decomposição, equação (12), ou reforma a vapor, equação (13).

A acetona, formado via equação (14), também pode sofrer reforma a vapor, equação (15):

A adição de Gd no suporte reduz a decomposição do etanol a acetona nessa temperatura. No entanto, quando se trata do acetaldeído há uma redução significativa somente no catalisador com 5% de Gd. Os catalisadores 5Ni_1GdCeO₂ e 5Ni_10GdCeO₂ apresentam valores altos de formação de acetaldeído, equação (11), mostrando que essa é a reação primária no caso dos catalisadores com Gd. Desta forma, percebe-se uma maior conversão do etanol sobre o catalisador 5Ni_5GdCeO₂, bem como menor formação de acetaldeído e acetona, mas uma seletividade em H₂ inferior aos catalisadores 5Ni_1GdCeO₂ e 5Ni_10GdCeO₂.

A Figura 25 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos a 500 °C, juntamente com a Tabela 7. Por meio dos dados nessa temperatura, pode-se observar um aumento na conversão do etanol sobre o catalisador 5Ni_CeO₂ (81%) quando comparado a 400 °C (69%). Já para os catalisadores contendo como suporte GdCeO₂, as conversões do etanol ficaram próximas das conversões apresentadas a 400 °C, variando entre 73 e 91%. Um efeito mais significativo com relação ao aumento da temperatura é observado na seletividade em H₂, que aumentou aproximadamente em 1 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ com o aumento da temperatura de 400 °C para 500 °C. Também deve-se destacar que o catalisador 5Ni_5GdCeO₂ apresenta uma seletividade em H₂ levemente superior (2,65 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹) aos demais catalisadores.

Quanto aos subprodutos líquidos, ainda se nota a presença de acetona e acetaldeído. Porém há uma redução significativa na produção de acetaldeído e acetona nas reações a 500 °C quando comparadas as reações a 400 °C. O catalisador que apresenta a maior formação tanto de acetaldeído quanto de acetona é o material sem o dopante, 5Ni_CeO₂, quando realizado o ensaio a 500 °C. Assim, a adição de Gd nessa temperatura minimiza a formação de subprodutos líquidos. Avaliando-se a taxa de coque, percebe-se que, a 500 °C, há um aumento comparado ao teor de coque a 400 °C. Também se percebe que houve maior deposição de coque sobre os

catalisadores contendo Gd ($0,89 - 0,95 \text{ mmol}_{\text{coque}} \cdot \text{g}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) em relação ao catalisador convencional 5Ni_CeO_2 ($0,79 \text{ mmol}_{\text{coque}} \cdot \text{g}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Na temperatura de 500°C , pode ocorrer a conversão do acetaldeído e da acetona em H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , indicando que as reações (12), (13) e (15) são as principais nessa temperatura, já que foi observado um aumento nesses subprodutos. Outras reações que podem ocorrer concomitantemente são a reforma a vapor de metano, equação (10) e a reação de deslocamento gás-água, equação (17). De acordo com Campos *et. al.*, a partir de 500°C , o acetaldeído é convertido majoritariamente em CH_4 e H_2 (CAMPOS *et al.*, 2016). Os resultados obtidos para 500°C estão de acordo com esta afirmativa, pois há diminuição na produção de acetaldeído e aumento na formação de metano.

Figura 25 – Testes catalíticos na reforma a vapor de etanol realizados a 500°C sobre os catalisadores (A) 5Ni_CeO_2 , (B) 5Ni_1GdCeO_2 , (C) 5Ni_5GdCeO_2 e (D) 5Ni_10GdCeO_2 .

Fonte: autoria própria.

A 500 °C, também há o maior favorecimento da reação de reforma a vapor do etanol, equação (4):

Nessa temperatura, percebe-se um aumento da taxa de deposição de coque (que será discutida na seção 5.1.3) para os todos os catalisadores quando comparado aos testes catalíticos realizados a 400 °C , exceto para o catalisador 5Ni_5GdCeO₂, que apresenta uma formação de depósitos carbonáceos similar nas duas temperaturas (Tabela 7).

A Figura 26 apresenta os dados reacionais dos catalisadores testados a 600 °C, bem como a Tabela 7 que mostra os resultados de forma resumida. Nesta temperatura, a conversão atinge o valor máximo (> 95%). Vale ressaltar que a temperatura de 600 °C melhora a seletividade em H₂, na qual os catalisadores apresentam valores aproximadamente duas a quatro vezes maiores (2,75 – 3,41 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹) quando comparados as reações a 400 °C. Nessa temperatura, não se percebe diferença para seletividade em H₂ entre os catalisadores com presença de gadolínio em relação ao que não contém o dopante. Observa-se que, como para as demais temperaturas de reação, não há presença de C₂H₄ dentre os produtos gasosos. A presença de acetaldeído e acetona diminui significativamente para todos os catalisadores nessa temperatura de reação. A perda de atividade dos catalisadores não ficou evidente nessas reações. A 600 °C, o catalisador 5Ni_CeO₂ apresentou uma taxa de deposição do carbono 36% menor que a 500 °C. No entanto, a adição de Gd ao catalisador auxilia a formação de coque (0,98 – 1,16 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹) quando comparado ao catalisador sem Gd (0,51 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹).

Desta forma, pode-se concluir que a temperatura de reação na qual os catalisadores apresentaram os melhores resultados catalíticos é 600 °C e o catalisador com a maior seletividade em H₂ e a maior conversão de etanol é o 5Ni_5GdCeO₂ (mostrado na Tabela 7). O catalisador 5Ni_5GdCeO₂ mostrou um comportamento diferente em todas as reações quando comparados aos catalisadores 5Ni_1GdCeO₂ e 5Ni_10GdCeO₂. Este dado está de acordo com o observado no TPR, DRX *in situ* e XANES. O catalisador 5Ni_5GdCeO₂ é o que apresenta menor formação da fase ternário GdNiO, ou seja, o Ni⁰ formado durante a etapa de redução é o que se apresenta mais disponível para a reação de reforma do etanol entre os catalisadores contendo Gd.

Com o aumento da temperatura para 600 °C, deve-se destacar que a reação de reforma a vapor do etanol, equação (4), é a favorecida, sendo a principal reação nessa temperatura.

Também há diminuição da seletividade em CH_4 comparativamente as reações realizadas a 500 °C e aumento da seletividade em CO. O aumento da temperatura favorece a reforma do metano, equação (10) e desfavorece a reação de deslocamento gás-água, equação (17) (PIREZ et al., 2016). Nessa temperatura, também ocorre o favorecimento na produção de carbono, que será explicado na seção a seguir (seção 5.1.3).

Também deve-se enfatizar o comportamento do catalisador $5\text{Ni}_5\text{GdCeO}_2$, uma vez que ele apresenta a maior seletividade em H_2 . Este fato é possivelmente correlacionado a menor formação de espécies ternárias de GdNiO (comprovadas por DRX *in situ*, mostrado na Figura 22) e, desta forma, permite a maior produção de espécies Ni^0 durante a redução, que é a espécie responsável pelas reações de reforma. Também este catalisador é o que apresenta menor taxa de formação de coque nessa temperatura.

Figura 26 – Testes catalíticos na reforma a vapor de etanol realizados a 600 °C sobre os catalisadores: (A) $5\text{Ni}_1\text{CeO}_2$, (B) $5\text{Ni}_1\text{GdCeO}_2$, (C) $5\text{Ni}_5\text{GdCeO}_2$ e (D) $5\text{Ni}_{10}\text{GdCeO}_2$.

Fonte: autoria própria.

5.1.3 Formação de Coque

A formação de coque é mostrada na Tabela 7 e os resultados catalíticos mencionados na seção anterior. Esta seção será usada para discutir com maior profundidade os dados obtidos com o estudo do coque, uma vez que a formação de depósitos carbonáceos pode conduzir à desativação do catalisador devido ao entupimento dos poros.

Por meio da Tabela 7, percebe-se, no geral, um aumento na produção de coque com o aumento da temperatura. No caso do catalisador 5Ni_CeO₂, a temperatura que apresenta maior teor de coque é a de 500 °C. A presença do gadolínio nos catalisadores leva a um comportamento distinto desse. O aumento da temperatura nos catalisadores suportados na solução sólida GdCeO₂ favorece a formação de coque. A exceção a esse comportamento é o catalisador 5Ni_5GdCeO₂, que apresenta taxas de formação de coque similares a 500 °C e 600°C. Este efeito é ocasionado pelas diferentes reações que são favorecidas em cada temperatura e como estas reações influenciam no tipo de carbono formado.

Analizando as Figuras 24 a 26, percebe-se que não há formação de eteno por meio da desidratação do etanol, equação (7), seguida de sua polimerização para a formação de coque, equação (22). Esse resultado já era esperado, pois a céria, por ser um suporte básico, facilita a mobilidade de grupos OH, e minimiza a desidratação do etanol (AUPRÊTRE, DESCORME e DUPREZ, 2002).

Logo, o coque formado ocorre por outros caminhos reacionais e esses caminhos estão relacionados às propriedades do catalisador. Como explicado anteriormente, o Ni favorece a deposição de coque e a CeO₂ tem como uma das funções auxiliar na minimização deste. No entanto, a presença de Gd no catalisador aumenta a deposição de coque; ainda assim, os valores obtidos são menores do que os informados na literatura sobre um catalisador de Ni/Al₂O₃ comercial, na qual a taxa de formação de coque é de 66,7 mmol_{coque}·g_{catalisador}⁻¹·h⁻¹ (BICHON et al., 2008), e apresenta resultados similares aos da literatura em trabalhos que usam Gd como dopante (DA SILVA et al., 2017).

Na Tabela 7, observa-se que, nas reações a 400 °C, tanto os catalisadores contendo Gd em sua composição quanto o catalisador suportado apenas em CeO₂ pura, apresentam maior formação de acetaldeído e acetona quando comparadas as demais reações a 500 °C e 600 °C.

O acetaldeído é formado por meio da desidrogenação do etanol, equação (11), e pode se decompor formando CH_4 e CO , equação (12). O CO formado pode reagir por meio da reação reversa de gaseificação, equação (23), e na reação de Boudouard, equação (24), ambas favorecidas em baixa temperatura (BISWAS e KUNZRU, 2008; DE LIMA et al., 2009). A única exceção, como dito anteriormente, foi o catalisador $5\text{Ni}_5\text{GdCeO}_2$, que leva a uma diminuição na formação de acetaldeído.

A acetona também é uma grande fonte de depósitos de espécies carbonáceas. A condensação aldólica da acetona produz diacetona álcool, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$, a qual sofre desidratação para formar o óxido de mesitila, equação (27). A oligomerização do óxido de mesitila, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$, pode levar a formação de coque (TAKANABE et al., 2006).

A 500 °C, nota-se uma diminuição na formação de acetaldeído e de acetona. Houve também um aumento drástico na formação de coque (Tabela 7). Também é observado um aumento na seletividade em CH_4 a 500 °C para os catalisadores contendo Gd na composição. Este metano formado pode sofrer reforma a vapor, equação (10) ou favorecer a deposição de espécies carbonáceas por meio da sua decomposição, equação (25) (BISWAS e KUNZRU, 2008; DE LIMA et al., 2009).

Esta decomposição ocorre por meio da formação de espécies CH_x , que são altamente reativas. Essas espécies podem reagir com a água, encapsular o metal ativo ou difundir através dos cristalitos do metal, e assim nuclear e gerar o crescimento de carbono filamentosos (BAKER, 1989; HELVEG, SEHESTED e ROSTRUP-NIELSEN, 2011).

A 600 °C, a presença de acetaldeído e acetona é quase inexistente de acordo com o observado na Tabela 7. Desta forma, acredita-se que a decomposição do metano, equação (25),

seja a principal reação de formação de coque nessa temperatura, uma vez que esta reação é favorecida em temperaturas maiores (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006).

A natureza do carbono formado também foi estudada pelas técnicas: difração de raios X (Figura 27) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 28 a Figura 31) para se estudar a morfologia do carbono. A Figura 28 serve de base para se avaliar a formação de carbono, pois apresenta os catalisadores antes das reações. Enquanto as Figuras 29, 30 e 31 representam os catalisadores pós-reação a 400 °C, 500 °C e 600 °C respectivamente.

Figura 27 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores pós-reação a 400 °C (a), 500 °C (b) e a 600 °C (c). As legendas referem-se a (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂, (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Figura 28 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂; (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de reação 400 °C, pode-se perceber, pelas microscopias da Figura 29, que há pouco carbono filamentosso formado. Essa afirmação está de acordo com os difratogramas da Figura 27(a), nos quais notam-se apenas os picos relativos a CeO₂ ou a solução sólida GdCeO₂. Desta forma, é possível sugerir que nessa temperatura há favorecimento da formação de carbono amorfo. Este resultado está de acordo com o observado nos testes catalíticos, uma vez que estes depósitos carbonáceos podem encapsular a superfície do catalisador, diminuindo sua atividade catalítica ao longo do tempo (como mostrado na Figura 24) e este encapsulamento é causado principalmente pelo carbono amorfo.

Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 400 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂; (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de 500 °C, nota-se que há maior quantidade de carbono filamentosso tanto pelos resultados de difração, Figura 27(b), quanto pelos resultados de microscopia, Figura 30. Pelos resultados de difratometria, percebe-se que o catalisador 5Ni_CeO₂ apresenta, além dos picos relativos ao suporte, um pequeno pico aproximadamente em $2\theta = 26,07^\circ$, que é relativo a formação de carbono grafítico. Esse ângulo refere-se ao plano cristalográfico (002) do carbono grafítico (JCPDS 41-1487) (LIANG, DAI e GUIOCHON, 2003). Desta forma, os resultados de DRX e microscopia eletrônica de varredura estão de acordo, mostrando a formação de carbono com um grau de ordenamento estrutural.

Por meio da Figura 27(b), pode-se observar que os difratogramas dos catalisadores contendo Gd possuem o pico do carbono grafítico mais intenso do que o observado para o catalisador sem adição do dopante. Desta forma, esse resultado é um indicativo de que a adição de Gd na rede da céria facilita a difusão do metano nos cristalitos de Ni. Após essa difusão, segue-se a nucleação e o crescimento de carbono filamentosso. A perda de atividade pode ocorrer devido ao encapsulamento pelo carbono amorfo, que também é formado, além do carbono grafítico (BAKER, 1989).

Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 500 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂; (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de 600 °C, nota-se uma diminuição na formação de carbono no catalisador 5Ni_CeO₂ quando comparado com a reação a 500 °C (Tabela 7). Por meio das microscopias, Figura 31, também não se observa a formação de coque filamentososo sobre esse catalisador. Este dado é confirmado pelo difratograma mostrado na Figura 27(c), na qual não há o pico próximo 26° relativo ao carbono grafítico. Desta forma, a 600 °C, a mobilidade de oxigênio consegue minimizar a formação de coque.

Analisando catalisadores contendo dopante, percebe-se que a adição de Gd leva a aumento na formação de coque grafítico (mostrado na Figura 31). Também se nota uma relação entre o tipo de coque formado e a temperatura reacional, pois que o aumento da temperatura leva a um maior ordenamento do coque, ou seja, formação de coque grafítico, principalmente em catalisadores com suportes com características básicas, como CeO₂. Apesar do aumento da formação de coque a 600 °C quando comparado as reações a 500 °C, não se observa diminuição na atividade do catalisador. Nesse caso, o carbono grafítico não está ligado a perda da atividade catalítica ao longo da reação, pois este tipo de formação carbonácea faz com que o metal (fase

ativa) saía do suporte durante o crescimento do filamento, mas sem que haja recobrimento da fase ativa. Deste modo, parte da partícula fica acessível aos reagentes gasosos (LLORCA et al., 2002; MATTOS et al., 2012).

Figura 31 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 600 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1GdCeO₂; (C) 5Ni_5GdCeO₂ e (D) 5Ni_10GdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

5.1.4 Considerações Gerais

Esta seção é dedicada a fazer um breve resumo dos resultados mais interessantes obtidos para os catalisadores de Ni suportados em CeO₂ e dopados com Gd.

Pela análise de DRX *ex situ* dos catalisadores, nota-se a formação de solução sólida, na qual os íons Gd³⁺ substituíram os íons Ce⁴⁺ na rede da cérria, levando a um aumento do parâmetro de rede para compensar a distorção da simetria local. Pelo perfil de redução de H₂, observa-se que dois picos de redução principais, o primeiro relativo a redução do NiO a Ni⁰ e o segundo, relativo a redução de CeO₂ *bulk*.

Por meio desses resultados, fez-se o estudo da redução dos catalisadores a 500 °C por DRX *in situ* e XANES. O DRX *in situ* mostrou a formação de uma fase ternária de GdNiO nos

catalisadores contendo Gd, o que se mostrou condizente com os resultados nos testes catalíticos, explicando os dados de conversão e seletividade.

Pode-se observar que a adição de Gd nos catalisadores reduziu a formação de produtos líquidos de forma geral quando comparados ao catalisador 5Ni_CeO₂. Outra característica dos catalisadores contendo Gd é que eles não minimizaram a formação de espécies carbonáceas, e sim auxiliaram na formação de carbono filamentosos, que não atua como veneno catalítico da mesma forma que o carbono amorfo.

Os melhores resultados catalíticos ocorrem a 600 °C de modo que há a conversão máxima, seletividades acima 3 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ e minimização na formação de espécies líquidas como a acetona e acetaldeído. O melhor catalisador a 600 °C é o 5Ni_5GdCeO₂, pois ele que apresenta a menor formação de espécies ternárias de GdNiO (comprovadas por DRX *in situ*) e, desta forma, permite a maior produção de espécies Ni⁰ durante a redução, que é a espécie responsável pelas reações de reforma, assim como é o que apresenta menor taxa de formação de coque nessa temperatura.

5.2 Catalisadores de Ni Suportados em CeO₂ Dopados com Sm

5.2.1 Caracterização dos Materiais

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (dados mostrados na Tabela 8) mostra que os valores em percentual mássico estão próximos aos valores nominais, indicando que os metais foram incorporados aos suportes e aos catalisadores durante as etapas de preparação. Pequenas diferenças entre os valores reais e os valores nominais para o percentual mássico podem ocorrer devido ao manuseio dos reagentes e erros instrumentais.

Tabela 8 – Teor de Ni e Sm nos catalisadores.

Catalisadores	Ni (% m/m)	Sm (% m/m)
5Ni_CeO ₂	4,08 ± 0,47	—
5Ni_1SmCeO ₂	4,83 ± 0,24	1,34 ± 0,33
5Ni_5SmCeO ₂	5,38 ± 0,08	6,71 ± 0,37
5Ni_10SmCeO ₂	5,22 ± 0,25	12,95 ± 0,92

Fonte: autoria própria.

A Tabela 9 apresenta os dados de área superficial específica dos suportes e dos catalisadores. A adição de 1% de Sm elevou a área consideravelmente, $58 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, quando comparado com a CeO_2 sem adição de dopantes, $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. No entanto, o aumento do teor de Sm no suporte leva uma diminuição da área para os suportes 5SmCeO_2 e 10SmCeO_2 quando comparada ao 1SmCeO_2 . Logo, conclui-se que adição de baixas quantidades de Sm favorecem o aumento da área superficial quando comparada com a céria não dopada. No caso dos catalisadores, percebe-se que a impregnação com Ni favorece a diminuição da área superficial devido ao bloqueio de alguns poros do catalisador (DANTAS et al., 2010).

Tabela 9 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores.

Suportes	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	Catalisador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
CeO_2	14	5Ni_CeO_2	8
1SmCeO_2	58	$5\text{Ni_}1\text{SmCeO}_2$	50
5SmCeO_2	37	$5\text{Ni_}5\text{SmCeO}_2$	23
10SmCeO_2	12	$5\text{Ni_}10\text{SmCeO}_2$	9

Fonte: autoria própria.

A Figura 32 mostra os difratogramas de raios X *ex situ* (DRX) relativos aos suportes. A Figura 32(a) mostra toda a região analisada, na qual pode-se observar os picos relativos a céria em $28,8^\circ$; $33,3^\circ$; $47,8^\circ$; $56,6^\circ$; $59,4^\circ$; $69,7^\circ$; $77,0^\circ$ e $79,4^\circ$ que referem-se, respectivamente, as faces (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) de uma estrutura cúbica do tipo fluorita, conforme JCPDS 34-394. A adição de Sm leva a um deslocamento dos picos para menores ângulos de Bragg, enfatizada na Figura 32(b). Também se destaca que nenhum pico referente as fases puras CeO_2 ou Sm_2O_3 foi identificado. O deslocamento com a adição do Sm ocorre devido a difusão do Sm na estrutura da CeO_2 para formação de uma solução sólida (DUARTE DE FARIAS, NGUYEN-THANH e FRAGA, 2010). Os parâmetros de rede (comprimento, a , e volume, V) para os suportes foram calculados e estão mostrados na Tabela 10. Por meio da análise do comprimento, a , e do volume, V , pode-se observar um pequeno aumento em ambas as medidas, indicando que há a difusão do Sm na estrutura da CeO_2 de acordo com a equação (34). É importante ressaltar, que a substituição do Ce^{4+} por um íon Sm^{3+} gera vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, (V_{O}), e $\text{O}^{\times}_{\text{O}}$ representa o oxigênio na estrutura (MOGENSEN, SAMMES e TOMPSETT, 2000).

Figura 32 – Difratogramas de raios X *ex situ* dos suportes em (a) região completa e em (b) região entre 27° e 35°. As legendas referem-se a (A) CeO₂, (B) 1SmCeO₂, (C) 5SmCeO₂ e (D) 10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Tabela 10 – Parâmetros de rede e tamanho de cristalito calculado para os suportes.

Suporte	a (Å) ^a	V (Å ³) ^a	Tamanho de cristalito (nm) ^b
CeO₂	5,391	156,7	17,0 ± 1,9
1SmCeO₂	5,398	157,3	13,6 ± 2,7
5SmCeO₂	5,402	157,6	17,7 ± 2,3
10SmCeO₂	5,406	158,0	24,8 ± 3,0

^a Os parâmetros de rede e o volume da célula foram calculados por meio da distância interplanar média das reflexões (h k l) dos picos (111), (200), (220), (311), (222), (400) e (331) por meio da lei de Bragg. ^b O tamanho de cristalito foi calculado por meio do DRX utilizando a equação de Scherrer, em que tirou-se a média dos 3 planos de maior intensidade (111), (220) e (311).

Fonte: autoria própria.

Por meio da Tabela 10, percebe-se um aumento gradativo nos parâmetros de rede. Devido ao raio iônico do Sm³⁺ (1,08 Å) ser maior que o da Ce⁴⁺ (0,97 Å), a inserção do Sm³⁺ na rede da CeO₂ leva a uma expansão da célula unitária, seguindo a lei de Vegard (ALIOTTA et al., 2016). A introdução de íons Sm³⁺ juntamente com as vacâncias de oxigênio levam a

uma mudança no comprimento de ligação Ce—O, na qual ocorre uma distorção da simetria local, ocasionando a expansão da rede (DESHPANDE et al., 2005).

O tamanho dos cristalitos dos suportes de céria e solução sólida Sm-Ce (Tabela 10) varia entre 13,6 e 24,8 nm, na qual percebe-se que a adição de Sm leva, em um primeiro momento, à diminuição do tamanho do cristalito. O cristalito de céria possui tamanho médio de 17,0 nm e, com a adição de 1% de Sm, tem-se um cristalito de 13,6 nm. Conforme adiciona-se Sm, percebe-se um aumento gradativo do tamanho do cristalito, 17,7 nm e 24,8 nm, para 5SmCeO₂ e 10SmCeO₂ respectivamente. Este comportamento explica a tendência observada para a área específica (Tabela 9), uma vez que é descrito na literatura que quanto menor o tamanho do cristalito, maior a área específica (BUENO-FERRER et al., 2010).

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X relativos aos catalisadores contendo 5% de níquel. Pode-se observar três picos principais e todos com baixa intensidade em aproximadamente 37,6°, 43,6° e 63,1° (JCPDS 47-1049) relativos aos planos (222), (400) e (440) do NiO. A estrutura do NiO é possivelmente cúbica, pois a temperatura de preparação dos materiais foi 600 °C e, de acordo com Rooksby, temperaturas acima de 275 °C favorecem a estrutura cúbica em detrimento da romboédrica (ROOKSBY, 1948).

Figura 33 – Difratogramas de raios X *ex situ* dos catalisadores, em (a) região completa e em (b) região entre 40° e 65°, na qual: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂, (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Através da Figura 33, também pode-se concluir que a baixa intensidade dos picos relativos ao NiO é indicativo de boa dispersão do metal sobre o suporte mesmo com a quantidade significativa de Ni impregnada nos catalisadores, mostrado na Tabela 8. No entanto, a baixa intensidade desses picos impossibilita o cálculo do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer.

Na Figura 34, estão mostrados os perfis de consumo de H_2 . Pode-se observar que todas as amostras apresentam dois picos referentes a reduções de Ce^{4+} para Ce^{3+} , na qual as temperaturas de redução relacionam-se a redução superficial (em torno de 450 °C) e com a redução do *bulk* (acima de 750 °C). As camadas mais exteriores dos cristais menores são reduzidas em temperaturas mais baixas devido a uma menor entalpia de redução e, em seguida a redução do *bulk* ocorre em temperaturas mais altas como observado com os materiais dopados com Gd (EBIAD et al., 2012).

Figura 34 - Perfis de redução a temperatura programada para os suportes com diferentes teores de Sm em (A) CeO_2 , (B) $1SmCeO_2$, (C) $5SmCeO_2$ e (D) $10SmCeO_2$.

Fonte: autoria própria.

A Tabela 11 mostra as temperaturas onde a intensidades dos picos de menor (1° pico) e maior temperatura de redução (2° pico) são máximas, sendo que o primeiro pico apresenta um ombro para todos os suportes (Figura 34), exceto $10SmCeO_2$. Os dados para a temperatura de redução superficial (1° pico) ocorrem de forma randômica. Já com relação ao *bulk* (2° pico),

pode-se observar que há um aumento de temperatura com a adição de Sm em relação ao suporte contendo céria pura. Mas dentre as amostras contendo Sm, há uma tendência para a diminuição dessa temperatura com o aumento do teor de Sm. Uma explicação para este fato é que a adição de Sm auxilia na criação de vacâncias e favorece a redução da céria por meio da distorção da rede (DURGASRI et al., 2014; INABA e TAGAWA, 1996). O suporte 10SmCeO₂ apresenta um perfil levemente diferente dos demais suportes devido ao deslocamento do segundo pico para uma menor faixa de temperatura, bem como ocorre o alargamento desse pico unindo-se ao primeiro pico de redução.

