Francielle Candian Firmino Marcos

**Estudo de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$ para a produção de hidrogênio a partir da reforma
a vapor do etanol**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico Química

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

São Carlos

2012

Francielle Candian Firmino Marcos

**Estudo de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$ para a produção de hidrogênio a partir da reforma
a vapor do etanol**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico Química

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

Exemplar revisado.

**O exemplar original encontra-se disponível no
Serviço de Pós-Graduação do IQSC-USP.**

São Carlos

2012

*Aos meus pais por me proporcionarem uma ótima
educação, além do incentivo para lutar pelos meus sonhos.*

*Aos meus irmãos, meus tios e minha vó e amigos por todo
amor, apoio, força, companheirismo e amizade ao longo
dessa etapa da minha vida...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que está sempre me guiando para o melhor caminho, pela vida e por mais esta conquista alcançada!

À professora Dra. Elisabete M. Assaf pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Walmir e Luciléa e a meus irmãos Juninho, Mayara, Mariane e Alef, meus verdadeiros ídolos, pelo amor incondicional, força, incentivo e exemplo de caráter.

Aos meus tios, tias, em especial, Weder, Braulio, Gisele e Verônica pelo carinho e apoio. Eu amo vocês!

Aos meus primos, primas, ao Vô e à Vózinha mais linda do mundo com sua fé inabalável, pelo amor e suas rezas.

Aos meus amigos do laboratório Kariny, Amanda, Camila, Vívian, Alessandra, Thaísa, Dry, Yvan, Flávio, Eurico, Gui, Renato e Cecília, pela amizade, apoio, ajuda no laboratório e pelos momentos de descontração e principalmente à kariny e ao Yvan, pela preocupação, pelos ensinamentos e pela ajuda na discussão dos resultados.

Ao meu namorado pelo apoio e carinho durante as etapas finais do mestrado.

Aos queridos amigos de São Carlos, Dany, Sara, Vírínia, Faby, Ricardo, Tony, Anderson, Pedro, Fábio, Igor, Geraldo e Jean, pelo carinho, amizade e todos os momentos de alegria.

Aos meus amigos de Lavras, Mohana, Taty, Ju's e Aninha que, mesmo longe, torcem muito por mim e aos amigos em comum de Lavras e São Carlos, Amanda, Isabelinha, Leandro, Rachide e Felipe pela grande amizade e companheirismo na minha melhor fase da vida.

Aos eternos amigos de Ubá, Zelia, Tassy e Flávia, pela força, mesmo de longe em tantos momentos de alegria e cumplicidade estarão sempre comigo.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela infraestrutura oferecida na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao grupo de Eletroquímica do IQSC pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas análises de DRX in situ.

Aos técnicos da CAQI, pela grande ajuda e paciência.

"Enquanto eu tiver perguntas e não houver respostas... continuarei a escrever"

Clarice Lispector

RESUMO

No presente trabalho, foram estudados catalisadores de $\text{Co}_{10\%}\text{SiO}_2$, com adições de La_2O_3 e CeO_2 , para a reação de reforma a vapor do etanol (RVE), visando aumentar a atividade catalítica e reduzir a formação de carbono sobre o catalisador. O teor mássico de cobalto utilizado foi de 10%, enquanto que os teores de La e Ce seguiram as seguintes proporções em $10\%\text{CoLa}_{2\%}\text{Ce}_{50\%-x}\text{Si}_{50\%}$, onde $x = 2\%, 4\%$ e 6% . Os suportes foram preparados pelos métodos de co-precipitação e impregnação a fim de avaliar o efeito do método de preparação sobre o comportamento catalítico, e a fase ativa foi incorporada através do método da impregnação. Todos os catalisadores obtidos foram submetidos à análise de Espectroscopia Dispersiva em Emissão de Raios X (EDX), Difratometria de Raios X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP) e Área Superficial Específica pelo método BET. Os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação do suporte também foram analisados por Difratometria de Raios X- H_2 “*in Situ*”. Em seguida os catalisadores foram aplicados na reação RVE, e dentre os catalisadores estudados o que apresentou a maior seletividade para o H_2 em cada método foi selecionado para a realização de estudos referentes à variação do teor em massa da fase ativa (10% e 20%) e a variação da temperatura de reação. O desempenho destes catalisadores foi comparado com o obtido para os catalisadores sem aditivo no suporte. Após os testes catalíticos, o coque formado foi quantificado por Análise Elementar e caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratometria de Raios X. Ao analisar os resultados de DRX e RTP observou-se a formação da fase Co_3O_4 para todos os catalisadores. E para os catalisadores mistos Co/La-Ce-Si, cujos suportes foram co-precipitados e impregnados, identificou-se, através do DRX, a formação da solução sólida entre o óxido de cério e o óxido lantânio. Nos ensaios reacionais foi observado que os catalisadores com maiores teores de La^{3+} , para ambos os métodos de preparação, foram mais seletivos para H_2 , e que a temperatura influenciou no desempenho catalítico da reação. Ao analisar o carbono após a RVE, somente os catalisadores suportados em La_2O_3 puro, para ambos os métodos, apresentaram a espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ identificada através da DRX, que minimiza a formação do coque, e através da análise por MEV do catalisador após a reação, verificou-se que o coque formado foi filamentosos, permitindo a exposição do cobalto metálico por um maior período de tempo.

ABSTRACT

This research reports studies with Co/SiO₂ catalysts modified with La₂O₃ and CeO₂ by steam reforming of ethanol (SRE) in order to increase the catalytic activity and reduce the carbon formation on the catalyst. The amount of Co used was 10%, already of La and Ce were 10% CoLa_xCe_{50-x}Si₅₀, where X = 2%, 4% and 6%. The supports were prepared according co-precipitation and impregnation methods in order to evaluate the effect on the catalytic performance. The active phase was incorporated by impregnation method. All were characterized by Energy Dispersive X Ray Spectroscopy (EDX), X Ray Diffraction (XRD), Temperature-Programmed Reduction (TPR) and Specific Surface Area (BET) and those prepared by co-precipitation were also analyzed by X Ray Diffraction *in Situ*. Thereafter, the catalysts were applied in the SRE and the highest selectivity against H₂ in each method was selected for studies of variation of the mass content of active phase (10% and 20%) and temperature reaction. The performance was compared with catalysts without additive in the holder. After tests, the coke formed was determined by Elemental Analysis and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and XRD. From the XRD and TPR results was possible identify the presence of Co₃O₄ phase in all catalysts. In the mixed catalyst (Co/Ce-La-Si) was identified, by XRD, the formation of solid solutions between the cerium and lanthanum. Was observed that the catalyst with higher concentrations of La³⁺, in both methods of preparation, were more selective against H₂, furthermore the temperature affected the performance of the catalysis. After characterization and quantification of the produced carbon during SRE, only catalysts supported in pure La₂O₃, for both methods, showed the formation of La₂O₂CO₃, which minimizes coke formation and was identified by XRD. Through of SEM analysis of the catalyst after the reaction, it was found that coke formed a filamentous-like structure, allowing the exposure of the metallic cobalt for a longer period of time with the support.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de energia potencial para uma reação $R \rightarrow P$. Comparação dos percursos, catalítico e não catalítico (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).	17
Figura 2 - Levantamento bibliográfico para reação de reforma a vapor de etanol, (SCOPUS®, abril de 2012).	19
Figura 3 - Esquema dos possíveis caminhos de reação para a reforma a vapor do etanol. Adaptado de: HARYANTO <i>et al.</i> , 2005.....	20
Figura 4 - Formação de Nano tubos de carbono segundo adaptação do mecanismo de crescimento de coque filamentar em catalisadores metálicos (HERBST <i>et al.</i> , 2004).....	24
Figura 5 - Estrutura fluorita de CeO_2 (RAO e MISHRA, 2003).....	26
Figura 6 - Estrutura do La_2O_3	28
Figura 7 - Representação esquemática bidimensional de um átomo de impureza substitucional.....	30
Figura 8 - Representação esquemática bidimensional de um átomo de impureza intersticial.	30
Figura 9 - Ilustração da linha de reação utilizada para testes catalíticos.....	42
Figura 10 - DRX dos suportes co-precipitados: a) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) CeO_2 e) La_2O_3 f) SiO_2^*	48
Figura 11 - DRX dos catalisadores co-precipitados: a) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ f) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$	48
Figura 12 - DRX dos suportes impregnados: a) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) CeO_2 e) La_2O_3 f) SiO_2^*	49
Figura 13 - DRX dos catalisadores impregnados: a) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ f) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$	50
Figura 14 - DRX <i>in situ</i> do catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$	51
Figura 15 - DRX <i>in situ</i> do catalisador $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ Co-precipitado.	51
Figura 16 - DRX <i>in situ</i> do Catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ Co-precipitado.	52
Figura 17 - DRX <i>in situ</i> do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ Co-precipitado.....	52
Figura 18 - DRX <i>in situ</i> do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ Co-precipitado.....	53

Figura 19- DRX <i>in situ</i> do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ Co-precipitado	53
Figura 20- Perfil de TPR para os suportes co-precipitados: a) SiO_2^* b) CeO_2 c) La_2O_3 d) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	55
Figura 21- Perfil de TPR para os catalisadores dos suportes preparados pelo método de co-precipitados: a) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ b) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ d) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	56
Figura 22- Perfil de TPR para os suportes preparados pelo método de impregnação: a) SiO_2^* b) CeO_2 c) La_2O_3 d) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	57
Figura 23- Perfil de TPR para os catalisadores dos suportes preparados pelo método de impregnação: a) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ b) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ d) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	58
Figura 24- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6 h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$	61
Figura 25- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6 h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ (c).....	61
Figura 26- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6 h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ (C).....	62
Figura 27- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ (C).....	62
Figura 28- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ (C).....	63
Figura 29- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C).....	63
Figura 30- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o suporte $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C).....	64
Figura 31- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$..	66
Figura 32- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{LaCeO}_2(\text{I})$	67
Figura 33- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3(\text{I})$	67
Figura 34- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ (I).....	68
Figura 35- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ (I).....	68
Figura 36- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (I).....	69
Figura 37- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o suporte $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (I).....	69