Tabela 11 – Temperaturas de redução relativas aos picos de maior intensidade para os suportes e catalisadores.

Suportes	T1° pico (°C)	T2° pico (°C)	Catalisador	T1° pico (°C)	T2° pico (°C)	T3° pico (°C)
CeO₂	453	786	5Ni_CeO₂	—	368	808
1SmCeO₂	548	853	5Ni_1SmCeO₂	286	377	851
5 SmCeO₂	559	837	5Ni_5SmCeO₂	302	375	840
10 SmCeO₂	489	760	5Ni_10SmCeO₂	363	433	820

Fonte: autoria própria.

Na Figura 35 e na Tabela 11, pode-se observar os perfis de redução dos catalisadores e as temperaturas relativas ao máximo dos picos. O catalisador 5Ni_CeO₂ apresenta dois picos relativos a redução das partículas de NiO para Ni⁰ em 368 °C e redução de Ce⁴⁺ *bulk* para Ce³⁺ em 808 °C. Já para os catalisadores contendo Sm, os perfis de redução apresentam três picos principais. Os dois primeiros picos (280 – 363 °C e 377 – 433 °C) correspondem a redução das partículas de NiO para Ni⁰. O primeiro pico deve-se a redução das espécies de NiO da subsuperfície, enquanto o segundo pico é relativo a redução das espécies NiO *bulk* (MARRERO-JEREZ et al., 2014; SOLSONA et al., 2012; ZHOU et al., 2016). Assim, a adição de Sm no suporte leva a formação de diferentes forças de interação das partículas de NiO com o suporte devido a formação da solução sólidas Sm-Ce. A carga de dopante leva a um aumento de temperatura de redução do primeiro pico (mostrado na Tabela 11), na qual pode-se inferir que com o aumento do teor de dopante há uma maior interação entre Ni e o suporte. O terceiro pico (800 – 850 °C), como indicado anteriormente, é referente a redução do suporte, no caso, a céria *bulk* (ROY e LECLERC, 2015; YE et al., 2008).

Figura 35 – Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de Sm, em (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂, (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 36, estão ilustrados os resultados de difração de raios X reduzidos *in situ* dos catalisadores na região de 34° a 54°. Analisando os difratogramas a temperatura ambiente antes da redução, verificou-se a presença das fases de NiO e das fases do suporte, identificadas anteriormente na discussão de difração de raios X *ex situ* (Figura 33).

Ainda na Figura 36, analisou-se o perfil de difração dos catalisadores reduzidos a 500 °C. Todos os catalisadores apresentaram picos relativos ao níquel reduzido, Ni⁰, em $2\theta = 44,4^\circ$ e $51,8^\circ$ (JCPDS 4-850), na qual esta é a espécie ativa do catalisador que será usada na reação de reforma a vapor do etanol. O pequeno deslocamento para menores ângulos que estes picos sofrem em relação ao difratograma dos catalisadores a temperatura ambiente é devido ao aumento do parâmetro de rede com a temperatura. Os picos relativos ao suporte também sofreram este pequeno deslocamento.

Figura 36 – Difratoogramas de raios X *in situ* da região de 34° a 54° dos catalisadores à temperatura ambiente antes da redução em (A) e os catalisadores reduzidos a 500 °C em (B), na qual estão representados em (a) 5Ni_CeO₂; (b) 5Ni_1SmCeO₂; (c) 5Ni_5SmCeO₂; e (d) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

5.2.2 Atividade Catalítica

Os efeitos da temperatura (400 – 600 °C) e da carga de dopante, 5Ni_xSmCeO₂ (x = 0, 1, 5 e 10) foram avaliados na reação de reforma a vapor de etanol. Os produtos gasosos

observados durante a reação foram H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Também houve a presença de produtos líquidos em menor quantidade, tais como acetaldeído e acetona. A seletividade em H_2 aumentou para todos os catalisadores com o aumento da temperatura, já a conversão do etanol ficou acima dos 90% para os catalisadores dopados com samário nos testes realizados acima de 500 °C.

Por meio da Figura 37 e da Tabela 12, pode-se avaliar a reforma do etanol para a temperatura de 400 °C. Nesta temperatura, os resultados de conversão do etanol apresentam-se iguais ou maiores sobre os catalisadores contendo Sm (67 –88%) quando comparados ao material suportado em céria pura (69%). No entanto, os resultados de seletividade em H_2 apresentam-se similares ou menores com os catalisadores contendo Sm (1,23 – 1,57 $\text{mol}_{\text{prod.}}/\text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$) quando comparados ao 5Ni_CeO₂ (1,58 $\text{mol}_{\text{prod.}}/\text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$). Não se constata a presença de C_2H_4 em nenhuma das reações, o que é um indicativo de que este não é um possível intermediário na formação de coque.

Figura 37 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 400 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂, (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Tabela 12 – Dados catalíticos relativos aos dados obtidos nas reações.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão de etanol (%) ^a	Seletividade média (mol _{prod} . mol _{EtOHconv} ⁻¹) ^b				Taxa de coque (mmol _{coque} . g _{catalisador} ⁻¹ . h ⁻¹) ^c	Taxa de acetaldeído (mmol . h ⁻¹) ^a	Taxa de acetona (mmol . h ⁻¹) ^a
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂			
5Ni_CeO ₂	400	69	1,58	0,55	0,14	0,59	0,50	2,33	1,30
5Ni_1SmCeO ₂		88	1,36	0,53	0,14	0,51	0,57	0,48	0,39
5Ni_5SmCeO ₂		76	1,23	0,48	0,14	0,45	0,69	1,27	1,16
5Ni_10SmCeO ₂		67	1,57	0,48	0,22	0,47	0,53	2,47	1,38
5Ni_CeO ₂	500	81	2,32	0,50	0,19	0,77	0,79	0,92	0,12
5Ni_1SmCeO ₂		96	2,14	0,47	0,24	0,70	0,69	0,18	0,15
5Ni_5SmCeO ₂		97	1,82	0,46	0,20	0,58	0,66	0,18	0,10
5Ni_10SmCeO ₂		92	2,55	0,34	0,34	0,72	0,61	0,37	0,10
5Ni_CeO ₂	600	95	3,20	0,15	0,64	0,73	0,51	0,23	0,08
5Ni_1SmCeO ₂		99	2,80	0,22	0,64	0,64	0,55	0,02	0,03
5Ni_5SmCeO ₂		92	3,12	0,20	0,66	0,71	0,89	0,05	0,07
5Ni_10SmCeO ₂		94	2,95	0,15	0,66	0,62	0,45	0,31	0,05

^a Dados obtidos por meio da quantificação usando GC-FID obtido ao final de cada reação. ^b Seletividade média obtida por meio dos dados presentes nas Figuras 37 a

39 . ^c Dados quantificados por meio de análise termogravimétrica.

Fonte: autoria própria.

Analisando os produtos líquidos majoritários, acetaldeído e acetona (Tabela 12), deve-se destacar que a adição de menores teores de Sm (1% e 5%) a céria levam a uma diminuição considerável de ambos os líquidos, porém o catalisador com o maior teor de Sm (10%) favorece a formação de acetaldeído e acetona, uma vez que as taxas de formação desses produtos são similares para os catalisadores 5Ni_CeO₂ e 5Ni_10SmCeO₂. A adição de Sm não minimiza a formação de coque, na qual as taxas de formação sobre os catalisadores contendo Sm são levemente superiores à taxa do catalisador sem a presença de Sm. O catalisador 5Ni_CeO₂ apresenta uma taxa de formação de coque de 0,50 mmol_{coque}·g_{catalisador}⁻¹·h⁻¹, enquanto os catalisadores contendo Sm na rede da céria apresentam taxas variando entre 0,53 e 0,69 mmol_{coque}·g_{catalisador}⁻¹·h⁻¹. Pode-se observar também que houve uma perda de atividade ao longo do tempo com todos os catalisadores.

A partir desses resultados, nota-se que na temperatura de 400 °C as reações sobre os catalisadores contendo Sm apresentam distribuições de produtos e conversões diferentes do catalisador convencional Ni_CeO₂, exceto o catalisador 5Ni_10SmCeO₂ que apresenta um comportamento análogo ao do catalisador convencional.

A reforma a vapor de etanol não é a principal reação durante os testes catalíticos realizados a 400 °C. Há presença de acetaldeído e de acetona em quantidades altas se comparadas àquelas obtidas nas temperaturas de 500 °C e 600 °C (Tabela 12). Estudando-se esses produtos, conclui-se que as principais reações nessa temperatura são a desidrogenação do etanol para a formação do acetaldeído, equação (11), e a condensação aldólica para formação da acetona, equação (14). Em temperaturas mais baixas, essas reações são preferenciais frente à reforma a vapor do etanol (CAMPOS et al., 2016; MATTOS et al., 2012).

O acetaldeído, formado na equação (11), pode ainda sofrer decomposição, equação (12), ou reforma a vapor, equação (13).

A acetona, formado na equação (14), também pode sofrer reforma a vapor, equação (15):

Como mencionado anteriormente, a adição de pequenos teores de Sm (1% e 5%) no suporte reduz a formação de acetaldeído e acetona. No entanto, para o catalisador contendo 10% de Sm, percebe-se um pequeno aumento na formação desses subprodutos, indicando que maiores teores de Sm favorecem os caminhos reacionais mostrados nas equações (11) e (14). Apesar da maior formação de acetaldeído e acetona, os catalisadores 5Ni_CeO₂ e 5Ni_10SmCeO₂ são os catalisadores que apresentam a maior seletividade em H₂ e a menor formação de depósitos carbonáceos.

A Figura 38 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos a 500 °C, juntamente com a Tabela 12. Por meio dos dados nessa temperatura, pode-se observar um aumento na conversão do etanol sobre todos os catalisadores quando comparados aos testes catalíticos realizados a 400 °C, destacando que os catalisadores dopados com Sm apresentam conversões superiores a 90% a 500 °C. Também percebe-se que o aumento da temperatura de 400 para 500 °C favorece a seletividade em H₂, que aumentou aproximadamente em 1 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹. A 500 °C, a seletividade média em H₂ é similar para os seguintes catalisadores 5Ni_CeO₂ (2,32 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹), 5Ni_1SmCeO₂ (2,14 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹) e 5Ni_10SmCeO₂ (2,55 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹), a única exceção ocorre para o catalisador 5Ni_5SmCeO₂, que exibe uma seletividade inferior (1,82 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹).

Quanto aos subprodutos líquidos obtidos, a 500 °C, também há formação de acetona e acetaldeído. Porém, para ambos os subprodutos, comprova-se uma redução significativa nas reações a 500 °C quando comparadas as reações a 400 °C. A adição de Sm nos catalisadores minimiza a formação de acetaldeído quando comparado ao catalisador convencional 5Ni_CeO₂. A formação de acetona não é alterada pela adição do Sm, uma vez que tanto o catalisador 5Ni_CeO₂ quanto os catalisadores dopados com Sm possuem taxas de formação de acetona similares. A perda de atividade ao longo da reação também ocorre com todos os catalisadores nessa temperatura. No entanto, o declínio da curva de seletividade em H₂ ocorre de maneira mais suave que o observado a 400 °C. Isto indica que os catalisadores sofrem menor desativação nessa temperatura. Avaliando-se a taxa de coque, percebe-se que, a 500 °C, há um pequeno aumento comparado ao teor de coque a 400 °C. No entanto, entre os testes catalíticos realizados a 500 °C, percebe-se que há uma diminuição da taxa de coque com a adição de Sm comparativamente ao catalisador com ausência de Sm.

Figura 38 – Testes catalíticos de reforma a vapor de etanol realizados a 500 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂, (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de 500 °C, pode ocorrer a conversão do acetaldeído e da acetona em H₂, CH₄, CO e CO₂, indicando que as reações (12), (13) e (15) são as principais, já que é observado um aumento nesses produtos gasosos. Também é importante enfatizar que a reação de reforma começa a ocorrer nessa temperatura, equação (4), como pode ser observado pelo aumento das seletividades em H₂ e CO₂ (Tabela 12). Outras reações que podem ocorrer concomitantemente são a reforma a vapor de metano, equação (10) e a reação de deslocamento gás-água, equação (17). De acordo com Campos *et. al.*, a partir de 500 °C, o acetaldeído é convertido majoritariamente em CH₄ e H₂ (CAMPOS et al., 2016). Os resultados obtidos para 500 °C estão de acordo com esta afirmativa, pois há diminuição na produção de acetaldeído, e aumento na formação de metano.

Nessa temperatura, percebe-se um aumento da taxa de deposição de coque (que será discutida na seção 5.2.3) para os catalisadores contendo Sm.

A Figura 39 apresenta os dados reacionais para os catalisadores testados a 600 °C, bem como a Tabela 12, mostra os resultados de forma resumida. Nesta temperatura, a conversão de etanol é superior a 90%. Vale ressaltar que a temperatura de 600 °C melhora a seletividade em H₂, na qual os catalisadores apresentam valores aproximadamente duas vezes maiores (2,80 – 3,20 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹) quando comparados as reações a 400 °C. Nessa temperatura, os valores de seletividade em H₂, tanto no catalisador 5Ni_CeO₂ quanto nos catalisadores contendo Sm, apresentaram valores próximos. Observa-se que, como para as demais temperaturas de reação, não há presença de C₂H₄ dentre os produtos gasosos.