Figura 38- DRX in situ para reação de reforma a vapor do etanol durante 3h de reação (3:1H ₂ O/CH ₂ OH ₅) do catalisador Co ₁₀ SiO ₂ *.....	71
Figura 39- DRX in situ para reação de reforma a vapor do etanol durante 3h de reação (3:1H ₂ O/CH ₂ OH ₅) do catalisador Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I).....	71
Figura 40- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C) e Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I).....	72
Figura 41- Difrátogramas dos catalisadores co-precipitados após RVE: a) Co ₁₀ SiO ₂ * b)Co ₁₀ CeO ₂ c)Co ₁₀ La ₂ O ₃ d)Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ e) Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ f) Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀	74
Figura 42- Difrátogramas do catalisador Co ₁₀ La ₂ O ₃ co-precipitado: a) antes da RVE e b) após RVE.....	74
Figura 43- Difrátogramas dos catalisadores Impregnados após RVE: a) Co ₁₀ SiO ₂ * b) Co ₁₀ CeO ₂ c)Co ₁₀ La ₂ O ₃ d) Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ e) Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ f) Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀	75
Figura 44- Difrátograma do catalisador Co ₁₀ La ₂ O ₃ Impregnado: a) antes da RVE e b) após RVE.	75
Figura 45- M.E.V. do catalisador Co ₁₀ SiO ₂ * a) antes da reação de reforma a vapor do etanol b) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500° C por 6 h.	76
Figura 46- M.E.V. do catalisador Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C) a) antes da reação de reforma a vapor do etanol b)após a reação de reforma a vapor do etanol a 500° C por 6 h.....	77
Figura 47- M.E.V. do catalisador Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I) a) antes da reação de reforma a vapor do etanol b) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500° C por 6 h.....	77
Figura 48- DRX dos catalisadores: a)Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C) e b)Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)...	80
Figura 49- Perfil de redução para os catalisadores: a)Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I) e b) Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C).....	81
Figura 50- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 3h para o catalisador Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C).....	83
Figura 51- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 3h para o catalisador Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores para reforma a vapor do etanol. Adaptado de: XUAN <i>et al.</i> 2009.....	16
Tabela 2-	Média percentual dos metais nos catalisadores Co-precipitados.....	44
Tabela 3-	Média percentual dos metais nos catalisadores Impregnados	44
Tabela 4-	Área específica do suporte e dos catalisadores Co-precipitados.....	45
Tabela 5-	Área específica do suporte e dos catalisadores Impregnados.	46
Tabela 6-	Parâmetro de rede (a) dos suportes.....	50
Tabela 7-	Tamanho médio dos cristalitos antes e após a redução.	54
Tabela 8-	Conversão do etanol para os catalisadores.	59
Tabela 9-	Seletividade média em mol dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores.	65
Tabela 10-	Seletividade média em mol dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores.	70
Tabela 11-	Porcentagem de Coque depositado sobre os catalisadores na RVE	70
Tabela 12-	Média percentual dos metais presente nos catalisadores.....	78
Tabela 13-	Área específica dos suportes co-precipitados e impregnados e seus catalisadores.	79
Tabela 14-	Diâmetro médio dos cristalitos de cobalto antes da redução.	80
Tabela 15-	Conversão do etanol para os catalisadores.	82

LISTA DE REAÇÕES

$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$	19
Desidratação: $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	20
Polimerização: $C_2H_4 \rightarrow$ Coque	20
Decomposição: $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H$	21
Reforma a vapor: $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	21
Desidrogenação: $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	21
Descarbonilação: $C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	21
Reforma a vapor: $C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2CO + 3H_2$	21
Decomposição: $2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2O$	21
Reforma a vapor: $CH_3COCH_3 + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO$	21
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	21
Deslocamento gás- água (Shift): $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	21
Metanação: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	21
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	21
$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	22
$2CO \rightarrow C + CO_2$	22
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$	22
$2CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISAO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	CATÁLISE	17
2.2	REFORMA A VAPOR DO ETANOL	18
2.3	DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES E ESTRATÉGIAS PARA A SUA MINIMIZAÇÃO	23
2.4	CATALISADORES DE COBALTO	25
2.5	ÓXIDO DE CÉRIO E LANTÂNIO E SUAS PROPRIEDADES	25
2.6	SOLUÇÃO SÓLIDA.....	28
2.7	CATALISADORES SUPORTADOS EM SÍLICA	31
3	OBJETIVO.....	32
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	33
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	34
4.2.1	<i>Preparação dos suportes Co-precipitados:.....</i>	<i>34</i>
4.2.2	<i>Preparação dos suportes Impregnados:</i>	<i>34</i>
4.2.3	<i>Impregnação da fase ativa nos suportes</i>	<i>35</i>
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	35
4.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX).....</i>	<i>35</i>
4.3.2	<i>Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.).....</i>	<i>36</i>
4.3.3	<i>Difratometria de Raios X pelo método do pó (DRX)</i>	<i>37</i>
4.3.4	<i>Difratometria de Raios X in Situ</i>	<i>39</i>
4.3.5	<i>Redução a Temperatura Programada (RTP)</i>	<i>39</i>
4.3.6	<i>Análise elementar</i>	<i>40</i>
4.4	ENSAIOS CATALÍTICOS	40
4.4.1	<i>Reforma a vapor do Etanol</i>	<i>40</i>
4.4.2	<i>Cálculos relativos ao teste catalítico</i>	<i>42</i>
4.4.2.1	<i>Cálculo das conversões do etanol.....</i>	<i>42</i>

4.4.2.2	Produtos formados e Seletividades	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	PRIMEIRA PARTE.....	43
5.1.1	<i>Espectroscopia de energia dispersiva de raios X</i>	<i>44</i>
5.1.2	<i>Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)</i>	<i>45</i>
5.1.3	<i>Difratometria de Raios X (método do pó).....</i>	<i>47</i>
5.1.4	<i>Difratometria de raios X in situ</i>	<i>50</i>
5.1.5	<i>Redução à temperatura programada (RTP).....</i>	<i>54</i>
5.1.6	<i>Ensaio catalítico</i>	<i>58</i>
5.1.7	<i>Difratometria de Raios X após RVE.....</i>	<i>72</i>
5.1.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	<i>76</i>
5.2	SEGUNDA PARTE	77
5.2.1	<i>Espectroscopia de energia dispersiva de raios X</i>	<i>78</i>
5.2.2	<i>Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)</i>	<i>78</i>
5.2.3	<i>Difratometria de Raios X (método do pó).....</i>	<i>79</i>
5.2.4	<i>Redução à temperatura programada (RTP).....</i>	<i>80</i>
5.2.5	<i>Ensaio catalítico</i>	<i>81</i>
6	CONCLUSÕES	84
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de energia cresce anualmente para sustentar o desenvolvimento dos países. Para acompanhar esse ritmo, os processos para gerar energia estão a todo vapor e, ao mesmo tempo, para manter o crescimento sem desgastar os recursos naturais, é preciso estudar novas maneiras sustentáveis de geração energética.

Na busca por um combustível minimamente poluente, renovável e que concilie positivamente o custo-benefício para sua geração e aplicação, o hidrogênio tem sido alvo de diversos estudos científicos para a geração de energia elétrica.

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente da reforma do gás natural (metano), sendo que a utilização deste apresenta os problemas relacionados à emissão de poluentes e ao caráter não renovável (PARIENTE *et al.*, 2007).

O uso de biomassa e seus derivados (etanol, por exemplo) é um processo promissor para obter H_2 , baseando-se no fato de que, além de ser renovável, a quantidade de CO_2 residual emitida para a atmosfera é bastante reduzida em virtude da absorção deste durante o próprio crescimento da biomassa (fotossíntese) (FISHTIK *et al.*, 2000). E, sem dúvida, avaliando que o Brasil é o maior produtor de cana de açúcar e um dos maiores produtores de etanol do mundo e que, além disso, domina a infraestrutura tecnológica e logística de produção e distribuição associada ao benefício ambiental, o etanol emerge como a principal fonte nacional a ser empregada na produção de hidrogênio (SILVEIRA *et al.*, 2009).

Os processos que empregam o etanol para geração de H_2 baseiam-se, principalmente, em três reações catalíticas: a oxidação parcial, a reforma a vapor e a reforma oxidativa. De forma geral, os grandes desafios que circundam esses processos são a formação de subprodutos e a desativação catalítica por formação de espécies carbonáceas. Assim sendo, o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos e estáveis, no sentido de evitar/minimizar a formação de carbono, é o pilar central desses processos.

Segundo XUAN *et al.* (2009), existem basicamente quatro grupos de catalisadores que são empregados na reação de reforma do etanol: os óxidos

metálicos, os metais não nobres, os metais nobres e os catalisadores enzimáticos, cujas vantagens e desvantagens são listadas na Tabela 1.

Tabela 1- Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores para reforma a vapor do etanol. Adaptado de: XUAN *et al.* 2009.

Categoria	Exemplos típicos	Descrição
Óxidos metálicos	MgO, Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , ZnO, TiO ₂ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , Sm ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ -Al ₂ O ₃ , MgO-Al ₂ O ₃	Normalmente apresentam boa atividade, porém baixa seletividade.
Metais Nobres	Rh, Ru, Pt e Pd	Ativos e com alta seletividade, contudo possuem preço elevado e também desativam.
Metais não Nobres	Cobalto, Níquel, Cobre suportados	Cu suportado: boa atividade a temperaturas baixas, porém com baixa seletividade a H ₂ . Co-suportado: boa performance catalítica, mas desativa com certa rapidez. Ni-suportado: altas conversões e seletividade ao hidrogênio, contudo pode ocorrer deposição de coque e severa desativação.
Enzimas		Ambientalmente "amigáveis" com grande eficiência a temperatura ambiente, contudo tempo de vida limitado.

Os metais Rh, Co e Ni são considerados os mais promissores para RVE, sendo o Rh o mais ativo, (URASAKI et al., 2008), mas seu uso é economicamente desfavorável. Por outro lado, os metais mais baratos, Ni e o Co geralmente sofrem desativação devido à formação de carbono. Uma maneira de diminuir essa formação de C é utilizar alimentações não estequiométricas de água, ou seja, água em excesso, que promove a gaseificação do carbono, mas acarreta alto consumo energético. Outra maneira é aplicar sistemas catalíticos que minimizem a deposição de carbono, sendo necessário avaliar a natureza e o modo de preparação do suporte. Os óxidos de La₂O₃ e CeO₂ são citados como promissores suportes para o cobalto na RVE (URASAKI et al., 2008). A incorporação do La⁺³ na rede do óxido de cério leva à formação de solução sólida, Ce_xLa_{1-x}O_{2-δ} que gera vacâncias de O₂, que favorece a reação de oxidação de CO a CO₂ (KATTA et al., 2011). E todo o CO produzido durante a reforma, quando oxidado a CO₂ produz uma quantidade

adicional de H_2 . Dessa forma, é fundamental o estudo das variáveis na preparação dos catalisadores e na reação de reforma a vapor do etanol, para aperfeiçoar este processo.

2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise

Um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo e estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável e possuir uma atividade longa (CIOLA, 1981).

A função do catalisador no sistema é proporcionar um percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento de velocidade. Na Figura 1, compara-se a reação catalítica com a reação na ausência de catalisador, uma vez que o estado inicial e o final são iguais nos dois processos. No caso da reação catalisada, o catalisador pode favorecer uma entre várias reações possíveis. Esta propriedade do catalisador designa-se por seletividade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Figura 1 – Diagrama de energia potencial para uma reação $R \rightarrow P$. Comparação dos percursos, catalítico e não catalítico (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A grande maioria dos catalisadores estudados é constituída por diversos componentes depositados ou não sobre um suporte conveniente.

A maioria dos catalisadores industriais tem na sua composição constituintes que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Muitos catalisadores são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato (CIOLA, 1981).

A preparação e a caracterização de novos catalisadores heterogêneos são de grande interesse para o desenvolvimento de novos processos químicos de atrativo econômico e ambiental (FIGUEREIDO; RIBEIRO, 1987).

Os suportes têm extraordinária importância industrial devido à diferença de estrutura e formação de solução sólida (CIOLA, 1981). A elevada área de superfície, a porosidade controlada e a forte interação entre o metal e o suporte contribuem para o aumento da atividade catalítica que varia em função do sistema aplicado (KIRUMAKKI, et al., 2006).

2.2 Reforma a vapor do etanol

A Figura 2 apresenta um levantamento bibliográfico realizado em abril de 2012, na base de dados *SCOPUS®* para as reações de reforma a vapor de etanol ('steam reforming of ethanol'). Nota-se que as reações de reforma a vapor do etanol já foram bastante estudadas nos últimos anos e que as pesquisas se intensificaram a partir do ano de 2000, em função do aumento da demanda por tecnologias alternativas de geração de energia. Apesar do grande avanço alcançado, ainda não existe um catalisador otimizado para o processo.

Figura 2- Levantamento bibliográfico para reação de reforma a vapor de etanol, (SCOPUS®, abril de 2012).

A reforma a vapor do etanol apresenta uma boa relação custo-benefício, quando comparado a outras tecnologias na produção de hidrogênio. Além disso, o etanol é pouco poluente e pode ser produzido a partir da fermentação de açúcares e lignocelulose, conhecido como etanol de segunda geração (RAMOS et al., 2012). O CO₂ liberado na produção do etanol, a partir da cana de açúcar ou na subsequente reação de reforma, será consumido durante o processo de renovação da safra da cana de açúcar, fechando o ciclo do carbono (BAYRAM et al., 2011). Outra vantagem para o uso do etanol é o domínio da tecnologia no Brasil em infraestrutura de produção, distribuição e transporte (CAVALARO et al., 2003).

A reação global de reforma a vapor do etanol para produção de H₂ é representada pela reação 1 (HARRYANTO et al., 2005).

Entretanto, podem ocorrer vários caminhos de reação no processo de reforma a vapor do etanol, dependendo do catalisador e das condições aplicadas. A Figura 3 mostra alguns caminhos de reação que podem ocorrer nesse processo.

Figura 3- Esquema dos possíveis caminhos de reação para a reforma a vapor do etanol. Adaptado de: HARYANTO *et al.*, 2005.

As reações (2-17) representam os possíveis processos associados à Figura 3, (HARYANTO *et al.*, 2005).

O etanol pode ser desidratado para eteno, seguido de polimerização para formar coque (Reação 2 e 3):

O etanol pode sofrer decomposição em metano formando dióxido de carbono e hidrogênio, seguido de reforma a vapor (Reação 4 e 5):

O $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pode ser desidrogenado a acetaldeído, seguido de descarbonilação ou reforma do $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Reação 6-8):

O $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pode sofrer decomposição e formar acetona, seguido de reforma (Reação 9 e 10):

O $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pode ser reformado para gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), (Reação 11):

Outras reações que ocorrem em paralelo incluem a reação de deslocamento gás-água (Reação 12), reações de metanação (Reação 13 e 14), reação de formação de carbono (Reações 15 e 16) e reações de adsorção dissociativa (Reação 17):

Formação de coque através da decomposição do CH₄:

E a partir da reação de Boudouard:

Adsorção dissociativa da água para formar ácido acético:

Dos trabalhos publicados sobre reforma a vapor de etanol, destacam-se os de Haga et al. (1997) que foram um dos primeiros a estudar a RVE. Eles avaliaram catalisadores de Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ru, Pt e Rh suportados em Al₂O₃, à temperatura de 400°C e razão molar de água/etanol = 4. Eles observaram que os catalisadores de Co, Fe, Ni, Cu, Ru, Pt e Rh são ativos para reação de reforma a vapor de etanol, enquanto que sobre os demais esta reação não acontece.

Em geral, para reações de reforma a vapor de etanol, é necessário temperatura acima de 500°C, condições atmosféricas de pressão e água em excesso (normalmente utiliza-se a razão molar água/etanol maior que 3:1), para que haja conversão completa do etanol e gaseificação do carbono. A quantidade de catalisador e a vazão dos reagentes, que determinam o tempo de contato (W/F, sendo W= a massa de catalisador e F= a vazão dos reagentes) também são importantes e dependem do tamanho e do tipo de reator utilizado (FATSKOSTAS et al., 2002; HARYANTO et al., 2005).

Haryanto et al. (2005) discutiram os vários caminhos de reação sobre catalisadores metálicos e sugeriram que diferentes catalisadores induzem a diferentes formas de produzir hidrogênio, ou seja, não existe um mecanismo específico para a reforma a vapor do etanol, pois cada metal apresenta um comportamento que pode ser explicado, considerando a sua atividade para reações específicas envolvidas no mecanismo de reação (VAIDYA; RODRIGUES, 2006).

Para tentar compreender o caminho da reação, deve-se analisar as possibilidades de interação entre o metal escolhido e a molécula de etanol.

Relatos da literatura revelam que a conversão de etanol e a seletividade para o H_2 dependem fortemente do tipo de metal, da preparação do precursor, da presença de aditivos e das condições experimentais (RAMOS et al., 2012).

2.3 Desativação dos catalisadores e estratégias para a sua minimização

O coque é um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas, e seus depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica (FIGUEREIDO; RIBEIRO, 1987). Já o coqueamento consiste na deposição dessas substâncias sobre a superfície do catalisador, podendo causar bloqueio dos poros e dos sítios ativos. Este processo é uma das principais causas da desativação dos catalisadores.

Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987) e Trimm (1997), a formação de coque (Figura 4) sobre a superfície do catalisador ocorre do seguinte modo: hidrocarboneto é adsorvido e dissociado sobre a superfície metálica, com formação de átomos de carbono. Estes átomos podem ser dissolvidos e se difundir através do metal. Desta forma, cristalites metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto a superfície ativa continua disponível para a reação. Além disso, é possível ocorrer à nucleação à superfície, conduzindo à formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador “carbono encapsulante”. Este processo pode ser minimizado se o metal conseguir hidrogenar os intermediários ao longo da reação.

Figura 4- Formação de Nano tubos de carbono segundo adaptação do mecanismo de crescimento de coque filamentar em catalisadores metálicos (HERBST et al., 2004).

É de grande interesse definir estratégias que, em condições normais de operação, diminuam a deposição de coque.

Uma estratégia utilizada para minimizar a formação de coque é a adição de agentes gaseificantes ou diluentes que desfavoreçam o aparecimento de radicais livres (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1987). Como exemplo, temos a gaseificação do carbono através de alimentações não estequiométricas de água, ou seja, água em excesso. Porém, conforme Trim (1997), mesmo ajustando a razão vapor/carbono a uma alimentação que favoreça a gaseificação do carbono depositado no catalisador, a cinética do processo pode ser demorada.

Outra forma de minimizar a formação de coque é através de aditivos ou promotores básicos que também favorecem a adsorção de H_2O na superfície, auxiliando na redução da velocidade de deposição de coque (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2007; TRIM,1997).

Vizcaíno et al. (2012) comprovaram que o catalisador de Ni/MgLa apresentou boa seletividade para o hidrogênio e baixa formação de coque, quando comparado ao catalisador Ni/MgAl-r, evidenciando que o lantânio pode ter contribuído para minimizar o coque.

Segundo Ni et al. (2007), a diminuição do coque sobre catalisadores com La_2O_3 é devido a formação da espécie oxicarbonato de lantânio ($La_2O_2CO_3$) que reage com o carbono depositado na superfície ativa do catalisador durante a reação, evitando assim a desativação do catalisador.

2.4 Catalisadores de cobalto

Catalisadores de cobalto têm sido bem relatados na literatura devido a sua capacidade de clivagem da ligação C-C de álcoois, em baixas temperaturas (350°C - 400°C). Consequentemente, eles apresentam bom desempenho para a reforma a vapor do etanol, com apreciável seletividade para o hidrogênio. Além disso, eles apresentam baixo custo quando comparados aos catalisadores de metais nobres (CAI et al., 2012; SONG et al., 2010).

Lucredio et al., (2011) estudaram catalisadores de cobalto suportados em sílica e alumina, utilizando metanol como solvente para a impregnação da fase ativa. Eles observaram que o catalisador de Co/SiO₂ apresentou uma melhor seletividade para o H₂ em relação ao catalisador suportado em alumina.

Llorca et al., (2002) observaram uma eficiente produção de hidrogênio sobre os catalisadores de cobalto suportados. Foram estudados catalisadores de Co suportados em CeO₂-Al₂O₃ para RVE e os autores observaram uma conversão de 100% de etanol e baixa formação de produtos líquidos. A 400°C, Co/CeO₂-Al₂O₃ foi menos seletivo para H₂ do que Co/CeO₂, porém mais seletivo para CO₂ (MAIA et al., 2006).

Metais de transição suportados sobre γ -Al₂O₃, que apresenta alta área superficial e baixo custo, são os catalisadores mais utilizados. Metais como Co, Ni, Rh, Ru e Pt, suportados em γ -Al₂O₃, mostraram-se ativos na reação de RVE a 400°C, com razão molar H₂O/C₂H₅OH=4. O Co/Al₂O₃ foi o catalisador que apresentou maior seletividade para H₂ (HAGA et al., 1997).

Segundo a literatura, diversos óxidos metálicos têm sido utilizados para suportar o cobalto, com a finalidade de proporcionar elevada área de superfície, estabilidade térmica e melhor dispersão do cobalto sobre o suporte, proporcionando boa distribuição da fase ativa e melhor desempenho catalítico (SONG et al., 2010).

2.5 Óxido de cério e lantânio e suas propriedades

Catalisadores de metais, na presença de CeO₂ e La₂O₃, têm sido amplamente utilizados, devido às excelentes propriedades de ambos os óxidos como: propriedade estrutural e eletrônica do CeO₂ e a capacidade de evitar a desativação do catalisador por meio da adição de La₂O₃. Através dessas propriedades é possível

aumentar a seletividade, atividade e estabilidade térmica dos catalisadores nos processos de reforma para a produção de hidrogênio.

O CeO_2 apresenta estrutura fluorita quando reduzido em temperatura abaixo de 900K (Figura 5). Ele consiste em uma disposição cúbica fechada de átomos metálicos com todos os vazios tetraédricos preenchidos por oxigênio. Cada Ce^{4+} é rodeado por 8 íons de O^{2-} , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íons O^{2-} em torno de cada íon Ce^{4+} . Dado que o número de íons O^{2-} é o dobro dos íons Ce^{4+} que se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O^{2-} (RAO e MISHRA, 2003).

Figura 5 – Estrutura fluorita de CeO_2 (RAO e MISHRA, 2003).

A grande aplicação da cérta é devido às suas características intrínsecas que propiciam o armazenamento de oxigênio. O CeO_2 tem a habilidade de estocar excesso de oxigênio em condições pobres e liberá-los em atmosferas ricas para a oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , dependendo das condições de oxigênio presentes. A mobilidade do O_2 no CeO_2 é muito maior que a encontrada em óxidos convencionais, tais como SiO_2 e Al_2O_3 . As espécies de O_2 presentes na superfície do óxido podem ser removidas facilmente sob atmosfera redutora, levando à formação de CeO_2 não estequiométrico: CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0,5$). Os íons Ce^{3+} formam os principais centros de defeitos e a carga não balanceada é neutralizada por vacância de íons O^{2-} (-Y et al., 2009).

De acordo com a literatura, catalisadores de Co, Ir e Ni suportados em CeO_2 na RVE mostraram uma completa conversão do etanol em CH_4 , CO, CO_2 e H_2 (ZHANG et al., 2003).

Catalisadores baseados em CeO_2 apresentam vantagens quando comparados a outros suportes, principalmente no que se refere às suas propriedades redox, à presença de vacâncias de oxigênio e à ativação de compostos oxigenados. Porém, sua baixa estabilidade térmica obriga a utilizar aditivos para evitar sua sinterização (RANGA RAO et al., 1994). Estudos mostraram que a adição de óxidos de lantanídeos facilita a remoção de carbono da superfície (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007). As propriedades físicas e químicas do CeO_2 sofrem modificações na presença de lantânio como aditivo.