A presença de acetaldeído e acetona diminui significativamente sobre todos os catalisadores nessa temperatura em relação a temperatura de 400 °C e 500 °C. A perda de atividade dos catalisadores não ficou evidente nessas reações. A 600 °C, os catalisadores apresentam uma diminuição significativa na taxa de deposição do carbono quando comparado com a reação a 500 °C, exceto pelo catalisador 5Ni_5SmCeO₂, a qual apresentou uma taxa de formação de coque maior nessa temperatura.

Desta forma, pode-se concluir que a temperatura de reação na qual os catalisadores apresentaram os melhores resultados catalíticos é 600 °C e os catalisadores com maior seletividades em H₂ são 5Ni_CeO₂ e o 5Ni_5SmCeO₂ (mostrado na Tabela 12).

Com o aumento da temperatura para 600 °C, há a diminuição da seletividade em CH₄ e um aumento na seletividade em CO quando comparados com os testes catalíticos realizados a 400 e 500 °C (mostrados da Figura 37 a Figura 39). A seletividade média em CH₄ a 600 °C é cerca de 0,6 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ a 400 °C; 0,5 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ a 500 °C; e 0,2 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ a 600 °C, já a seletividade em CO é, em média, 0,1 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ a 400 °C, 0,2 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ a 500 °C e 0,6 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ a 600 °C. Desta forma, observa-se que o aumento da temperatura favorece a reforma do metano, equação (10) e desfavorece a reação de deslocamento gás-água, equação (17) (PIREZ et al., 2016).

É importante enfatizar que nessa temperatura, há o favorecimento da reação de reforma a vapor do etanol, equação (4), em detrimento das reações paralelas observadas para as temperaturas de 400 °C e 500 °C, comprovada pelo aumento na seletividade em H₂ (Tabela 12).

Nessa temperatura, há uma diminuição na formação de carbono quando comparado aos testes catalíticos realizados a 500 °C (Tabela 12). Essa diminuição é um resultado diferente do observado para os testes catalíticos realizados a 600 °C com os catalisadores contendo Gd, pois

nessa temperatura a adição de Gd favorece a formação de coque (Tabela 7), enquanto o Sm auxilia na diminuição da formação de coque, na qual o catalisador 5Ni_10SmCeO₂ dentre todos os catalisadores é o que apresenta a menor taxa de produção de carbono. A formação de carbono será mais amplamente explorada na seção a seguir (seção 5.2.3).

Figura 39 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 600 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂, (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

5.2.3 Formação de Coque

Esta seção sobre a formação de depósitos carbonáceos é dedicada a compreensão da morfologia e da influência sobre a perda de atividade dos catalisadores, pois como dito anteriormente, a deposição de coque sobre a superfície catalítica pode conduzir à diminuição da atividade catalítica com o tempo devido ao entupimento dos poros (carbono amorfo) ou pela segmentação e recobrimento da fase ativa (carbono filamentosos).

Por meio da Tabela 12, percebe-se uma variação na produção de coque com a temperatura, na qual foi observada a maior formação de carbono sobre os catalisadores a 500

°C, exceto sobre o catalisador 5Ni_5SmCeO₂ (na qual a temperatura que apresenta maior teor de coque é a de 600 °C). A presença do samário mostra um comportamento distinto do catalisador convencional 5Ni_CeO₂. A 400 °C, a adição de Sm no suporte favorece a formação de coque, mas a 500 °C, a presença de Sm leva a minimização desta. Já a 600 °C, o catalisador 5Ni_10SmCeO₂ é o único catalisador no qual a formação de depósitos carbonáceos foi minimizada quando comparado ao catalisador sem dopante. Desta forma, diferentes reações são favorecidas em cada temperatura e influenciam no tipo de coque formado.

Não houve formação de eteno, por isso esse não é mostrado da Figura 37 a Figura 39. Dessa forma, os depósitos carbonáceos não são formados pela rota de desidratação do etanol, equação (7), seguida de sua polimerização do eteno, equação (22). Esse resultado já era esperado, pois a céria, por ser um suporte básico, facilita a mobilidade de grupos OH, e minimiza a desidratação do etanol (AUPRÊTRE, DESCORME e DUPREZ, 2002).

Logo, o coque formado ocorre por outros caminhos reacionais e esses caminhos estão relacionados às propriedades do catalisador. Como explicado anteriormente o Ni favorece a deposição de coque e a CeO₂ tem como uma das funções auxiliar na minimização deste. No entanto, a presença de Sm no catalisador aumenta a deposição de coque em alguns casos como descrito anteriormente. É importante destacar que mesmo quando há o aumento na formação de coque, estes valores obtidos são extremamente menores do que os informados na literatura para um catalisador de Ni/Al₂O₃ comercial, na qual a taxa de formação de coque é de 66,7 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹ (BICHON et al., 2008).

Na Tabela 12, observa-se que, nas reações a 400 °C, tanto os catalisadores contendo Sm em sua composição quanto o catalisador suportado apenas em CeO₂ pura, apresentaram maior formação de acetaldeído quando comparadas as demais reações a 500 °C e 600 °C. O acetaldeído é formado por meio da desidrogenação, equação (11), e pode se decompor formando CH₄ e CO, equação (12). O CO formado pode reagir por meio da reação reversa de gaseificação, equação (23), e na reação de Boudouard, equação (24), ambas favorecidas em baixa temperatura (BISWAS e KUNZRU, 2008; DE LIMA et al., 2009).

A 400 °C, também se percebe uma maior formação de acetona quando comparado as temperaturas de 500 e 600 °C (Tabela 12). A acetona também é uma grande fonte de depósitos de espécies carbonáceas. A condensação aldólica da acetona produz diacetona álcool, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$, a qual sofre desidratação para formar o óxido de mesitila, equação (27). A oligomerização do óxido de mesitila, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$, pode levar a formação de coque (TAKANABE et al., 2006).

A 500 °C, percebe-se uma diminuição na formação de acetaldeído e acetona, mostrado na Tabela 12. Houve também um aumento na formação de carbono para os catalisadores no geral. Deve-se destacar que a deposição de coque sobre o catalisador 5Ni_CeO₂ aumenta de forma bem mais acentuada do que sobre os catalisadores contendo Sm em sua composição.

A 500 °C, também há um aumento na seletividade em CH₄ a 500 °C (Tabela 12). Este metano formado pode sofrer reforma a vapor, equação (10) ou favorecer a deposição de espécies carbonáceas por meio da sua decomposição, equação (25) (BISWAS e KUNZRU, 2008; DE LIMA et al., 2009).

Esta decomposição ocorre por meio da formação de espécies CH_x, que são altamente reativas, equação (28), e levam ao crescimento de carbono filamentosos (BAKER, 1989; HELVEG, SEHESTED e ROSTRUP-NIELSEN, 2011).

A 600 °C, a presença de acetaldeído e acetona é mínima de acordo com o observado na Tabela 12. Desta forma, acredita-se que a decomposição do metano, equação (25), é a principal reação de formação de coque nessa temperatura, uma vez que esta reação é favorecida em temperaturas maiores (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006).

A natureza do carbono formado também foi estudada pelas técnicas: difração de raios X (Figura 40) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 41 a Figura 44). Por meio da microscopia eletrônica de varredura, observa-se a morfologia do carbono. A Figura 41 serve de base para se avaliar a formação de carbono, pois apresenta os catalisadores antes das reações. Enquanto as Figuras 42, 43 e 44 representam os catalisadores pós-reação a 400 °C, 500 °C e 600 °C respectivamente.

Figura 40 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores pós-reação a 400 °C (a), 500 °C (b) e a 600 °C (c). As legendas referem-se a (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂, (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Figura 41 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂; (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de reação de 400 °C, nota-se apenas os picos relativos ao suporte, não sendo observado nenhum pico adicional no difratograma pós-reação, exibido na Figura 40(a), o que indica que há baixa ou nenhuma formação de carbono filamentosos. No entanto, as micrografias pós-reação, mostrados na Figura 42, mostram a formação de alguns filamentos de carbono, indicando que há a formação desse tipo de carbono, porém, ela é baixa. Assim, conclui-se que nessa temperatura há o favorecimento na formação de carbono do tipo amorfo. Este resultado está de acordo com o observado nos testes catalíticos, uma vez que os depósitos carbonáceos podem encapsular a superfície do catalisador, diminuindo sua atividade catalítica ao longo do tempo (como mostrado na Figura 37). Este encapsulamento é causado principalmente pelo carbono amorfo.

Figura 42 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 400 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂; (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de 500 °C, por meio dos resultados de difratometria dos catalisadores após os testes catalíticos, mostrados na Figura 40(b), percebe-se que os catalisadores apresentam, além dos picos relativos ao suporte, um pequeno pico aproximadamente em $2\theta = 26,07^\circ$, que é relativo à formação de carbono grafítico. Esse ângulo refere-se ao plano cristalográfico (002) do carbono grafítico (JCPDS 41-1487) (LIANG, DAI e GUIOCHON, 2003). Também se nota pelas micrografias da Figura 43, a presença de carbono filamentosos. Tanto os resultados de micrografia quanto de difratometria estão de acordos com os testes catalíticos a 500 °C (Figura 38), pois observa-se que a perda atividade ao longo das 5 h de reação é bem menos acentuada do que a observada nos ensaios a 400 °C (Figura 37), indicando que o carbono filamentosos está em maior quantidade que o carbono amorfo, uma vez que o carbono amorfo encapsula rapidamente a superfície do catalisador, impedindo as moléculas reagentes de chegarem aos sítios ativos.

Figura 43 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 500 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂; (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na temperatura de 600 °C, nota-se uma diminuição na formação de carbono sobre todos os catalisadores, quando comparado com a reação a 500 °C (Tabela 12) exceto o catalisador 5Ni_5SmCeO₂, em que há um aumento significativo do coque formado. Desta forma, a 600 °C, a mobilidade de oxigênio consegue minimizar a formação de coque.

O difratograma dos catalisadores pós-reação, apresentado na Figura 40(c), apresenta picos de baixa intensidade relativos ao carbono grafítico. A pequena intensidade desses picos deve-se a diminuta formação de coque, e não a ausência de carbono filamentososo. A Figura 44 mostra as micrografias dos catalisadores após os testes catalíticos a 600 °C, na qual observa-se a presença de carbono filamentososo. Outro dado importante é que a 600 °C, não se percebe perda de atividade para os catalisadores (exceto 5Ni_10SmCeO₂), uma vez que a difusão, a nucleação e o crescimento do carbono filamentososo podem levar o metal a ser carregado do suporte, mas sem recobri-lo. Deste modo, parte da partícula fica acessível aos reagentes gasosos (LLORCA et al., 2002; MATTOS et al., 2012).

Figura 44 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 600 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1SmCeO₂; (C) 5Ni_5SmCeO₂ e (D) 5Ni_10SmCeO₂.

Fonte: autoria própria.

5.2.1 Considerações Gerais

Esta seção é dedicada a fazer um breve resumo dos resultados mais interessantes obtidos para os catalisadores de Ni suportados em CeO₂ e dopados com Sm.

Pela análise de DRX *ex situ* dos catalisadores, nota-se a formação de solução sólida, na qual os íons Sm³⁺ substituíram os íons Ce⁴⁺ na rede da céria, levando a um deslocamento dos picos para menores ângulos, e consequentemente um aumento do parâmetro de rede.

A adição de 1% de Sm no suporte de CeO₂ leva a um aumento significativo da área do suporte. Esse aumento foi ocasionado pela diminuição do tamanho do cristalito quando comparado a CeO₂ na ausência de dopante. Com o aumento do teor do dopante, percebe-se que a área superficial específica dos materiais diminui, bem como o tamanho do cristalito do suporte aumenta.

Pelo perfil de redução de H₂, nota-se três picos de redução principais nos catalisadores contendo Sm. Os dois primeiros picos correspondem a redução das partículas de NiO para Ni⁰, na qual o primeiro pico deve-se a redução das espécies de NiO da subsuperfície, enquanto o

segundo pico é relativo a redução das espécies NiO *bulk*, e o terceiro pico é relativo a redução da cérta *bulk*. Após os resultados de TPR, fez-se o estudo da redução dos catalisadores a 500 °C por DRX *in situ*, a qual mostrou os picos relativos a Ni⁰ e não se observou picos relativos a NiO e nem picos do Ni interagindo com o suporte.

Pode-se observar que a adição de Sm nos catalisadores, de forma geral, reduziu a formação de produtos líquidos quando comparados ao catalisador 5Ni_CeO₂ nas temperaturas estudadas. Outra característica dos catalisadores contendo Sm é que estes atuam na minimização do carbono a 500 °C, mas aumentam a formação de carbono a 400 °C. O coque formado é predominantemente filamentosos a 500 e 600 °C como demonstrado nos estudos pós-reação. No entanto, o carbono filamentosos não atua diretamente na desativação catalítica, como ocorre quando o carbono amorfo é predominante, como no caso das reações a 400 °C.

A temperatura de reação na qual se observou os melhores resultados catalíticos é a 600 °C de modo que há conversão máxima de etanol, seletividades em H₂ acima de 2,80 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ e minimização na formação de espécies líquidas como a acetona e acetaldeído. Os catalisadores que apresentam os melhores resultados catalíticos a 600 °C são o 5Ni_CeO₂ e o 5Ni_5SmCeO₂, considerando-se a seletividade em H₂.

5.3 Catalisadores de Ni Suportados em CeO₂ Dopados com Nd

5.3.1 Caracterização dos Materiais

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (dados mostrados na Tabela 13) mostra que os valores em percentual mássico estão próximos aos valores nominais, indicando que os metais foram incorporados da forma esperada aos suportes e aos catalisadores durante as reações de síntese. Pequenas diferenças entre os valores reais e os valores nominais para o percentual mássico podem ocorrer devido ao manuseio dos reagentes e erros instrumentais.

Tabela 13 – Teor de Ni e Nd nos catalisadores.

Catalisadores	Ni (% m/m)	Nd (% m/m)
5Ni_CeO ₂	4,08 ± 0,47	—
5Ni_1NdCeO ₂	4,80 ± 0,23	0,98 ± 0,54
5Ni_5NdCeO ₂	4,56 ± 0,30	6,83 ± 0,86
5Ni_10NdCeO ₂	5,02 ± 0,63	12,66 ± 0,05

Fonte: autoria própria.

A Tabela 14 apresenta os dados de área superficial específica dos suportes e dos catalisadores. A adição de 1% de Nd elevou a área consideravelmente, $84 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, quando comparado com a CeO_2 sem adição de dopantes, $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. No entanto, o aumento do teor de Nd no suporte leva uma diminuição da área para os suportes 5NdCeO_2 e 10NdCeO_2 quando comparada ao 1NdCeO_2 . Logo, conclui-se que adição de baixas quantidades de Nd favorecem o aumento da área superficial quando comparada com a céria não dopada. Considerando-se os catalisadores, percebe-se que a impregnação com Ni, favorece a diminuição da área superficial devido ao bloqueio de alguns poros do catalisador (DANTAS et al., 2010), exceto para o catalisador $5\text{Ni}_1\text{NdCeO}_2$, a qual possui área similar ao suporte antes da impregnação, indicando que nesse caso não houve obstrução significativo dos poros significativo, provavelmente devido à alta área superficial do suporte e baixo teor de Ni impregnado.

Tabela 14 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores.

Suportes	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	Catalisador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
CeO_2	14	$5\text{Ni}_1\text{CeO}_2$	8
1NdCeO_2	84	$5\text{Ni}_1\text{NdCeO}_2$	87
5NdCeO_2	42	$5\text{Ni}_5\text{NdCeO}_2$	30
10NdCeO_2	33	$5\text{Ni}_{10}\text{NdCeO}_2$	21

Fonte: autoria própria.

A Figura 45 mostra os difratogramas de raios X *ex situ* (DRX) relativos aos suportes. A Figura 45(a) mostra toda a região analisada, na qual pode-se observar os picos relativos a céria em $28,8^\circ$; $33,3^\circ$; $47,8^\circ$; $56,6^\circ$; $59,4^\circ$; $69,7^\circ$; $77,0^\circ$ e $79,4^\circ$ que referem-se, respectivamente, as faces (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) de uma estrutura cúbica do tipo fluorita, conforme JCPDS 34-394. A adição de Nd leva a um deslocamento dos picos para menores ângulos de Bragg, enfatizada na Figura 45(b). Também se destaca que nenhum pico referente as fases puras CeO_2 ou Nd_2O_3 foi identificado. O deslocamento com a adição do Nd ocorre devido a difusão do dopante na estrutura da CeO_2 para formação de uma solução sólida (DUARTE DE FARIAS, NGUYEN-THANH e FRAGA, 2010). Os parâmetros de rede (comprimento, a , e volume, V) para os suportes foram calculados e estão mostrados na Tabela 15. Por meio da análise do comprimento, a , e do volume, V , pode-se observar um pequeno aumento em ambas as medidas, indicando que há a difusão do Nd na estrutura da CeO_2 de acordo com a equação (35). É importante ressaltar, que a substituição do Ce^{4+} por um íon Nd^{3+}

gera vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, ($V_{\ddot{O}}$), e $O^{\times}_o$ representa o oxigênio na estrutura (MOGENSEN, SAMMES e TOMPSETT, 2000).

Figura 45 – Difratomogramas de raios X *ex situ* dos suportes em (a) região completa e em (b) região entre 27° e 35°. As legendas referem-se a (A) CeO₂, (B) 1NdCeO₂, (C) 5NdCeO₂ e (D) 10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Tabela 15 – Parâmetros de rede e tamanho de cristalito calculado para os suportes.

Suporte	a (Å) ^a	V (Å ³) ^a	Tamanho de cristalito (nm) ^b
CeO ₂	5,391	156,7	17,0 ± 1,9
1NdCeO ₂	5,406	158,0	13,7 ± 2,6
5NdCeO ₂	5,410	158,3	20,1 ± 2,0
10NdCeO ₂	5,426	159,8	20,3 ± 3,9

^a Os parâmetros de rede e o volume da célula foram calculados por meio da distância interplanar média das reflexões (h k l) dos picos (111), (200), (220), (311), (222), (400) e (331) por meio da lei de Bragg. ^b O tamanho de cristalito foi calculado por meio do DRX utilizando a equação de Scherrer, em que tirou-se a média dos 3 planos de maior intensidade (111), (220) e (311).
Fonte: autoria própria.

Por meio da Tabela 15, percebe-se um aumento significativo com a adição de 1% de Nd nos parâmetros de rede, seguido por uma aumento gradativo desses parâmetros com o aumento do teor do dopante. Devido ao raio iônico do Nd^{3+} (1,11 Å) ser maior que o da Ce^{4+} (0,97 Å), a inserção do Nd^{3+} na rede da CeO_2 leva a uma expansão da célula unitária, seguindo a lei de Vegard (ALIOTTA et al., 2016). A introdução de íons Nd^{3+} juntamente com as vacâncias de oxigênio levam a uma mudança no comprimento de ligação Ce—O, na qual ocorre uma distorção da simetria local, ocasionando na expansão da rede (DESHPANDE et al., 2005).

O tamanho dos cristalitos dos suportes de céria e solução sólida Nd-Ce (Tabela 15) varia entre 13,7 e 20,1 nm e percebe-se que a adição de Nd leva, em um primeiro momento, à diminuição do tamanho do cristalito. O cristalito de céria possui tamanho médio de 17,0 nm e, com a adição de 1% de Nd, tem-se um cristalito de 13,7 nm. Conforme adiciona-se Nd, percebe-se um aumento do tamanho do cristalito para 5NdCeO_2 (20,1 nm) e 10NdCeO_2 (20,3 nm). Este comportamento do tamanho de cristalito explica a tendência observada na área superficial (Tabela 14), uma vez que é descrito na literatura que quanto menor tamanho do cristalito, maior a área superficial, e vice-versa (BUENO-FERRER et al., 2010).

A Figura 46 apresenta os difratogramas de raios X relativos aos catalisadores contendo 5% de níquel. Pode-se observar três picos principais e todos com baixa intensidade em aproximadamente $37,6^\circ$, $43,6^\circ$ e $63,1^\circ$ (JCPDS 47-1049) relativos aos planos (222), (400) e (440) do NiO. A estrutura do NiO é possivelmente cúbica, pois a temperatura de preparação dos materiais foi 600°C e, de acordo com Rooksby, temperaturas acima de 275°C favorecem a estrutura cúbica em detrimento da romboédrica (ROOKSBY, 1948).

A partir da Figura 46, também pode-se concluir que a baixa intensidade dos picos relativos ao NiO é indicativo de boa dispersão do metal. No entanto, a baixa intensidade desses picos impossibilita o cálculo do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer.

Figura 46 – Difratoogramas de raios X *ex situ* dos catalisadores, em (a) região completa e em (b) região entre 40° e 65°, na qual: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂, (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 47, estão mostrados os perfis de consumo de H₂. Pode-se observar que todas as amostras apresentam dois picos referentes a reduções de Ce⁴⁺ para Ce³⁺, na qual as temperaturas de redução relacionam-se a redução superficial (em torno de 450 °C) e com a redução do *bulk* (acima de 750 °C). As camadas mais exteriores dos cristais menores são reduzidas em temperaturas mais baixas devido a uma menor entalpia de redução e, em seguida a redução do *bulk* ocorre em temperaturas maiores (EBIAD et al., 2012).

A Tabela 16 mostra as temperaturas na qual a intensidades dos picos de menor (1° pico) e maior temperatura de redução (2° pico) são máximas para os suportes. Tanto para a redução da superfície (1° pico) quanto para a redução do *bulk* (2° pico), há um aumento na temperatura de redução com adição de 1% NdCeO₂ quando comparado a céria sem adição de dopantes. Mas dentre as amostras contendo Nd, percebe-se uma tendência para diminuição de ambas as temperaturas. Uma explicação para este fato é que a adição de Nd auxilia na criação de vacâncias e favorece a redução da céria por meio da distorção da rede (DURGASRI et al., 2014; INABA e TAGAWA, 1996). O suporte 10NdCeO₂ apresenta um perfil levemente diferente dos demais suportes devido ao alargamento dos picos, que levou a junção desses.

Figura 47 – Perfis de redução a temperatura programada para os suportes com diferentes teores de Nd em (A) CeO_2 , (B) 1NdCeO_2 , (C) 5NdCeO_2 e (D) 10NdCeO_2 .

Fonte: autoria própria.

Tabela 16 – Temperaturas de redução relativas aos picos de maior e menor temperatura para os suportes e catalisadores.

Suportes	T1° pico (°C)	T2° pico (°C)	Catalisador	T1° pico (°C)	T2° pico (°C)	T3° pico (°C)
CeO₂	453	786	5Ni_CeO₂	—	368	808
1NdCeO₂	572	850	5Ni_1NdCeO₂	306	362	844
5NdCeO₂	549	768	5Ni_5NdCeO₂	338	379	768
10NdCeO₂	531	738	5Ni_10NdCeO₂	367	430	796

Fonte: autoria própria.

Na Figura 48 e na Tabela 16, pode-se observar os perfis de redução dos catalisadores e as temperaturas relativas ao máximo dos picos. O catalisador 5Ni_CeO_2 apresenta dois picos relativos a redução das partículas de NiO para Ni^0 em 368°C e redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} em 808°C . Já para os catalisadores contendo Nd, os perfis de redução apresentam três picos principais. Os dois primeiros picos ($306 - 367^\circ\text{C}$ e $382 - 430^\circ\text{C}$) correspondem a redução das partículas de NiO para Ni^0 . O primeiro pico deve-se a redução das espécies de NiO da subsuperfície, enquanto o segundo pico é relativo a redução das espécies NiO bulk (MARRERO-JEREZ et al., 2014; SOLSONA et al., 2012; ZHOU et al., 2016). Assim, a adição de Nd no suporte leva a formação de diferentes forças de interação das partículas de NiO com

o suporte devido a formação da solução sólidas Nd-Ce. A carga de dopante leva a um aumento de temperatura de redução do primeiro e do segundo pico (mostrado na Tabela 16), na qual pode-se inferir que com o aumento do teor de dopante há uma maior interação entre Ni e o suporte. O terceiro pico (796 – 844 °C), como indicado anteriormente, é referente a redução do suporte, no caso a céria *bulk* (ROY e LECLERC, 2015; YE et al., 2008).

Figura 48 – Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de Nd, em (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂, (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

5.3.2 Atividade Catalítica

Os efeitos da temperatura (400 – 600 °C) e da carga de dopante, 5Ni_xNdCeO₂ (x = 0, 1, 5 e 10), foram avaliados na reação de reforma a vapor de etanol. Os produtos gasosos observados durante a reação foram H₂, CO, CO₂ e CH₄. Também houve a presença de produtos líquidos em menor quantidade, tais como acetaldeído e acetona. A seletividade em H₂ aumentou com todos os catalisadores com o aumento da temperatura, já conversão ficou acima dos 90% para os catalisadores dopados com neodímio acima de 500 °C. A alta conversão, boa atividade e a diversidade de produtos deve-se ao sistema complexo formado entre Ni, Nd e Ce.

Por meio da Figura 49 e da Tabela 17, pode-se avaliar a reforma do etanol para a temperatura de 400 °C. Nesta temperatura, os resultados de conversão do etanol para os catalisadores contendo 5% e 10% de Nd apresentam-se similares (68% e 66% respectivamente)

ao do material suportado apenas em céria (69%), já o catalisador contendo 1% de Nd apresenta uma melhor conversão (77%) em relação ao catalisador 5Ni_CeO₂. No entanto, os resultados de seletividade em H₂ apresentam-se similares ou menores para os catalisadores contendo Nd (0,65 – 1,64 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹) quando comparados ao catalisador padrão, 5Ni_CeO₂, (1,58 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹). Não se constata a presença de C₂H₄ em nenhuma das reações, o que é um indicativo de que este não é intermediário na formação de coque.

Considerando-se os produtos líquidos majoritários, acetaldeído e acetona (Tabela 17), deve-se destacar que a adição de Nd ao suporte auxilia na minimização da acetona. Porém apenas o catalisador 5Ni_10NdCeO₂ leva a uma diminuição significativa do acetaldeído quando comparado ao catalisador convencional 5Ni_CeO₂.