O La_2O_3 apresenta a capacidade de evitar a sinterização da fase metálica, evitando a desativação do catalisador (IRIONDO et al., 2009). Esse óxido tem sido bastante utilizado em catalisadores, devido a sua função de minimizar a formação do coque, por meio da formação de espécies ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) que reagem com o carbono depositado na fase ativa, prevenindo a desativação do catalisador (NI et al., 2007).

Fatsikostas e Verykios (2002) dispersaram Ni em La_2O_3 e prepararam um excelente catalisador para a reforma a vapor de álcool. Tal catalisador apresentou excelente seletividade para a produção de H_2 , e foi estável durante a reação, mesmo sob condições que favoreciam formação e deposição de carbono.

Cui et al. (2007) estudaram o efeito da adição de La_2O_3 em catalisadores de Ni suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e chegaram à conclusão de que, ao adicionar La_2O_3 no suporte, há uma diminuição no tamanho do cristalito de Ni, sugerindo assim uma maior dispersão do metal na superfície do suporte. Os autores observaram que quanto maior o teor de La_2O_3 no suporte, menor é o cristalito de Ni, ou seja, mais disperso o metal está na superfície do suporte.

O lantânio apresenta propriedade química e física muito parecida com os outros elementos pertencentes às terras raras, e eles ocorrem na natureza juntos, em proporções variadas, em diversas fontes minerais. As propriedades químicas dos elementos das terras raras, à exceção do ítrio e escândio, são marcadas pelo fenômeno conhecido como contração lantanídica, isto é, ao longo da série, os valores dos raios iônicos destes elementos diminuem de forma suave e contínua. Esta contração se deve ao aumento na carga nuclear que não é completamente

blindada pela adição de elétrons 4f que aumentam escalonadamente em uma unidade na série dos lantanídeos. Este aumento efetivo na carga faz com que os elétrons se aproximem do núcleo, diminuindo o raio iônico à medida que o número atômico aumenta. A contração lantanídica é responsável pela pequena diferença de basicidade existente entre os elementos terras raras, que decresce no mesmo sentido que o raio iônico decresce (WEAST e ASTLE, 1983). A química destes elementos é essencialmente iônica, todos eles formando cátions trivalentes (TR^{3+}). O óxido de lantânio mais comumente formado é o La_2O_3 , cuja estrutura é mostrada na Figura 6.

Figura 6- Estrutura do La_2O_3 .

2.6 Solução sólida

Segundo Callister (2002), uma solução sólida se forma quando, à medida que os átomos do soluto são adicionados ao material hospedeiro, a estrutura cristalina é mantida e nenhuma nova estrutura é formada. Uma solução sólida é homogênea como uma solução líquida como água e álcool, quando, à medida que as moléculas se misturam, sua composição se mantém homogênea ao longo de toda a sua extensão e, na solução sólida, os átomos de impurezas estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior do sólido.

A presença de impurezas leva à formação de defeitos na solução sólida. Eles podem ser substitucionais e ou intersticiais. Se os defeitos forem substitucionais, os

átomos do soluto ou átomos de impurezas tomam o lugar dos átomos hospedeiros ou os substituem (Figura 7) (CALLISTER, 2002). Existem várias características do soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o primeiro se dissolve no segundo; são estas (CALLISTER, 2002):

1. Fator do tamanho atômico: quantidades apreciáveis de um soluto podem ser acomodadas neste tipo de solução somente quando a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos é menor que aproximadamente 15%. De outra forma, os átomos do soluto irão criar distorções substanciais na rede cristalina e uma nova fase irá se formar.
2. Estrutura cristalina: para que a solubilidade dos sólidos seja apreciável, as estruturas cristalinas para os metais de ambos os tipos de átomos devem ser as mesmas.
3. Eletronegatividade: quanto mais eletropositivo for um elemento e mais eletronegativo for o outro, maior é a tendência de que eles venham a formar um composto intermetálico em lugar de uma solução sólida substitucional.
4. Valência: sendo iguais todos os demais fatores, um metal terá maior tendência para dissolver outro metal de maior valência do que um de menor valência.

Para soluções sólidas intersticiais, os átomos de impureza preenchem os espaços vazios ou interstícios que existem entre os átomos hospedeiros (Figura 8). Normalmente, a concentração máxima permissível para os átomos de impureza intersticial é baixa (inferior a 10%).

Figura 7- Representação esquemática bidimensional de um átomo de impureza substitucional.

Figura 8- Representação esquemática bidimensional de um átomo de impureza intersticial.

Soluções sólidas mais complexas podem ser formadas pelos dois mecanismos simultaneamente ou pela introdução de um íon de carga diferente na matriz, desde que tenha tamanho compatível e que o balanço de cargas seja preservado (MARZANO, 2008).

A difração de raios X é uma técnica tradicional para a identificação de soluções sólidas, mas apresenta limitações, pois os parâmetros de rede da célula unitária e densidades podem variar significativamente com a concentração do substituinte, o que não acontece, por exemplo, se os compostos, matriz e hóspede forem isomorfos e tiverem densidades com valores próximos. Além disso, em

concentrações abaixo de 5% de hóspede, a difração de raios X também se encontra limitada (MARZANO, 2008).

A formação de solução sólida entre o cério e o lantânio é de grande interesse na reforma a vapor do etanol, pois a incorporação do La^{3+} na rede do Cério leva à formação de solução sólida $\text{Ce}_{-x}\text{La}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, gerando vacâncias de O_2 que favorecem a reação de oxidação de CO a CO_2 (KATTA et al., 2011). Desta forma, aproveita-se o CO produzido durante a reforma para a produção de uma quantidade adicional de H_2 .

2.7 Catalisadores suportados em sílica

A sílica, compreende uma grande classe de estruturas com fórmula geral SiO_2 , na qual cada átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio e pode ser cristalina ou amorfa (ILER, 1979).

A forma mais usual da sílica é a sintética pirolisada, apresentando uma acidez muito fraca, com alguns grupos SiOH (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Além disso, ela é termicamente, mecanicamente e quimicamente estável e com extensa área de superfície, sendo esta uma propriedade fundamental para os suportes nos processos de superfícies (PRADO et al., 2005).

A função do suporte é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Dentre os suportes utilizados em reações de reforma pode-se destacar o SiO_2 , devido suas propriedades de baixa acidez (CHEN et al., 2008).

Kaddouri e Mazzacchia (2004) estudaram a influência das condições de síntese sobre diferentes suportes Co/SiO_2 e $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ aplicados na reforma a vapor do etanol. Eles verificaram que o catalisador suportado em sílica preparado pelo método sol-gel apresentou uma seletividade próxima ao catalisador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ preparado através do método de impregnação, bem conhecido na literatura, devido sua boa seletividade para o hidrogênio.

Comparando o comportamento de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 na RVE, foi possível perceber que os catalisadores apresentaram quantidades elevadas de carbono depositado em sua superfície, sendo maior a formação do carbono para o catalisador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (BATISTA et al., 2003).

3 OBJETIVO

A partir das considerações apresentadas, no sentido de buscar novas fontes alternativas de energia, e conhecendo as vantagens obtidas pelo uso do hidrogênio, este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da adição de óxidos básicos (Ce e La) em catalisadores de cobalto suportados em sílica, por diferentes metodologias, visando a minimização da formação de carbono, e conseqüentemente, uma melhor atividade e seletividade do catalisador.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais Utilizados

Sílica Aerosil 200 comercial – SiO_2	(Degussa)
Nitrato de Cobalto– $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Alfa-Aesar)
Nitrato de Cério – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Alfa-Aesar)
Nitrato de lantânio – $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Vetec)
Carbonato de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	(J.T.Baker)
Hidróxido de amônio – NH_4OH	(Qhemis)
Etanol P.A. – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(Qhemis)
Ar sintético	(AGA)
Nitrogênio (ultrapuro) – N_2	(AGA)
Mistura Hidrogênio/Ar ($\text{H}_2 = 1,96\%$; Ar = balanço)	(AGA)
Hidrogênio (ultrapuro) – H_2	(AGA)
Hélio (ultrapuro) – He	(AGA)

4.2 Preparação dos catalisadores

Os suportes dos catalisadores foram preparados pelos métodos da co-precipitação e impregnação para fins comparativos e a fase ativa foi impregnada sobre os suportes.

4.2.1 Preparação dos suportes Co-precipitados:

Na co-precipitação dos suportes mistos, o sal de nitrato precursor do aditivo, Lantânio e ou Cério, foi pesado, dissolvido em água e adicionado a uma bureta. Paralelamente, em uma segunda bureta foi adicionada solução de carbonato de amônia para a precipitação dos carbonatos.

Essas duas soluções foram simultaneamente gotejadas em um béquer sob agitação, contendo uma dispersão de sílica em água. Antes de iniciar o gotejamento dos aditivos, o pH foi ajustado entre 9 e 10, com solução de NH_4OH 5 M.

Após essa etapa, a solução permaneceu na temperatura ambiente por 24h. Em seguida, o precipitado foi lavado com água deionizada por aproximadamente 3h, até pH próximo de 7. O material resultante foi seco na estufa por 24h a 80°C , seguido de calcinação a 500°C por 3 h, com rampa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de ar sintético de 30 mL min^{-1} para obtenção dos óxidos. Seguindo esse procedimento, foram obtidos os suportes com os seguintes teores em massa: $\text{La}_{2\%}\text{Ce}_{48\%}\text{Si}_{50\%}$, $\text{La}_{4\%}\text{Ce}_{46\%}\text{Si}_{50\%}$ e $\text{La}_{6\%}\text{Ce}_{44\%}\text{Si}_{50\%}$.

Além destes suportes contendo aditivos, foram precipitados o carbonato de cério e o carbonato de lantânio, utilizando apenas o respectivo nitrato e a solução de carbonato de amônio para a precipitação do carbonato.

4.2.2 Preparação dos suportes Impregnados:

Na impregnação, o sal de nitrato, precursor dos aditivos, La e Ce, foi pesado, dissolvido em água destilada e adicionado a um balão, juntamente com a SiO_2 comercial, em seguida, o balão foi acoplado a um rotoevaporador, à baixa pressão. Esse sistema foi mantido à temperatura de 80°C , sob pressão reduzida, até remoção completa do solvente.

Após a impregnação dos aditivos, os suportes foram levados à estufa, a 80°C, por 24h para eliminar o excesso do solvente. Em seguida, foram calcinados a 500°C, por 3h, com rampa de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 30 mL min⁻¹, para obtenção das fases oxidas.

A partir desse procedimento, foram obtidos os suportes com os seguintes teores em massa: La₂%Ce₄₈%Si₅₀%, La₄%Ce₄₆%Si₅₀% e La₆%Ce₄₄%Si₅₀%.

Além destes suportes contendo os aditivos, foram calcinados o nitrato de cério, o nitrato de lantânio, e a sílica (SiO₂) puros na temperatura de 500°C, com rampa 10°C. min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 30 ml min⁻¹, para obtenção das fases oxidas: La₂O₃ e CeO₂ e para estabilização térmica do SiO₂. É importante ressaltar, que o suporte SiO₂^{*} e o catalisador Co₁₀SiO₂^{*} é o mesmo para ambos os métodos de preparação dos catalisadores.