A adição de Nd atua na minimização da formação de coque, na qual as taxas de formação de coque para os catalisadores contendo Nd são inferiores à taxa do catalisador sem a presença de dopante. O catalisador 5Ni_CeO₂ apresenta uma taxa de formação de coque de 0,50 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹, enquanto os catalisadores contendo Nd na rede da céria apresentam 0,17 – 0,32 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹. Também deve-se enfatizar que conforme aumenta-se o teor de Nd no catalisador, diminui-se a formação de depósitos carbonáceos. Pode-se observar também que houve uma baixa atividade reacional para os catalisadores com maiores teores de Nd (5% e 10%) em relação ao catalisador sem a presença de dopante e ao catalisador com 1% de dopante, indicando que, em teores maiores o Nd, desfavorece a seletividade em H₂.

A partir desses resultados, pode-se perceber que na temperatura de 400 °C as reações sobre os catalisadores contendo Nd apresentam distribuições de produtos e conversões diferentes do catalisador convencional Ni_CeO₂. A reforma a vapor de etanol não é a principal reação para os testes catalíticos realizados a 400 °C. Há presença de acetaldeído e de acetona em quantidades altas se comparadas àquelas obtidas nas temperaturas de 500 °C e 600 °C (Tabela 17). Estudando-se esses produtos, pode-se perceber que as principais reações nessa temperatura são a desidrogenação do etanol para a formação do acetaldeído, equação (11), e a condensação aldólica para formação da acetona, equação (14). Em temperaturas menores, essas reações são preferenciais comparada a reforma a vapor do etanol (CAMPOS et al., 2016; MATTOS et al., 2012).

O acetaldeído, formado na equação (11), pode ainda sofrer decomposição, equação (12), ou reforma a vapor, equação (13).

A acetona, formado na equação (14), também pode sofrer reforma a vapor, equação (15):

Figura 49 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 400 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂, (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Tabela 17 – Dados catalíticos relativos aos dados obtidos nas reações.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão de etanol (%) ^a	Seletividade média (mol _{prod} · mol _{EtOHconv} ⁻¹) ^b				Taxa de coque (mmol _{coque} · g _{catalisador} ⁻¹ · h ⁻¹) ^c	Taxa de acetaldeído (mmol · h ⁻¹) ^a	Taxa de acetona (mmol · h ⁻¹) ^a
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂			
5Ni_CeO ₂	400	69	1,58	0,55	0,14	0,59	0,50	2,33	1,30
5Ni_1NdCeO ₂		77	1,64	0,28	0,28	0,37	0,32	1,88	1,20
5Ni_5NdCeO ₂		68	0,69	0,09	0,10	0,14	0,28	2,52	0,61
5Ni_10NdCeO ₂		66	0,65	0,12	0,10	0,14	0,17	1,36	0,22
5Ni_CeO ₂	500	81	2,32	0,50	0,19	0,77	0,79	0,92	0,12
5Ni_1NdCeO ₂		95	2,64	0,73	0,25	0,93	0,73	0,33	0,18
5Ni_5NdCeO ₂		93	2,86	0,56	0,31	0,87	1,18	0,50	0,27
5Ni_10NdCeO ₂		89	1,62	0,27	0,13	0,51	0,80	1,36	0,11
5Ni_CeO ₂	600	95	3,20	0,15	0,64	0,73	0,51	0,23	0,08
5Ni_1NdCeO ₂		99	3,07	0,23	0,40	0,78	0,02	0,00	0,00
5Ni_5NdCeO ₂		94	3,32	0,31	0,59	0,79	0,55	0,25	0,02
5Ni_10NdCeO ₂		95	2,91	0,23	0,45	0,76	0,36	0,20	0,01

^a Dados obtidos por meio da quantificação usando GC-FID obtido ao final de cada reação. ^b Seletividade média obtida por meio dos dados dos gráficos presentes nas Figuras 49 a 51. ^c Dados quantificados por meio de análise termogravimétrica.

Fonte: autoria própria.

Os catalisadores com a adição de Nd apresentam valores altos de formação de acetaldeído, equação (11), mostrando que essa é a reação primária, bem como para o catalisador convencional 5Ni_CeO₂. Já para a acetona, percebe-se que há redução na formação desse subproduto com o aumento do teor de dopante. Apesar da maior formação de acetona e acetaldeído serem para os catalisadores 5Ni_CeO₂ e 5Ni_1NdCeO₂, estes apresentaram a melhor seletividade em H₂.

A Figura 50 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos a 500 °C, juntamente com a Tabela 17. Por meio dos dados nessa temperatura, pode-se observar um aumento na conversão do etanol sobre todos os catalisadores quando comparados aos testes catalíticos realizados a 400 °C, ainda destaca-se que os catalisadores dopados com Nd apresentaram conversões superiores a 89% a 500 °C. Também percebe-se que o aumento da temperatura de 400 para 500 °C favorece a seletividade em H₂, que aumentou aproximadamente em $1 - 2 \text{ mol}_{\text{prod.}} \cdot \text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$ dependendo do catalisador. A 500 °C, a seletividade média em H₂ aumenta levemente com o aumento do teor de dopante, $2,32 - 2,86 \text{ mol}_{\text{prod.}} \cdot \text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$, com exceção do catalisador 5Ni_10NdCeO₂, que apresentou um comportamento diferente, pois sua seletividade é inferior ($1,62 \text{ mol}_{\text{prod.}} \cdot \text{mol}_{\text{EtOHconv}}^{-1}$) a todos os catalisadores.

Quanto aos subprodutos líquidos, há formação de acetona e acetaldeído. Em ambos os subprodutos, comprova-se redução significativa nas reações a 500 °C quando comparadas as reações a 400 °C. A adição de Nd nos catalisadores minimiza a formação de acetaldeído quando comparado ao catalisador convencional 5Ni_CeO₂. A formação de acetona não é alterada pela adição do Nd, uma vez que tanto o catalisador 5Ni_CeO₂ quanto os catalisadores dopados com Nd possuem taxas de formação de acetona pequenas. Avaliando-se a taxa de coque, percebe-se que, a 500 °C, há um pequeno aumento comparado ao teor de coque a 400 °C. Também se observa, entre os testes catalíticos conduzidos a 500 °C, um aumento na taxa de coque com a adição de Nd frente ao catalisador sem presença de dopante. Os catalisadores dopados com Nd nas reações a 500 °C apresentam uma menor perda de atividade quando comparado aos catalisadores dopados com Gd (Figura 25) e Sm (Figura 38) na mesma temperatura.

Na temperatura de 500 °C, pode ocorrer a conversão do acetaldeído e da acetona em H₂, CH₄, CO e CO₂, indicando que as reações (12), (13) e (15) são as principais, já que é observado um aumento desses produtos gasosos. Nessa reação, a reforma a vapor do etanol também começa a ocorrer, auxiliando na formação de H₂, equação (4). Outras reações que podem ocorrer concomitantemente são a reforma a vapor de metano, equação (10) e a reação de deslocamento gás-água, equação (17). De acordo com Campos *et. al.*, a partir de 500 °C, o acetaldeído é convertido majoritariamente em CH₄ e H₂ (CAMPOS et al., 2016). Os resultados

obtidos para 500 °C estão de acordo com esta afirmativa, pois há diminuição na produção de acetaldeído, e aumento na formação de metano.

Figura 50 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 500 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂, (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

A Figura 51 apresenta os dados reacionais dos catalisadores testados a 600 °C, bem como a Tabela 17 mostra os resultados de forma resumida. Nesta temperatura, a conversão de etanol fica superior a 95%. Vale ressaltar que a temperatura de 600 °C melhora a seletividade em H₂, na qual os catalisadores apresentam valores aproximadamente duas a quatro vezes maiores (2,91 – 3,32 mol_{prod}.mol_{EtOHconv}⁻¹) quando comparados as reações a 400 °C. Nessa temperatura, os valores para seletividade em H₂, tanto para o catalisador 5Ni_CeO₂ quanto para

os catalisadores contendo Nd, apresentaram valores próximos. Observa-se que, como para as demais temperaturas de reação, não há presença de C_2H_4 dentre os produtos gasosos.

Nessa temperatura, a principal reação a ocorrer é a reforma a vapor de etanol, equação (4), como mostrado na Tabela 17, pois há um aumento significativo na seletividade em H_2 quando comparados as temperatura de reação menores estudadas.

A presença de acetaldeído e acetona diminuem significativamente com todos os catalisadores nessa temperatura em relação a temperatura de 400 °C, mas são pouco menores que a 500 °C. Deve-se enfatizar que catalisador 5Ni_1NdCeO₂ que não apresentou valores quantificáveis nem para acetaldeído, nem para a acetona. A 600 °C, os catalisadores apresentam uma diminuição significativa na taxa de deposição do carbono quando comparado com a reação a 500 °C, destacando que a taxa de formação de carbono sobre o catalisador 5Ni_1NdCeO₂ foi baixíssima comparada aos demais catalisadores.

Figura 51 – Testes catalíticos para reforma a vapor de etanol realizados a 600 °C para os catalisadores (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂, (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Desta forma, pode-se concluir que a temperatura de reação na qual os catalisadores apresentam os melhores resultados catalíticos é 600 °C e os catalisadores com maior seletividades em H₂ são 5Ni_CeO₂ e o 5Ni_5NdCeO₂ (mostrado na Tabela 17), bem como o catalisador 5Ni_1NdCeO₂ que mostra uma taxa de seletividade em H₂ levemente inferior a esses catalisador, mas uma redução significativa na formação dos subprodutos líquidos e na formação de carbono.

Com o aumento da temperatura para 600 °C, há a diminuição da seletividade em CH₄ e um aumento na seletividade em CO quando comparados com os testes catalíticos realizados a 400 e 500 °C (mostrados nas Figuras 49 a 51). Desta forma, observa-se que o aumento da temperatura favorece a reforma do metano, equação (10) e desfavorece a reação de deslocamento gás-água, equação (17) (PIREZ et al., 2016).

Nessa temperatura, há uma diminuição na formação de carbono quando comparado aos testes catalíticos realizados a 500 °C (Tabela 17). Essa diminuição é um resultado diferente do observado para os testes catalíticos realizados a 600 °C para os catalisadores contendo Gd, pois nessa temperatura a adição do dopante favorece a formação de coque (Tabela 7), enquanto que o Nd, assim como o Sm (Tabela 12), auxiliam na diminuição da formação de coque, na qual o catalisador 5Ni_1NdCeO₂ dentre todos os catalisadores é o que apresenta a menor taxa de produção de carbono. A formação de carbono será mais amplamente explorada na seção a seguir (seção 5.3.3).

5.3.3 Formação de Coque

Esta seção será usada para discutir com maior profundidade os dados obtidos com o estudo do coque, como exposto anteriormente para os catalisadores contendo Gd e Sm. A taxa de formação de coque durante os ensaios catalíticos é mostrada na Tabela 17, além disso, foram feitos estudos utilizando as técnicas de difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura para determinação do tipo de coque formado.

Através da Tabela 17, percebe-se uma variação na produção de coque com a temperatura, na qual a maior formação de carbono foi observada para os catalisadores a 500 °C. Os catalisadores com presença do neodímio mostram um comportamento distinto do catalisador convencional 5Ni_CeO₂. A adição de Nd no suporte minimiza no geral a formação de coque em todas as temperaturas na quais os testes catalíticos foram conduzidos. As únicas exceções foram para o catalisador 5Ni_5NdCeO₂ nos testes catalíticos a 500 e 600 °C, pois

favoreceram a formação de carbono quando comparado ao catalisador padrão 5Ni_CeO₂ nas mesmas temperaturas. Outra conclusão importante é que diferentes reações são favorecidas em cada temperatura e essas influenciam no tipo de coque formado.

Não houve formação de eteno, por isso esse não é mostrado da Figura 49 a Figura 51. Dessa forma, os depósitos carbonáceos não são formados pela rota de desidratação do etanol, equação (7), seguida de sua polimerização do eteno, equação (22). Esse resultado já era esperado, pois a céria, por ser um suporte básico, facilita a mobilidade de grupos OH, e minimiza a desidratação do etanol (AUPRÊTRE, DESCORME e DUPREZ, 2002).

Logo, o coque formado ocorre por outros caminhos reacionais e esses caminhos estão relacionados às propriedades do catalisador. Como explicado anteriormente o Ni favorece a deposição de coque e a CeO₂ tem como uma das funções auxiliar na minimização deste. No entanto, a presença de Nd no catalisador aumenta a deposição de coque em alguns casos, como descrito anteriormente. É importante destacar que mesmo quando há o aumento na formação de coque, estes valores obtidos são extremamente menores do que os informados na literatura para um catalisador de Ni/Al₂O₃ comercial, na qual a taxa de formação de coque é de 66,7 mmol_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹ (BICHON et al., 2008).

Na Tabela 17, observa-se que, nas reações a 400 °C, tanto os catalisadores contendo o dopante Nd em sua composição quanto o catalisador sem adição de dopante, apresentam maior formação de acetaldeído quando comparadas as demais reações a 500 °C e 600 °C. O acetaldeído é formado por meio da desidrogenação, equação (11), e pode se decompor formando CH₄ e CO, equação (12). O CO formado pode reagir por meio da reação reversa de gaseificação, equação (23), e na reação de Boudouard, equação (24), ambas favorecidas em baixa temperatura (BISWAS e KUNZRU, 2008; DE LIMA et al., 2009).

A 400 °C, também se nota uma maior formação de acetona quando comparado as temperaturas de 500 e 600 °C (Tabela 17). A acetona também é uma grande fonte de depósitos de espécies carbonáceas. A condensação aldólica da acetona produz diacetona álcool,

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$, a qual sofre desidratação para formar o óxido de mesitila, equação (27). A oligomerização do óxido de mesitila, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$, pode levar a formação de coque (TAKANABE et al., 2006).