4.2.3 Impregnação da fase ativa nos suportes

Após a obtenção dos suportes, 10% em massa de cobalto foi incorporado aos suportes. Para isso, preparou-se uma solução com a quantidade necessária da fase ativa Co(NO₃)₂.6H₂O, e levou-se juntamente com o suporte ao rotoevaporador de baixa pressão, mantido a 70°C, até a remoção do solvente. Após a eliminação do solvente, o precursor foi seco em estufa, a 80°C, por 24h e calcinado a 500°C, por 3h com rampa de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 30 mL.min⁻¹. Além dos catalisadores com 10% de fase ativa, foi preparado um catalisador com 20% em massa de cobalto para cada método de preparação, com a finalidade de estudar o efeito da variação do teor metálico sobre os catalisadores com o melhor desempenho catalítico.

4.3 Caracterização dos Catalisadores

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

Em um microscópio eletrônico de varredura com micro sonda para análise espectrométrica de raios X, a superfície do sólido foi varrida com feixes de elétrons

energéticos. A interação de um fino feixe de elétrons com a amostra gera partículas e radiação que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada ou realizar análise química da amostra. Vários tipos de sinais são produzidos, resultantes da interação deste feixe de elétrons com a amostra, incluindo elétrons retro espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X e outros fótons de várias energias. Todos esses sinais são usados para estudo de sólidos. Neste caso foram utilizados os elétrons retro espalhados e secundários, que servem como base na imagem da microscopia eletrônica de varredura e na emissão de raios X, utilizado para a análise de EDX (ZONETTI, 2007).

A análise de EDX foi utilizada para identificar a composição química dos catalisadores. A partir da emissão dos raios X que indicam a variação da massa atômica das espécies da superfície, obtêm-se assim informações qualitativas e semi-quantitativas dos sólidos (GOLDSTEIN, 1992). O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra (WACHS, 1992).

As amostras dos catalisadores foram trituradas e depois foram feitas as pastilhas para análise. As análises de EDX foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeis, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Berílio, Oxford modelo 7060 e resolução 133 eV.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos e também foi utilizada para visualizar o tipo de depósito carbonáceo e as características do catalisador, antes e depois da reação de 6h de reforma a vapor do etanol. A amostra do catalisador foi suspensa em etanol e disposta sobre uma placa. O aparelho utilizado foi o mesmo já citado, operando com feixes eletrônicos de 20 kV e, para a análise, a amostra foi recoberta com ouro por pulverização catódica (sputtering).

4.3.2 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. A adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos são controladas pelo formato e dimensão dos poros, e estes fenômenos podem interferir na seletividade de uma reação catalítica. A determinação da área

superficial específica dos catalisadores baseia-se no volume de nitrogênio adsorvido, necessário para formar uma monocamada na superfície a ser analisada. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p_0 , na temperatura do nitrogênio líquido. Para os valores de p/p_0 têm-se os volumes de nitrogênio adsorvidos V , e através da equação de B.E.T. elaborada por Braunauer Emmet e Teller, equação 1 (CARDOSO, 1987), determina-se o volume de N_2 , adsorvido para formar a monocamada;

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} (p/p_0) \quad (\text{Equação 1})$$

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

Uma curva de $\frac{p}{v(p_0-p)}$ versus (p / P_0) pode ser construída. É a chamada isoterma de adsorção. Os coeficientes angular e linear são determinados, obtendo-se os valores de V_m e C , respectivamente. Utilizando o V_m (cm^3) obtido, determina-se a área superficial específica (S_g) do catalisador através da equação 2:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / m_a \quad (\text{Equação 2})$$

Onde n é $(6,023 \times 10^{23} / 22,414 \text{ moléculas/ cm}^3)$, σ é a área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido ($16\text{\AA}$) e m_a é a massa de amostra (g) (BRUNAUER, EMMETT E TELLER, 1938). Para esta análise foi utilizado um equipamento Quantachrome NOVA-1000 e foi analisado a área do catalisador na fase oxidada e depois de reduzido (metálico) para fins comparativos. Para a análise da área específica superficial da amostra reduzida a amostra foi submetida a uma redução com H_2 até 700°C no aparelho de RTP (com as mesmas condições) e após a redução a amostra foi transferido para o reator para a análise da área específica

4.3.3 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX)

Essa técnica permite identificar a estrutura cristalina presente através de efeitos de interferência de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. Estes são suficientemente energéticos para penetrar nos sólidos, sendo assim apropriados para investigarem a estrutura interna da amostra.

A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X. Se for cristalina, é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim, todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexões e apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente (WEST, 1985).

A radiação refletida é registrada e forma-se o difratograma, gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2Θ). O difratograma é constituído por uma série de picos característicos da substância estudada, referente a um conjunto de distâncias entre planos cristalinos. Para identificá-los utiliza-se a lei de Bragg, equação 3.

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (\text{Equação 3})$$

Onde Θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de refração e d a distância entre os planos inter-reticulares.

Para as análises de DRX dos catalisadores, foi utilizado um difratômetro URD-6 Carl Zeiss com radiação $K\alpha$ do cobre $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de 2°min^{-1} , com o ângulo 2Θ percorrido de 20° a 80° . As análises foram feitas antes e depois das reações. A identificação das fases foi realizada por comparação com dados do padrão JCPDS. Além de identificar as fases cristalinas no catalisador, essa técnica também foi utilizada para identificar o carbono presente após a reação catalítica e verificar se houve a formação de soluções sólidas a partir do cálculo de parâmetro de rede a , e da observação do deslocamento do pico principal do difratograma.

4.3.4 Difractometria de Raios X in Situ

A difratometria de raios X in situ permitiu estudar a transição de fase cristalográfica dos catalisadores durante a etapa de ativação (redução) que precede os ensaios catalíticos.

As análises de DRX in situ foram realizadas usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPB do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. A metodologia de análise foi detalhada por Ferreira et al., 2006. O comprimento de onda usado para cada análise foi de 1.5406 Å e foi explorada a região de $2\theta = 25-70^\circ$. O catalisador foi colocado em um porta amostra dentro de um forno com temperatura programável, neste sistema os catalisadores foram colocados em contato com corrente gasosa de H_2 na temperatura ambiente até a temperatura de redução. As condições para a redução com H_2 foram 5% H_2/He , 50 mL.min⁻¹.

4.3.5 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica utiliza a passagem de uma mistura gasosa (hidrogênio como agente redutor diluído em um gás inerte) sobre a amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada, o que permite a medida do consumo de H_2 , mediante um detector de condutividade térmica. O perfil de RTP consiste de um ou mais picos, sendo que cada pico formado corresponde a um processo de redução, envolvendo um óxido particular presente na amostra. A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumido na redução da espécie em questão.

Essa técnica pode ser aplicada para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes, e é utilizada para o estudo das temperaturas de redução e da distribuição de espécies oxidadas presentes na amostra. Esse processo tem sido largamente aplicado na caracterização de catalisadores metálicos (MAIA, 2007).

Em um reator de quartzo com formato de “U” foi colocada uma pequena quantidade da amostra. Este foi introduzido em um forno que possui controlador de temperatura com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. O sistema foi aquecido a uma taxa de 5°C min⁻¹ sob fluxo de 30 mL min⁻¹, de H_2/Ar (1,96%v/v).

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Sistema analítico Multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica.

4.3.6 Análise elementar

A análise elementar é utilizada para fornecer as porcentagens dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos em produtos orgânicos e inorgânicos, podendo ser amostras sólidas, líquidas e gasosas (ANDRADE, 2007). Para esse estudo, o uso desta técnica forneceu a porcentagem de carbono depositado sobre o catalisador ao final das reações, sendo, a formação deste, indesejável, pois leva à desativação do catalisador.

O princípio da operação é baseado em três passos sequenciais: a amostra é colocada em um porta amostra confeccionada de estanho, posterior oxidação da mesma, gerando um fluxo de gás que é arrastado para dentro de uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação e identificação dos picos por meio de um detector de condutividade térmica (DCT).

O equipamento utilizado foi o Elemental Analyzes modelo EA 1110 CHNS-O equipado com coluna Porapack PQS.

4.4 Ensaios Catalíticos

4.4.1 Reforma a vapor do Etanol

Para a avaliação do desempenho catalítico foram realizadas reações de reforma a vapor do etanol, na linha de reação catalítica (Figura 9), analisando assim a atividade para geração de hidrogênio e a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fixo (quartzo), contendo lã de quartzo e quartzo moído sobre o qual foram depositados 150 mg do catalisador a ser estudado. O reator foi alimentado com a mistura água/etanol com razão molar de 3:1 com auxílio de uma bomba dosadora (ELDEX), à vazão de $3,5\text{mL.h}^{-1}$. Foram realizadas reações à 500°C , por 6 h. Antes das reações, os catalisadores foram

reduzidos a 700°C, por 1h, sob fluxo de H₂, a 30 mL.min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, para transformar a fase oxida em fase metálica.

Após selecionar o catalisador mais seletivo para a produção do H₂ de cada metodologia, foram realizadas reações com as mesmas condições citadas anteriormente, durante 2 h, nas temperaturas de 400°C, 450°C e 550°C, com a finalidade de analisar a influência da temperatura na seletividade para o H₂. Além do estudo da temperatura com os melhores catalisadores, foram realizadas reações a 500°C, sobre os suportes, com o objetivo de verificar a influência do suporte durante o processo. Uma maior carga metálica de cobalto também foi avaliada na RVE.

As reações na linha catalítica acontecem segundo as seguintes etapas: a solução é alimentada e conduzida até o evaporador, mantido a 180°C, em seguida passa pelo reator onde está presente o catalisador e ocorrem as reações. O efluente passa por um condensador para a separação das fases líquida e gasosa; a fase líquida fica retida no condensador até o final da reação enquanto que a fase gasosa passa por um filtro de zeólita, para que as possíveis partículas líquidas remanescentes sejam retiradas e, então, é dirigida ao cromatógrafo a gás por intermédio de válvulas pneumáticas de injeção.

Os gases efluentes do reator são analisados em linha por cromatografia a gás utilizando-se um cromatógrafo Varian Chrompack, modelo 3800. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e duas colunas empacotadas, uma do tipo peneira molecular 13X, que utiliza N₂ como gás de arraste para a quantificação do H₂, e outra do tipo Porapak N, que utiliza He como gás de arraste para a quantificação de N₂, CO₂, CH₄, CO e C₂H₂. Os resultados coletados são integrados em tempo real com ajuda de um "software" do cromatógrafo.

Após o tempo de reação estudado (6h), o fluxo dos reagentes é interrompido, o líquido é recolhido e o catalisador é guardado em estufa para posteriores análises. O produto líquido é analisado em um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo CG 2014, com detector de ionização de chamas (FID), coluna carbowax com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25µm. A temperatura inicial da análise foi de 35°C e a final, 150°C, com velocidade de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Figura 9 – Ilustração da linha de reação utilizada para testes catalíticos.

4.4.2 Cálculos relativos ao teste catalítico

Após os testes catalíticos, foram realizados cálculos para quantificar a conversão do etanol, formação gasosa e a seletividade para o H₂.

4.4.2.1 Cálculo das conversões do etanol

$$X(\text{etanol}) = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

n_{total} = número de mols de etanol alimentado;

n_{residual} = número de mols de etanol não reagido;

X = conversão do etanol.

4.4.2.2 *Produtos formados e Seletividades*

Para determinar o número de mols dos produtos gasosos formados, foram utilizados padrões externos de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno. Para determinar o número de mols dos produtos líquidos foram utilizados padrões externos para obter as curvas analíticas dos possíveis produtos líquidos, dentre eles etanol, acetaldeído, éter etílico, acetona, acetato de etila e ácido acético. Com base nas curvas analíticas, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L^{-1} , e multiplicando esta concentração pelo volume de líquido condensado e dividindo pelo tempo de reação, determinou-se o número de mols médio na unidade de tempo de cada produto líquido.