A 500 °C, percebe-se uma diminuição drástica na formação de acetaldeído e acetona, mostrado na Tabela 17. Houve também um aumento na formação de carbono para os catalisadores no geral em relação aos testes catalíticos realizados a 400 °C. Pode-se perceber um aumento drástico na formação de depósitos carbonáceos sobre o catalisadores a 500 °C, especialmente nos catalisadores contendo Nd, na qual o aumento nestes é cerca de duas a cinco vezes o valor de carbono formado para o mesmo catalisador nos testes a 400 °C.

A 500 °C, também há um aumento na seletividade em CH_4 (Tabela 17). Este metano formado pode sofrer reforma a vapor, equação (10) ou favorecer a deposição de espécies carbonáceas por meio da sua decomposição, equação (25) (BISWAS e KUNZRU, 2008; DE LIMA et al., 2009).

Esta decomposição ocorre por meio da formação de espécies CH_x , que são altamente reativas (equação 28), e levam ao crescimento de carbono filamentosos (BAKER, 1989; HELVEG, SEHESTED e ROSTRUP-NIELSEN, 2011).

A 600 °C, a presença de acetaldeído e acetona é mínima de acordo com o observado na Tabela 17. Desta forma, acredita-se que a decomposição do metano, equação (25), é a principal reação de formação de coque nessa temperatura, uma vez que esta reação é favorecida em temperaturas maiores (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006).

A natureza do carbono formado também foi estudada pelas técnicas: difração de raios X (Figura 52) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 53 a Figura 56). Por meio da microscopia eletrônica de varredura, observa-se a morfologia do carbono. A Figura 53 serve de base para se avaliar a formação de carbono, pois apresenta os catalisadores antes das reações.

Enquanto as Figuras 54, 55 e 56 representam os catalisadores pós-reação a 400 °C, 500 °C e 600 °C respectivamente.

Figura 52 - Difratoograma de raios X dos catalisadores pós-reação a 400 °C (a), 500 °C (b) e a 600 °C (c). As legendas referem-se a (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂, (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

Figura 53 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂; (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

A 400 °C, nota-se apenas os picos relativos ao suporte, não sendo observado nenhum pico adicional no difratograma pós-reação, exibido na Figura 52(a), o que indica que há baixa ou nenhuma formação de carbono filamentos. No entanto, as micrografias pós-reação, mostrados na Figura 54, mostram a formação de alguns filamentos de carbono, indicando que há a formação desse tipo de carbono, porém, ela é baixa. Assim, conclui-se que nessa temperatura há o favorecimento na formação de carbono do tipo amorfo. Este resultado está de acordo com o observado nos testes catalíticos, uma vez que os depósitos carbonáceos podem encapsular a superfície do catalisador, diminuindo sua atividade catalítica ao longo do tempo (como mostrado na Figura 49). Este encapsulamento é causado principalmente pelo carbono amorfo.

Figura 54 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 400 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂; (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

A 500 °C, por meio dos resultados de difratometria de raios X dos catalisadores após os testes catalíticos, mostrados na Figura 52(b), percebe-se que os catalisadores apresentam, além dos picos relativos ao suporte, um pequeno pico aproximadamente em $2\theta = 26,07^\circ$, que é relativo a formação de carbono grafítico. Esse ângulo refere-se ao plano cristalográfico (002) do carbono grafítico (JCPDS 41-1487) (LIANG, DAI e GUIOCHON, 2003). Também se observa pelas micrografias da Figura 55, a presença de carbono filamentosos. O catalisador 5Ni_5NdCeO₂ é o que apresenta maior formação de carbono, como mostrado na Tabela 17, o que está de acordo com os resultados mostrados na difração de raios X e micrografia.

Outro fato importante é que tanto os resultados de micrografia quanto de difratometria estão de acordos com os testes catalíticos realizados a 500 °C (Figura 50), pois nota-se que a perda atividade ao longo das 5 h de reação é bem menos acentuada do que a observada nos ensaios a 400 °C (Figura 49), indicando que o carbono filamentosos está em maior quantidade que o carbono amorfo, uma vez que o carbono amorfo encapsula rapidamente a superfície do catalisador, impedindo as moléculas reagentes de chegarem aos sítios ativos.

Figura 55 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 500 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂; (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

A 600 °C, nota-se uma diminuição na formação de carbono sobre todos os catalisadores, quando comparado com a reação a 500 °C (Tabela 17), na qual deve-se destacar o bom resultado para minimização do carbono observado para o catalisador 5Ni_1NdCeO₂, em que a taxa de formação de carbono é de $0,02 \text{ mmol}_{\text{coque}} \cdot \text{g}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bem menor que a observada para o catalisador 5Ni_CeO₂, que é de $0,51 \text{ mmol}_{\text{coque}} \cdot \text{g}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

O difratograma dos catalisadores pós-reação, apresentado na Figura 52(c), apresenta picos de baixa intensidade relativos ao carbono grafítico. A pequena intensidade desses picos deve-se à diminuta formação de coque, e não a ausência de carbono filamentosos. A Figura 56 mostra as micrografias dos catalisadores após os testes catalíticos a 600 °C, na qual observa-se a presença de carbono filamentosos. Outro dado importante é que a 600 °C, não se percebe perda de atividade dos catalisadores, uma vez que a difusão, a nucleação e o crescimento do carbono filamentosos podem levar o metal a sair do suporte, mas sem recobri-lo. Deste modo, parte da partícula fica acessível aos reagentes gasosos (LLORCA et al., 2002; MATTOS et al., 2012).

Figura 56 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores pós-reação testados a 600 °C: (A) 5Ni_CeO₂, (B) 5Ni_1NdCeO₂; (C) 5Ni_5NdCeO₂ e (D) 5Ni_10NdCeO₂.

Fonte: autoria própria.

5.3.4 Considerações Gerais

Esta seção é dedicada a fazer um breve resumo dos resultados mais interessantes obtidos para os catalisadores de Ni suportados em CeO₂ e dopados com Nd.

Pela análise de DRX *ex situ* dos catalisadores, nota-se a formação de solução sólida, na qual os íons Nd³⁺ substituíram os íons Ce⁴⁺ na rede da céria, levando a um deslocamento dos picos para menores ângulos, e consequentemente um aumento do parâmetro de rede.

A adição de 1% de Nd no suporte de CeO₂ leva a um aumento significativo da área do suporte. Esse aumento foi ocasionado pela diminuição do tamanho do cristalito quando comparado a CeO₂ na ausência de dopante. Com o aumento do teor do dopante, percebe-se que a área superficial dos materiais diminui, bem como o tamanho do cristalito do suporte aumenta.

Pelo do perfil de redução de H₂, observa-se que há três picos de redução principais nos catalisadores contendo Nd. Os dois primeiros picos correspondem a redução das partículas de NiO para Ni⁰, na qual o primeiro pico deve-se a redução das espécies de NiO da subsuperfície,

enquanto o segundo pico é relativo a redução das espécies NiO *bulk*, e o terceiro pico é relativo a redução da cérta *bulk*.

Pode-se observar que a adição de Nd nos catalisadores reduziu a formação de produtos líquidos, salvo algumas exceções, quando comparados ao catalisador 5Ni_CeO₂ nas temperaturas estudadas. Outra característica dos catalisadores contendo Nd é que estes atuam na minimização do carbono a 400 e 600 °C, mas aumentam a formação de carbono a 500 °C. O coque formado é predominantemente filamentososo a 500 e 600 °C como demonstrado nos estudos pós-reação. No entanto, o carbono filamentososo não atua diretamente na desativação catalítica, como ocorre quando o carbono amorfo é predominante, como no caso da reação a 400 °C.

A temperatura de reação na qual se observa os melhores resultados catalíticos é a 600 °C de modo que houve uma conversão máxima de etanol, seletividades em H₂ acima de 2,91 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ e a formação de espécies líquidas, como a acetona e acetaldeído, é mínima, além de uma menor formação de espécies carbonáceas quando comparada com as reações a 400 e 500 °C.

O catalisador que apresenta o melhor resultado catalíticos a 600 °C é o 5Ni_1NdCeO₂ considerando-se a alta conversão do etanol, a boa seletividade em H₂, formação de produtos líquidos não quantificáveis e minimização drástica na formação de carbono.

6 Conclusões

A dopagem da céria com diferentes lantanídeos, Gd, Sm e Nd, levou à formação da solução sólida comprovada pelo aumento dos parâmetros de rede comparada ao material sem a presença do dopante, o catalisador 5Ni_CeO₂. Comparando-se os catalisadores contendo o mesmo dopante, percebe-se que a adição de maiores teores levam a um aumento do parâmetro de rede. Comparando-se entre diferentes dopantes, verifica-se que o aumento de rede também é diretamente proporcional ao raio iônico, assim os catalisadores, com maior comprimento e volume de célula, seguem a ordem: Nd > Sm > Gd.

Também se observa que o tamanho do cristalito do suporte exerce forte influência na área superficial, pois quanto menor o cristalito, maior a área superficial. A adição 1% de Sm e de Nd levam a uma diminuição no tamanho do cristalito do suporte que refletiu no aumento drástico da área superficial do catalisador comparado ao catalisador 5Ni_CeO₂. No entanto, quando aumenta-se o teor dos dopantes para Sm e Nd, o tamanho do cristalito aumenta, e a área diminui conseqüentemente. Já os suportes dopados com Gd apresentaram um comportamento diferente, a adição de Gd não altera significativamente a área superficial.

Os catalisadores dopados com Gd apresentam apenas dois picos principais de redução pelo perfil do TPR, na qual o primeiro pico é relativo a redução do Ni e o segundo é relativo a redução da céria *bulk*. No entanto, os catalisadores dopados com Sm e Nd apresentam três picos principais, na qual o primeiro pico refere-se a redução das espécies de NiO da subsuperfície, o segundo pico é relativo a redução das espécies NiO *bulk*, e o terceiro pico é relativo a redução da céria *bulk*.

A temperatura de reação de 400 °C não é adequada para realização dos testes catalíticos, pois para todos os catalisadores testados essa temperatura apresentou os piores resultados tanto em conversão quanto em seletividade em H₂, uma vez que a reação de reforma a vapor do etanol é preterida em relação às reações de formação do acetaldeído e da acetona, tais como desidrogenação do etanol e condensação aldólica respectivamente. Também nessa temperatura percebe-se uma maior formação de carbono amorfo, que está fortemente ligado à desativação que os catalisadores sofrem ao longo da reação.

Nos testes catalíticos a 500 °C, percebe-se que os catalisadores dopados atuam na menor formação de acetaldeído e acetona, principalmente para os catalisadores contendo Gd e Nd. Nota-se um aumento significativo na conversão do etanol e na seletividade em H₂ para todos os catalisadores, bem como um aumento na formação de carbono filamentosos. Considerando

que nesta temperatura, o principal tipo de carbono formado é o filamentosos, não se uma queda na atividade catalítica quando comparada à obtida nas reações a 400 °C.

A temperatura de reação na qual se observa os melhores resultados catalíticos é a 600 °C de modo que houve uma conversão máxima de etanol, seletividades em H₂ acima de 2,80 mol_{prod.}.mol_{EtOHconv}⁻¹ e baixa formação de acetaldeído e acetona, bem como na formação de coque. A conversão do etanol nessa temperatura foi similar para todos os catalisadores, mas os catalisadores 5Ni_5GdCeO₂ e 5Ni_5NdCeO₂ apresentaram as maiores seletividades em H₂. Deve-se enfatizar que nessa temperatura a reação de reforma é a principal, na qual as reações paralelas para formação de acetaldeído e acetona atuam minimamente. Quanto a formação de coque, percebe-se que os catalisadores dopados com Gd não favorecem a minimização de coque quando comparados ao catalisador sem dopante; os catalisadores dopados com Sm não apresentam grandes alterações quanto a formação de coque; e os catalisadores com Nd atuam na minimização da formação de coque, em destaque o catalisador 5Ni_1NdCeO₂ que apresenta uma baixíssima formação de coque.

Desta forma, percebe-se que a dopagem com esses lantanídeos atua fortemente na diminuição tanto do acetaldeído quanto da acetona e que a escolha do lantanídeo pode favorecer ou minimizar a formação de coque.

7 Referências Bibliográficas

ADAMSON, K.-A. Hydrogen from renewable resources - the hundred year commitment. **Energy Policy**, v. 32, n. 10, p. 1231-1242, 2004.

AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016.

ALIOTTA, C.; LIOTTA, L. F.; LA PAROLA, V.; MARTORANA, A.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R.; DEGANELLO, F. Ceria-based electrolytes prepared by solution combustion synthesis: The role of fuel on the materials properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, n. Supplement C, p. 14-22, 2016.

AUPRÊTRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 6, p. 263-267, 2002.

BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015.

BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 315-323, 1989.

BAUDOUIN, D.; SZETO, K. C.; LAURENT, P.; DE MALLMANN, A.; FENET, B.; VEYRE, L.; RODEMERCK, U.; COPÉRET, C.; THIEULEUX, C. Nickel–silicide colloid prepared under mild conditions as a versatile Ni precursor for more efficient CO₂ reforming of CH₄ catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 51, p. 20624-20627, 2012.

BENGAARD, H. S.; NØRSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 365-384, 2002.

BICHON, P.; HAUGOM, G.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A. Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1, p. 38-45, 2008.