A partir daí, pode-se determinar a seletividade para cada produto (gasoso e líquido) formado, considerando a razão entre mols do produto desejado formado e mols de etanol convertido como mostra a equação 5.

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho foram divididos em duas partes. Na primeira, estão apresentados os resultados para os catalisadores de cobalto (10% em massa) suportados em CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 e La-Ce-Si obtidos por dois métodos de preparação diferentes, e na segunda parte, encontram-se os resultados obtidos para os catalisadores de cobalto (20% em massa) referentes aos melhores catalisadores obtidos na primeira etapa, ou seja, para o melhor catalisador de cada método de preparação foi avaliado o teor da fase metálica.

5.1 Primeira parte

Estudos dos catalisadores Co/SiO_2 com adições de CeO_2 e ou La_2O_3 , preparados por co-precipitação e impregnação do suporte seguido da impregnação da fase ativa.

5.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

As análises de EDX foram realizadas escolhendo três pontos distintos para uma mesma amostra e os valores apresentados nas Tabelas 2 e 3 são as médias dos três pontos analisados.

As Tabelas 2 e 3, apresentam os valores percentuais médios dos teores de Co, Ce e La, encontrados pelas análises de EDX, e seus respectivos desvios padrões. Para os catalisadores preparados pelo método de impregnação e co-precipitação, observou-se que todos os desvios foram menores que 1, apresentando assim uma percentagem real próxima da esperada. As pequenas diferenças são decorrentes da manipulação dos reagentes e, no caso dos catalisadores co-precipitados, da etapa de lavagem.

Tabela 2- Média percentual dos metais nos catalisadores Co-precipitados.

Amostra	Porcentagem média em massa dos elementos (%)					
	Co		La		Ce	
	Nom	Exp	Nom	Exp	Nom	Exp
CoSiO ₂ *	10	8±0,9	-	-	-	-
CoCeO ₂ (C)	10	9 ±0,4	-	-	-	-
CoLa ₂ O ₃ (C)	10	10±0,2	-	-	-	-
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (C)	10	10±0,2	2	2±0,3	48	44±0,9
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (C)	10	11±0,9	4	3±0,1	46	42±0,6
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	10	11±0,8	6	5±0,4	44	41±0,2

Tabela 3- Média percentual dos metais nos catalisadores Impregnados.

Amostra	Porcentagem média em massa dos elementos (%)					
	Co		La		Ce	
	Nom	Exp	Nom	Exp	Nom	Exp
CoSiO ₂ *	10	8±0,9	-	-	-	-
CoCeO ₂ (I)	10	9±0,2	-	-	-	-
CoLa ₂ O ₃ (I)	10	10±0,5	-	-	-	-
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (I)	10	10±0,7	2	2±0,1	48	46±0,9
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (I)	10	10±0,6	4	4 ±0,6	46	44±0,1
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	10	10±0,5	6	5±0,3	44	43±0,1

5.1.2 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

As Tabelas 4 e 5 apresentam a área de superfície dos suportes e dos catalisadores preparados via co-precipitação e impregnação. Analisando os dois métodos de preparação dos materiais, verifica-se que o CeO_2 e o La_2O_3 apresentaram baixa área de superfície quando comparada a alta área do SiO_2 . A impregnação da fase ativa (Co) nos suportes reduziu as áreas de superfície dos materiais, exceto para os catalisadores $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ (C) e $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ (I), cuja área de superfície aumentou. Esse acréscimo da área de superfície pode ser devido à soma da área da espécie do óxido de cobalto presente no catalisador com a área do suporte, aumentando assim a área específica. Já a diminuição da área de superfície dos outros catalisadores, possivelmente, pode ser atribuída ao recobrimento da superfície do suporte pelas partículas de óxido de cobalto que se deposita nos poros da matriz, provocando a diminuição da área de superfície do material e aumentando o tamanho dos poros. Analisando a área de superfície dos catalisadores reduzidos, foi observado que o tratamento de redução nos catalisadores provocou uma sinterização gradual e crescimento de cristalitos (Tabela 7) levando a perda da área de superfície para a maioria dos catalisadores.

Tabela 4- Área específica dos precursores dos catalisadores Co-precipitados.

Amostras	S(m ² /g)	S(m ² /g) reduzida
$\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$	168	160
SiO_2^*	231	-
$\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$	64	7
CeO_2	107	-
$\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$	25	5
La_2O_3	11	-
$\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$	131	95
$\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$	186	-
$\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$	109	81
$\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$	143	-
$\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	98	52
$\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	140	-

Tabela 5- Área específica dos precursores e dos catalisadores Impregnados.

Amostras	S(m ² /g)	S(m ² /g) reduzida
Co ₁₀ SiO ₂ [*]	168	160
SiO ₂ [*]	231	-
Co ₁₀ CeO ₂	61	8
CeO ₂	87	-
Co ₁₀ La ₂ O ₃	22	4
La ₂ O ₃	5	-
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀	109	61
La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀	128	-
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀	93	50
La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀	132	-
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀	100	46
La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀	115	-

Comparando-se os dois métodos de preparação verifica-se que tanto os suportes, quanto os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação tiveram as áreas de superfícies relativamente maiores do que os preparados pelo método da impregnação (Tabelas 4 e 5). Um dos motivos pelo qual houve esta diferença nas áreas é atribuído ao fato de a principal etapa responsável pela formação dos poros nos sólidos ser a calcinação, nesta etapa ocorrem reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com liberação de gases que irão conferir porosidade ao catalisador. Portanto, na preparação dos catalisadores pelo método da co-precipitação tem-se a decomposição de NH₄OH e (NH₄)₂CO₃ somados com os aditivos Ce(NO₃)₂ e La(NO₃)₃ mais a decomposição do Co(NO₃), conferindo assim mais poros ao sólido do que os catalisadores que foram preparados pelo método da impregnação que contam apenas com a decomposição referente ao nitrato do aditivo Ce(NO₃)₂ e ou La(NO₃)₃ e com a decomposição do Co(NO₃)₂.

Outro evento relacionado com este aumento das áreas superficiais é que na co-precipitação trabalha-se em condições de supersaturação para que velocidade de precipitação seja alta, formando pequenas partículas. Nestas condições a

velocidade de nucleação é maior que a velocidade de crescimento do cristal, obtendo-se precipitados que podem ser amorfos. Estes sólidos amorfos têm um alto grau de desorganização o que lhes conferem altas áreas de superfícies.

5.1.3 Difratometria de Raios X (método do pó)

Nas Figuras 10 e 11 estão apresentados os difratogramas dos suportes preparados via método de co-precipitação e dos seus respectivos catalisadores. Verifica-se que para o suporte CeO_2 ocorreu a formação da estrutura cúbica fluorita de CeO_2 (JCPDS 81-0792). O suporte La_2O_3 , apresentou picos de difração referente à fase La_2O_3 (JCPDS 83-1344) e a fase $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 36-1481). A fase $\text{La}(\text{OH})_3$ pode ter sido formada durante o processo de co-precipitação, devido a presença do NH_4OH que pode reagir com o $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e formar $\text{La}(\text{OH})_3$. E para o suporte SiO_2 , o largo pico centrado em $2\theta = 21,8^\circ$ foi atribuído à estrutura de SiO_2 (JCPDS 82-1576), que apresentou baixa cristalinidade. Os suportes mistos com Ce-La-Si apresentaram picos de difração em $2\theta = 28,80^\circ$; $33,87^\circ$; $47,03^\circ$; $55,89^\circ$, esses picos caracterizam o CeO_2 de estrutura fluorita cúbica de face centrada (JCPDS 81-0792). A ausência dos picos de difração do La_2O_3 nos suportes mistos sugere que o cério está sendo estabilizado pelo lantânio, ocasionando a expansão da rede do cério, pois o La^{3+} é um íon maior que o Ce^{4+} , e, de acordo com o DRX (Figura 10), ocorre o deslocamento do pico principal do CeO_2 dando indícios da formação da solução sólida, $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. E à medida que aumenta o teor de La^{3+} nos suportes verifica-se um maior deslocamento do pico principal do CeO_2 para ângulos menores. O baixo teor de La^{3+} presente nos suportes sugere que praticamente todo lantânio está inserido na rede do cério, já que a fração molar está abaixo de 0,6 e segundo Belière et al., 2006 frações molares menores que 0,6 evidenciam que o La^{3+} está inserido na rede do cério e não há formação de soluções sólidas mistas, como Ce^{4+} na rede do La^{3+} . A partir das análises dos difratogramas e do cálculo do parâmetro de rede do CeO_2 (Tabela 6) foi possível confirmar a formação da solução sólida entre o cério e o lantânio, pois os parâmetros de rede da estrutura fluorita do CeO_2 aumentaram. Analisando os difratogramas dos catalisadores foi possível observar os picos referentes ao suporte e os picos referentes à fase cristalina Co_3O_4 de estrutura espinélica (JCPDS 74-2120).

Figura 10- DRX dos suportes co-precipitados: a) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) CeO_2 e) La_2O_3 f) SiO_2^* .

Figura 11- DRX dos catalisadores co-precipitados: a) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ f) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$.

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentados os difratogramas dos suportes preparados via método de impregnação e seus respectivos catalisadores. Verifica-se que os suportes apresentaram picos de difrações semelhantes aos suportes

preparados pelo método de co-precipitação, exceto o suporte La_2O_3 que apresentou apenas picos de difração referente à fase La_2O_3 . E, analisando os difratogramas dos suportes mistos Ce-La-Si, verificou-se que também houve deslocamento do pico principal do CeO_2 e variação do parâmetro de rede em relação ao suporte CeO_2 (Tabela 6), indicando que houve formação da solução sólida entre o cério e o lantânio. Analisando os difratogramas dos catalisadores, verificou-se picos de difração referente ao suporte e os picos referentes à fase cristalina Co_3O_4 de estrutura espinélica (JCPDS 74-2120).

Figura 12- DRX dos suportes impregnados: a) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) CeO_2 e) La_2O_3 f) SiO_2 .

Figura 13- DRX dos catalisadores impregnados: a) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ b) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ d) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ f) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$.

Tabela 6- Parâmetro de rede (a) dos suportes.

Suporte	a (111) (Å)	Catalisador	a (111) (Å)
CeO_2 (C)	5,4015	CeO_2 (I)	5,4014
$\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ (C)	5,4216	$\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ (I)	5,4216
$\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ (C)	5,4424	$\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ (I)	5,4216
$\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C)	5,4632	$\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (I)	5,4216
(C) Co-precipitado (I) impregnado		CeO_2 (JCPDS- 81- 0792) a= 5,4124	

5.1.4 Difratometria de raios X *in situ*

As Figuras 14-19 apresentam a análise de DRX *in Situ* dos catalisadores preparados pelo método de co-precipitação dos suportes durante a etapa de redução. Observa-se que na temperatura ambiente apenas os picos de difração referentes à espécie Co_3O_4 de estrutura espinel aparecem. E à medida que a temperatura aumentou sob atmosfera de H_2 , esses picos desaparecem progressivamente e surgem a espécie CoO em $2\theta = 36,63^\circ$ e $42,42^\circ$. Na temperatura de 310°C o CoO se transforma em Co^0 CFC, com picos de difração em $2\theta = 44,18^\circ$ e $51,38^\circ$. Essas transformações estão de acordo com O'Shea et al., 2007 e correspondem a dois passos de redução do Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$).

Figura 14- DRX *in situ* do catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$.

Figura 15- DRX *in situ* do catalisador $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ Co-precipitado.

Figura 16- DRX *in situ* do Catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ Co-precipitado.

Figura 17- DRX *in situ* do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ Co-precipitado.

Figura 18- DRX *in situ* do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ Co-precipitado.

Figura 19- DRX *in situ* do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ Co-precipitado.

O tamanho médio dos cristalitos de cério e cobalto está apresentado na Tabela 7. Pode-se observar que o tamanho médio do cristalito do óxido de cobalto (antes da redução) e o tamanho médio do cristalito do cobalto metálico (depois da redução) sofreram variação, sugerindo que o processo de redução levou a formação

de maior cristalito, devido a uma possível aglomeração ou sinterização da fase ativa. Pode-se dizer que esses valores estão relacionados à área de superfície dos catalisadores, pois os catalisadores reduzidos apresentaram baixa área de superfície e maior tamanho de cristalito.

Tabela 7- Tamanho médio dos cristalitos antes e após a redução.

Catalisadores	<u>Antes da redução</u>		<u>Após redução</u>
	$d\text{CeO}_2(\text{nm})$	$d\text{Co}_3\text{O}_4(\text{nm})$	$d\text{Co}^0(\text{nm})$
	(111)	(311)	(111)
$\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$	-	18,6	20,4
$\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$	-	16,1	27,0
$\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$	16,1	10,7	27,8
$\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$	4,9	12,9	29,6
$\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$	12,5	20,0	23,9
$\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$	8,8	19,1	23,9
CeO_2	12,4	-	-

5.1.5 Redução à temperatura programada (RTP)

As Figuras 20-21 apresentam os perfis de RTP dos suportes preparados pelo método de co-precipitação e dos seus respectivos catalisadores.

Na Figura 20 estão apresentados os perfis dos suportes preparados pelo método de co-precipitação, onde se pode observar pelo perfil da SiO_2^* , que este óxido não sofreu redução no intervalo de temperatura analisado. O perfil de RTP do CeO_2 mostrou que esse óxido sofreu redução em duas regiões de temperatura. A redução em baixa temperatura ($<600^\circ\text{C}$) é atribuída a redução do CeO_2 superficial, que corresponde a formação de óxidos de cério não estequiométricos recobertos por oxigênio (ânions O^{2-} e/ou O^-) (RAO e MISHRA, 2003). E o pico de redução em 800°C corresponde à redução de O_2 do CeO_2 no "bulk" do material através da eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a consequente formação de Ce_2O_3 . A remoção destes oxigênios ocorre em maior temperatura, pois precisam de mais energia para serem transportados até a superfície, essa redução ocorre como mostrado pela reação 18.

(Reação 17)

No perfil de RTP para o La_2O_3 observou-se que o suporte apresentou um único pico de redução em 690°C . Segundo a literatura os óxidos de lantânio são dificilmente reduzidos, por não possuírem espécies de oxigênio na superfície (ZHANG et al., 2010), mas Fleys et al., 2006 sugerem que essa redução pode ser causada por grupos hidroxilas ou espécies carbonatos na superfície do óxido de lantânio. Essas espécies podem ser provenientes do método de preparação do suporte, e segundo as análises de DRX a presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ foi identificada. Os perfis dos suportes mistos (Ce-La-Si) mostram duas regiões de redução, uma em temperatura menor que 650°C e outra em temperatura mais elevada. A redução na temperatura menor que 650°C é referente à redução de lantânio interagido com cério. A adição de La^{3+} na rede do CeO_2 aumentou a redução dos O_2 superficiais do Ce^{4+} deixando os picos mais intensos (BUENO-LÓPEZ et al., 2005). Já a segunda região de redução é referente à redução de O_2 do CeO_2 no "bulk" do material.

Figura 20- Perfil de TPR para os suportes co-precipitados: a) SiO_2 * b) CeO_2 c) La_2O_3 d) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$.

Figura 21- Perfil de TPR para os catalisadores dos suportes preparados pelo método de co-precipitados: a) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ b) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ d) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$.

A Figura 21 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores preparados através dos suportes co-precipitados. No perfil do catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$, observou-se dois picos de redução em torno de 333°C e 360°C, e esses picos correspondem à redução da fase Co_3O_4 para CoO e em seguida para Co^0 . No perfil de RTP do catalisador $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ verificou-se a presença de dois picos de redução, um pico em 365°C que pode estar relacionado à redução das espécies de cobalto e à redução superficial do suporte CeO_2 , que também apresenta picos de redução nesta faixa de temperatura. E outro em 650°C, que corresponde à redução de CeO_2 no “bulk” do material, previamente observado para o suporte (MAIA, 2007). No perfil do RTP do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$, observou-se a presença de dois picos de redução em torno de 350°C e 650°C. O primeiro pico corresponde a redução do cobalto direto para cobalto metálico ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) na superfície da matriz La_2O_3 e o segundo pico corresponde a redução de hidroxilas e espécies de carbonatos na superfície do La_2O_3 que também foi verificada no suporte. Os catalisadores mistos Co/Ce-La-Si apresentaram um aumento no consumo de H_2 proveniente da redução do CeO_2 somado com as reduções do Co_3O_4 pico (α e β). As temperaturas de redução do cobalto interagido com o cério diminuem à medida que aumenta o grau de

substituição das amostras através da adição do La^{3+} . Essa diferença de temperatura deve ser proveniente da dissolução de íons de La^{3+} na rede do Cério, provocando distorção na rede gerando vacâncias de O_2 com elevada mobilidade, facilitando assim a redução do cobalto (KATTA et al., 2011).

As Figuras 22-23 apresentam o perfil de TPR dos suportes impregnados e dos seus respectivos catalisadores. E constatou-se que nesse método de preparação, os suportes e os catalisadores apresentaram um perfil de redução similar aos suportes e catalisadores preparados pelo método de co-precipitação.

Figura 22- Perfil de TPR para os suportes preparados pelo método de impregnação: a) SiO_2 b) CeO_2 c) La_2O_3 d) $\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$.

Figura 23- Perfil de TPR para os catalisadores dos suportes preparados pelo método de impregnação: a) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ b) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ d) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$.

5.1.6 Ensaios catalíticos

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

Os resultados dos ensaios catalíticos de reforma a vapor do etanol são apresentados relacionando-se o método de preparação do suporte e o efeito da adição de óxidos básicos (Ce e La) em catalisadores de cobalto com a atividade e seletividade dos catalisadores para a RVE.

A Tabela 8 apresenta os valores de conversão do etanol para os diversos catalisadores estudados para as reações de reforma a vapor. Os valores de conversão foram calculados conforme a Equação 4. Pode-se observar que as conversões do etanol variaram bastante em relação às amostras e o método de preparação. Analisando os catalisadores mistos (Co/La-Ce-Si), cujos suportes foram preparados pelo método de co-precipitação, foi possível observar que o catalisador, $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}(\text{C})$ apresentou a maior conversão catalítica, mas ele não foi o

catalisador mais seletivo para H₂, pois a sua seletividade foi direcionada para a formação de outros subprodutos, que será demonstrado nas Figuras 24-37 e nas Tabelas 9-10 a seguir. Já os catalisadores mistos preparados pelo método de impregnação, não variariam significativamente as conversões catalíticas. Ao avaliar os suportes, La₆Ce₄₄Si₅₀ preparados pelos dois métodos (C) e (I) (Figuras 30 e 37), verifica-se que o suporte é responsável por apenas uma contribuição da conversão catalítica. Esta conversão catalítica do suporte é devido à habilidade do CeO₂ para oxidar CO e hidrocarbonetos (MAIA et al., 2012).

Tabela 8- Conversão do etanol para os catalisadores.

Amostra	Conversão (%)	Amostra	Conversão (%)
Co ₁₀ SiO ₂ *	87	Co ₁₀ SiO ₂ *	87
Co ₁₀ CeO ₂ (C)	57	Co ₁₀ CeO ₂ (I)	90
Co ₁₀ La ₂ O ₃ (C)	92	Co ₁₀ La ₂ O ₃ (I)	66
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (C)	90	Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (I)	91
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (C)	67	Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (I)	94
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	73	Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	91
La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	31	La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	43

(C)Co-precipitado (I) impregnado

Ensaio catalítico sobre os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação do suporte seguido de impregnação da fase ativa

Os resultados das reações de RVE estão apresentados nas Figuras 24-30 e na Tabela 9, são apresentados os valores médios de seletividade para cada produto gasoso formado.

Os catalisadores apresentaram uma baixa formação de CO, sendo maior a formação de CO₂, com razão CO₂/CO > 2. Pode-se dizer que a reação de deslocamento gás-água foi favorecida (Reação 12), visto que, essa reação é termodinamicamente favorecida a esta temperatura.

O catalisador Co₁₀SiO₂* (Figura 24) foi favorável à reação de deslocamento gás água (Reação 12), porém ele apresentou baixa seletividade para H₂. A sua

baixa seletividade e a sua elevada conversão catalítica sugere que a sua seletividade foi direcionada para outros subprodutos que será demonstrado a seguir.

O catalisador $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2(\text{C})$ (Figura 25) mostrou também ser favorável à reação de deslocamento gás água, possivelmente devido ao par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ do suporte CeO_2 estar favorecendo esta reação somado com a atividade do cobalto que já é conhecido nas reações shift (MAIA et al., 2012). Mas, com o decorrer da reação verificou-se que este catalisador apresentou uma suave desativação, e, essa desativação pode ser devida à oxidação dos sítios metálicos do cobalto juntamente com a reação de Boudouard (Reação 16).

O catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3(\text{C})$ (Figura 26) apresentou menor seletividade para o H_2 , isto pode ser justificado pela baixa área do suporte, que não favoreceu uma boa dispersão do cobalto na sua superfície. Além disso, possivelmente o método de preparação do catalisador não formou centros ativos suficientes para a quimissorção e formação dos produtos.

Analisando os catalisadores mistos Co/La-Ce-Si, nos quais foram variados os teores de La e Ce (Figuras 27-29), observou-se que o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ foi o mais seletivo para o H_2 quando comparado com os outros catalisadores. Esse aumento da seletividade foi referente à formação da solução sólida $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta})$ confirmada pelo DRX, que induziu ao aumento de números de vacâncias de O_2 e devido ao aumento do teor de La^{3+} , que estabilizou melhor o Ce, favorecendo a oxidação de CO a CO_2 e contribuindo assim, para um aumento na produção de H_2 (KATTA et al., 2011).

Figura 24- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6 h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$.

Figura 25- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6 h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ (c).

Figura 26- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6 h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ (C).

Figura 27- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ (C).

Figura 28- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ (C).

Figura 29- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C).

Figura 30- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o suporte $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C).

E, após as 6h de reação, verificou-se a formação de efluentes líquidos para todos os catalisadores, entre eles, etanol não reagido e alguns subprodutos derivados do etanol como: aldeído e acetona, em maiores quantidades, e acetato de etila e ácido acético, em menores quantidades.

A formação acentuada de acetaldeído foi verificada sobre todos os catalisadores com céria. Essa formação pode ser atribuída ao par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, já que os oxigênios do suporte participam de reações de oxidação (MAIA, 2007). Foi verificada a presença de acetona em todos os catalisadores e a formação de acetona pode ocorrer por diversos caminhos, dentre eles, as reações de decomposição do etanol em acetona e formaldeído e a decomposição do ácido acético em acetona, CO_2 e H_2O (MAIA, 2007).