BISWAS, P.; KUNZRU, D. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 1, p. 41-49, 2008.

BRANDT, A.; GRASVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 550-583, 2013.

BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chemical Papers**, v. 65, n. 3, p. 251-266, 2011.

BUENO-FERRER, C.; PARRES-ESCLAPEZ, S.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; BUENO-LÓPEZ, A. Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 5, p. 647-653, 2010.

CALLISTER, W. D., JR.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th Edition. New York: John Wiley 2007. 992 p.

CAMPOS, C. H.; OSORIO-VARGAS, P.; FLORES-GONZÁLEZ, N.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P. Effect of Ni loading on lanthanide (La and Ce) promoted γ -Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **Catalysis Letters**, v. 146, n. 2, p. 433-441, 2016.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; FRENI, S.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, n. 1, p. 119-128, 2003.

CERTIFHY. **Overview of the market segmentation for hydrogen across potential customer groups, based on key application areas**. 2015. Disponível em: < http://www.certifhy.eu/images/D1_2_Overview_of_the_market_segmentation_Final_22_June_low-res.pdf >. Acesso em: 03 out. 2017.

CHEN, L.-C.; CHENG, H.; CHIANG, C.-W.; LIN, S. D. Sustainable hydrogen production by ethanol steam reforming using a partially reduced copper–nickel oxide catalyst. **ChemSusChem**, v. 8, n. 10, p. 1787-1793, 2015.

CHEN, L.; CHOONG, C. K. S.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; WANG, Z.; LIN, J. Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16321-16332, 2012.

CHOONG, C. K. S.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; WANG, Z.; ANG, T. P.; BORGNA, A.; LIN, J.; HONG, L.; CHEN, L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1, p. 145-154, 2011.

COHEN, G.; JOUTZ, F.; LOUNGANI, P. Measuring energy security: Trends in the diversification of oil and natural gas supplies. **Energy Policy**, v. 39, n. 9, p. 4860-4869, 2011.

CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J. A.; NUÑO, L.; QUINTANA, B.; CÓRDOVA, I.; ZEIFERT, B.; TAPIA, C.; FUENTES, G. A. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835-18853, 2014.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F.; VENERI, O. **Hydrogen fuel cells for road vehicles**. London: Springer-Verlag, 2011. 246 p.

DA COSTA, L. O. O.; DA SILVA, A. M.; NORONHA, F. B.; MATTOS, L. V. The study of the performance of Ni supported on gadolinium doped ceria SOFC anode on the steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5930-5939, 2012.

DA SILVA, A. A. A.; BION, N.; EPRON, F.; BARAKA, S.; FONSECA, F. C.; RABELO-NETO, R. C.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO₂ SOFC anode for ethanol internal reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, n. Supplement C, p. 626-641, 2017.

DANTAS, S. C.; ESCRITORI, J. C.; SOARES, R. R.; HORI, C. E. Effect of different promoters on Ni/CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 380-387, 2010.

DAS, D.; VEZIROĞLU, T. N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 1, p. 13-28, 2001.

DE FREITAS SILVA, T.; REIS, C. G. M.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of support promotion with La, La-Ce and La-Zr. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 97-104, 2014.

DE LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 268-281, 2009.

DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science**, v. 303, n. 5660, p. 993-997, 2004.

DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S. V.; SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 13, p. 133113, 2005.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954-1971, 2012.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094-11111, 2015.

DUARTE DE FARIAS, A. M.; NGUYEN-THANH, D.; FRAGA, M. A. Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3, p. 250-258, 2010.

DURGASRI, D. N.; VINODKUMAR, T.; LIN, F.; ALXNEIT, I.; REDDY, B. M. Gadolinium doped cerium oxide for soot oxidation: Influence of interfacial metal-support interactions. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 592-598, 2014.

EBIAD, M.; ABD EL-HAFIZ, D.; ELSALAMONY, R.; MOHAMED, L. Ni supported high surface area CeO₂-ZrO₂ catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming. **RSC Advances**, v. 2, n. 21, p. 8145-8156, 2012.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 439-452, 2004.

FRENI, S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 94, n. 1, p. 14-19, 2001.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 6, p. 259-268, 2003.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2193-2199, 2006.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, S. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 10, p. 611-615, 2004.

GATES, S. M.; RUSSELL, J. N.; YATES, J. T. Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111). **Surface Science**, v. 171, n. 1, p. 111-134, 1986.

GAYUBO, A. G.; VICENTE, J.; EREÑA, J.; MONTERO, C.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Comparison of Ni and Co catalysts for ethanol steam reforming in a fluidized bed reactor. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 7, p. 1134-1143, 2014.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.

HE, D.; HAO, H.; CHEN, D.; LIU, J.; YU, J.; LU, J.; LIU, F.; WAN, G.; HE, S.; LUO, Y. Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition. **Catalysis Today**, v. 281, n. Part 3, p. 559-565, 2017.

HE, Z.; YANG, M.; WANG, X.; ZHAO, Z.; DUAN, A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. **Catalysis Today**, v. 194, n. 1, p. 2-8, 2012.

HELVEG, S.; SEHESTED, J.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Whisker carbon in perspective. **Catalysis Today**, v. 178, n. 1, p. 42-46, 2011.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

HORMES, J.; PANTELOURIS, M.; BALAZS, G. B.; RAMBABU, B. X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements of ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 136-137, n. Supplement C, p. 945-954, 2000.

HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, n. Supplement C, p. 132-148, 2015.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 83, n. 1, p. 1-16, 1996.

INDEX MUNDI. **Daily price of crude oil barrel**. 2017. Disponível em: < <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=petr%C3%B3leo-bruto-brent&meses=300> >. Acesso em: 02 oct. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key world energy statistics 2017**. 2017. Disponível em: < <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf> >. Acesso em: 29 mar. 2017.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11622-11633, 2010.

KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438-9453, 2013.

KIM, T.; KWON, S. MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 154, n. 2, p. 204-211, 2009.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 29-39, 2006.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2nd Edition. New York: John Wiley 2003. 418 p.

LIANG, C.; DAI, S.; GUIOCHON, G. A graphitized-carbon monolithic column. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 18, p. 4904-4912, 2003.

LIBERATORI, J. W. C.; RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, n. 2, p. 197-204, 2007.

LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003.

LIU, F.; QU, Y.; YUE, Y.; LIU, G.; LIU, Y. Nano bimetallic alloy of Ni-Co obtained from $\text{LaCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ and its catalytic performance for steam reforming of ethanol. **RSC Advances**, v. 5, n. 22, p. 16837-16846, 2015.

LIU, Z.; XU, W.; YAO, S.; JOHNSON-PECK, A. C.; ZHAO, F.; MICHORCZYK, P.; KUBACKA, A.; STACH, E. A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A. Superior performance of Ni-W-Ce mixed-metal oxide catalysts for ethanol steam reforming: Synergistic effects of W- and Ni-dopants. **Journal of Catalysis**, v. 321, p. 90-99, 2015.

LLORCA, J.; HOMES, N. S.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P. R. R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 306-317, 2002.

MAI, E. F. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio** 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MARRERO-JEREZ, J.; CHINARRO, E.; MORENO, B.; COLOMER, M. T.; JURADO, J. R.; NÚÑEZ, P. TPR studies on NiO-CGO composites prepared by combustion synthesis. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3469-3475, 2014.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094-4123, 2012.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 6, p. 4391-4427, 2013.

MOFFATT, W. G.; PEARSALL, G. W.; WULLF, J. **The structure and properties of materials**. New York: John Wiley 1964. 236 p.

MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1, p. 63-94, 2000.

NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3952-3991, 2007.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3238-3247, 2007.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H.; SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 461-472, 2006.

PIKALOVA, E. Y.; MURASHKINA, A. A.; MARAGOU, V. I.; DEMIN, A. K.; STREKALOVSKY, V. N.; TSIKAKARAS, P. E. CeO₂ based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 6175-6183, 2011.

PINTON, N.; VIDAL, M. V.; SIGNORETTO, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; CORTÉS CORBERÁN, V. Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. **Catalysis Today**, v. 296, n. Supplement C, p. 135-143, 2017.

PIREZ, C.; FANG, W.; CAPRON, M.; PAUL, S.; JOBIC, H.; DUMEIGNIL, F.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L. Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 78-86, 2016.

PREDEL, B. Ce-Gd (Cerium-Gadolinium). In: MADELUNG, O. (Ed.). **Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys · Ca-Cd – Co-Zr.**, Heidelberg: Springer 1993. p.1-3.

PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 12, p. 5049-5060, 2009.

RENEWABLE FUEL ASSOCIATION (RFA). **World fuel ethanol production**. 2016. Disponível em: < <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454099103927-61e598f7-7643> >. Acesso em: 10 out. 2017.

ROH, H.-S.; PLATON, A.; WANG, Y.; KING, D. L. Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v. 110, n. 1, p. 1-6, 2006.

ROOKSBY, H. A note on the structure of nickel oxide at subnormal and elevated temperatures. **Acta Crystallographica**, v. 1, n. 4, p. 226, 1948.

ROY, B.; LECLERC, C. A. Study of preparation method and oxidization/reduction effect on the performance of nickel-cerium oxide catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 299, p. 114-124, 2015.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270-5295, 2008.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1-2, p. 103-110, 2006.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.

SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. Supplement C, p. 89-103, 2017.

SHENG, P. Y.; YEE, A.; BOWMAKER, G. A.; IDRIS, H. H₂ production from ethanol over Rh–Pt/CeO₂ catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon–carbon bond. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 2, p. 393-403, 2002.

SHINJOH, H.; HATANAKA, M.; NAGAI, Y.; TANABE, T.; TAKAHASHI, N.; YOSHIDA, T.; MIYAKE, Y. Suppression of noble metal sintering based on the support anchoring effect and its application in automotive three-way catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 13, p. 1967, 2009.

SIGMA-ALDRICH. **Catalog Search**. 2017. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> >. Acesso em: 02 nov. 2017.

SOHN, H.; CELIK, G.; GUNDUZ, S.; DOGU, D.; ZHANG, S.; SHAN, J.; TAO, F. F.; OZKAN, U. S. Oxygen mobility in pre-reduced nano- and macro-ceria with Co loading: An AP-XPS, in-situ DRIFTS and TPR study. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 11, p. 2863-2876, 2017.

SOLSONA, B.; CONCEPCIÓN, P.; HERNÁNDEZ, S.; DEMICOL, B.; NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO–CeO₂ mixed oxides catalysts. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 51-58, 2012.

SONG, H.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 66-74, 2009.

SONG, H.; ZHANG, L.; WATSON, R. B.; BRADEN, D.; OZKAN, U. S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3–4, p. 346-354, 2007.

SONG, J. H.; HAN, S. J.; YOO, J.; PARK, S.; KIM, D. H.; SONG, I. K. Effect of Sr content on hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr/Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 418–419, p. 68-77, 2016.

STUDER, S.; STUCKI, S.; SPEIGHT, J. D. **Hydrogen as a fuel**. Berlin: Wiley, 2008. p. 23-69.

TAKANABE, K.; AIKA, K.-I.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 1–2, p. 133-137, 2006.

TROVARELLI, A.; FORNASIERO, P. **Catalysis by ceria and related materials**. 2nd edition. London: Imperial College, 2013. 888 p.

TURCZYNIAK, S.; GRELUK, M.; SLOWIK, G.; GAC, W.; ZAFEIRATOS, S.; MACHOCKI, A. Surface state and catalytic performance of ceria-supported cobalt catalysts in the steam reforming of ethanol. **Chemcatchem**, v. 9, n. 5, p. 782-797, 2017.

VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10, p. 1450-1461, 2007.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

WINTER, C.-J. Hydrogen energy - abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system-of-change. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 14, Supplement 1, p. S1-S52, 2009.

WORLD BANK. **Energy use (kg of oil equivalent per capita)**. 2017. Disponível em: < <https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.PCAP.KG.OE> >. Acesso em: 02 out. 2017.

WURZLER, G. T.; RABELO-NETO, R. C.; MATTOS, L. V.; FRAGA, M. A.; NORONHA, F. B. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, n. Supplement C, p. 115-128, 2016.

YANG, C.-C.; CHIU, S.-J.; LEE, K.-T.; CHIEN, W.-C.; LIN, C.-T.; HUANG, C.-A. Study of poly(vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 44-51, 2008.

YE, J. L.; WANG, Y. Q.; LIU, Y.; WANG, H. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6602-6611, 2008.

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, n. 2–4, p. 327-335, 2000.

ZANCHET, D.; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; C. BUENO, J. M. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3841-3863, 2015.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y.; SHEN, W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 367-372, 2006.

ZHANG, F.; JIN, Q.; CHAN, S.-W. Ceria nanoparticles: Size, size distribution, and shape. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 8, p. 4319-4326, 2004.

ZHOU, G.; LIU, H.; CUI, K.; JIA, A.; HU, G.; JIAO, Z.; LIU, Y.; ZHANG, X. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation. **Applied Surface Science**, v. 383, n. Supplement C, p. 248-252, 2016.

ZÜTTEL, A.; HIRSCHER, M.; PANELLA, B.; YVON, K.; ORIMO, S.-I.; BOGDANOVIĆ, B.; FELDERHOFF, M.; SCHÜTH, F.; BORGSCHULTE, A.; GOETZE, S.; SUDA, S.; KELLY, M. T. **Hydrogen storage**. Berlin: Wiley, 2008. 165-263 p.