Com base na distribuição dos principais produtos gasosos formados: H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_2 e dos produtos líquidos majoritários acetaldeído e acetona, pode-se inferir que as reações predominantes foram: a decomposição do etanol (Reação 4), seguida pela reação de deslocamento gás-água (Reação 12) e a desidrogenação do etanol a acetaldeído (Reação 6). Todavia a temperatura utilizada não favoreceu a reforma do metano (Reação 5) e do acetaldeído produzido (Reação 8), o que acarreta em uma baixa seletividade para o H_2 quando comparado com a estequiometria da reação global (Reação 1).

Tabela 9- Seletividade média em mol dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores.

Catalisador	H₂	CH₄	CO	CO₂	C₂H₄
Co ₁₀ SiO ₂ *	1,26	0,10	0,10	0,28	0,11
Co ₁₀ CeO ₂ (C)	1,72	0,10	0,19	0,48	0,02
Co ₁₀ La ₂ O ₃ (C)	1,11	0,04	0,07	0,23	0,02
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (C)	1,45	0,05	0,13	0,40	0,03
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (C)	2,08	0,10	0,22	0,58	0,05
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	2,30	0,18	0,24	0,67	0,17
La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	0,26	0,01	0,01	0,04	0,06

Ensaio catalítico sobre os catalisadores preparados pelo método de impregnação do suporte seguido de impregnação da fase ativa.

Os resultados das reações de RVE estão apresentados nas Figuras 31-37 e na Tabela 10, são apresentados os valores médios de seletividade para cada produto gasoso formado. Observa-se que o comportamento catalítico dos catalisadores preparados pelo método co-precipitação do suporte seguido de impregnação da fase ativa, quando comparado com os catalisadores preparados por impregnação do suporte seguido de impregnação da fase ativa apresentaram uma grande semelhança no comportamento catalítico, apesar de algumas diferenças nas caracterizações do material. Porém, ao analisar a formação de coque (mmolh⁻¹) (Tabela 11), verifica-se que a presença do La₂O₃ contribuiu para minimizar a formação de carbono conforme discutido na literatura (PROFETI et al., 2011), pois, os catalisadores suportados apenas em La₂O₃ apresentaram uma maior contribuição para a minimização do carbono e o catalisador preparado através do método de impregnação do suporte obteve um melhor desempenho para minimizar o coque, pois este, apresentou a fase La₂O₃ sem impurezas de acordo com o DRX, ao contrário do catalisador preparado pelo co-precipitação do suporte que apresentou La₂O₃ e La(OH)₃. Ao analisar os catalisadores mistos de Co/Ce-La-Si, os quais foram variados os teores de Ce e La, constatou-se que os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação seguido da impregnação do suporte aumentaram a produção do coque com o aumento do teor de La³⁺. Esse aumento da formação do coque pode estar relacionado com a atividade do catalisador, que para este método

de preparação apresentou maior seletividade para o H_2 e ou devido à formação da solução sólida entre o cério e o lantânio, deixando o lantânio indisponível para reagir com o CO formado durante a RVE e formar a espécie $La_2O_2CO_3$ e minimizar a formação do coque. Essa reação será explicada juntamente com o DRX do coque nos itens 5.1.7, onde é possível verificar a formação da espécie desejada. Já os catalisadores impregnados apresentaram um comportamento diferente, pois à medida que aumentou o teor de La^{3+} diminuiu a formação de carbono. Essa diminuição pode estar ocorrendo devido o aumento do teor de lantânio disponível na superfície do catalisador, facilitando assim a reação com CO da RVE, e, conseqüentemente, diminuindo a formação do coque.

Figura 31- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $Co_{10}SiO_2^*$.

Figura 32- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{LaCeO}_2(\text{I})$.

Figura 33- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3(\text{I})$.

Figura 34- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ (I).

Figura 35- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ (I).

Figura 36- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (I).

Figura 37- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 6h para o suporte $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (I).

Tabela 10- Seletividade média em mol dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores.

Catalisador	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
Co ₁₀ SiO ₂ *	1,26	0,10	0,10	0,28	0,11
Co ₁₀ CeO ₂ (I)	1,81	0,09	0,16	0,50	0,02
Co ₁₀ La ₂ O ₃ (I)	1,47	0,04	0,11	0,34	0,09
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (I)	1,60	0,18	0,21	0,53	0,04
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (I)	1,71	0,09	0,15	0,50	0,02
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	2,20	0,11	0,24	0,57	0,05
La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	0,76	0,01	0,32	0,08	0,03

Tabela 11- Porcentagem de Coque depositado sobre os catalisadores na RVE.

Catalisador	C (mmolh ⁻¹)	Catalisador	C (mmolh ⁻¹)
Co ₁₀ SiO ₂ *	1,12	Co ₁₀ SiO ₂ *	1,12
Co ₁₀ CeO ₂ (C)	1,16	Co ₁₀ CeO ₂ (I)	1,11
Co ₁₀ La ₂ O ₃ (C)	0,52	Co ₁₀ La ₂ O ₃ (I)	0,22
Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (C)	0,54	Co ₁₀ La ₂ Ce ₄₈ Si ₅₀ (I)	1,22
Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (C)	0,71	Co ₁₀ La ₄ Ce ₄₆ Si ₅₀ (I)	0,96
Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	1,31	Co ₁₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	1,01
(C) Co-precipitado		(I) impregnado	

Reação de reforma a vapor de etanol com análise de DRX in Situ para os catalisadores Co₁₀SiO₂ e Co₁₀La₆Ce₄₄Si₅₀(I), durante 3 h de reação, 3:1-H₂O: C₂H₅OH*

Após analisar os ensaios catalíticos dos catalisadores Co₁₀SiO₂* e Co₁₀La₆Ce₄₄Si₅₀(C), nota-se uma grande formação de carbono. A fim de avaliar o carbono formado e verificar se houve a oxidação dos sítios de cobalto durante a RVE, esses catalisadores foram submetidos à reação de reforma a vapor do etanol com análise de DRX *in situ* durante 3 h de reação e razão molar 3:1 água-etanol. Primeiramente os catalisadores foram reduzidos com H₂, na mesma temperatura utilizada nos outros ensaios catalíticos (700°C) e constatou-se que todo o cobalto encontrava-se na fase metálica, e após a redução, iniciou-se a reação de reforma a vapor do etanol e os seus produtos foram analisados. Observou-se nos catalisadores (Figuras 38 e 39) durante as 3 h de reação, que o cobalto permaneceu

na fase metálica, e não foi possível identificar a formação do carbono. Isso sugere que nesse intervalo de tempo a reação não apresentou desativação e nem oxidação dos sítios metálicos do cobalto.

Figura 38- DRX in situ para reação de reforma a vapor do etanol durante 3h de reação (3:1H₂O/CH₂OH₅) do catalisador Co₁₀SiO₂*.

Figura 39- DRX in situ para reação de reforma a vapor do etanol durante 3h de reação (3:1H₂O/CH₂OH₅) do catalisador Co₁₀La₆Ce₄₄Si₅₀(I).

O efeito da temperatura sobre os catalisadores $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$

A Figura 40 apresenta a seletividade para o H_2 sobre os catalisadores mais promissores na RVE de cada método estudado, $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$, em função da variação da temperatura, na faixa de 400°C - 550°C , após 2h de reação em cada temperatura. Pode-se observar que a seletividade para o H_2 variou com a temperatura de reação. Segundo Santos 2006, catalisadores de cobalto apresentam boa seletividade para H_2 na faixa de temperatura de 400°C a 600°C . E, analisando os catalisadores $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$, observou-se que a sua seletividade para o hidrogênio aumentou linearmente com a temperatura até 500°C e na temperatura de 550°C ele não apresentou um aumento significativo da produção de H_2 . Isso indica que a temperatura escolhida de 500°C foi adequada para a RVE.

Figura 40- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$.

5.1.7 Difratometeria de Raios X após RVE

As Figuras 41 e 43 apresentam os difratogramas dos catalisadores após as reações de RVE e as Figuras 42 e 44 apresentam os difratogramas dos catalisadores de $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ preparados pelos métodos de impregnação e co-

precipitação, antes e depois da reação, com a finalidade de mostrar a formação da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que minimiza a formação do carbono.

Analisando os difratogramas dos catalisadores após a reação de RVE, foi observado a presença do pico em $2\theta \sim 26^\circ$ referentes ao depósito da espécie de carbono grafite. (KOO et al., 2008; THERDTHIANWONG et al., 2008) e no catalisador suportado em La_2O_3 preparados pelos dois métodos (C) e (I) (Figuras 42 e 44), foram observados os picos referentes a espécie oxicarbonato de lantânio nos catalisadores após a reação de RVE, mostrando que estes catalisadores foram mais resistentes a deposição de coque. A baixa formação de coque sobre esses catalisadores é confirmada na Tabela 12 (porcentagem de coque formado durante a RVE). Uma possível explicação sobre a minimização do coque segundo Profeti et al., 2011 é através da reação de La_2O_3 com o CO_2 presente no meio reacional, formando $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que pode reagir com o carbono superficial depositado durante a reação de RVE e assim prevenir a desativação do catalisador. Observando os catalisadores suportados em La-Ce-Si, preparados por ambos os métodos, não foi verificada a formação da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nos catalisadores, e as prováveis explicações para a não formação da espécie que minimiza a formação do carbono para os catalisadores pode ser devido à formação da solução sólida, confirmada pelo DRX dos catalisadores antes da reação. Supostamente, o La_2O_3 está presente na rede do cério, ficando indisponível para reagir com o CO_2 do meio reacional e formar a espécie reativa, o que poderia minimizar a formação o coque. Outra explicação pode ser devido ao baixo teor de La_2O_3 presente nos suportes ou seja, poucos sítios de La_2O_3 que poderiam reagir com o CO_2 do meio reacional e minimizar o coque.

Figura 41- Difrátogramas dos catalisadores co-precipitados após RVE: a) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ b) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ d) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$.

Figura 42- Difrátogramas do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ co-precipitado: a) antes da RVE e b) após RVE.

Figura 43- Difrátogramas dos catalisadores Impregnados após RVE: a) $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ b) $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2$ c) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ d) $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{Ce}_{48}\text{Si}_{50}$ e) $\text{Co}_{10}\text{La}_4\text{Ce}_{46}\text{Si}_{50}$ f) $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$.

Figura 44- Difrátograma do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3$ Impregnado: a) antes da RVE e b) após RVE.

5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 45-47 apresentam as imagens obtidas por MEV dos catalisadores $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$, $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$ e $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$, antes e após a RVE durante 6 h de reação. Nota-se uma mudança na morfologia dos catalisadores com a adição dos aditivos (Ce e La) sobre a sílica. Comparando os catalisadores $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ preparados pelo método de impregnação e co-precipitação, verificou-se menor tamanho médio de aglomerados para o catalisador co-precipitado e maior aglomeração para o catalisador impregnado. Analisando as imagens dos catalisadores após a reação de 6h, comprovou-se a formação de filamentos de carbono. Sabe-se que o tipo de carbono formado é influenciado pelo tamanho de partícula. O tipo de depósito carbonáceo formado pode influenciar no desempenho da reação de reforma a vapor de etanol. Filamentos fibrosos de carbono permitem a exposição do cobalto metálico por um maior período de tempo, fazendo com que o catalisador se mantenha ativo no decorrer da reação, o que justifica seu bom desempenho e a não desativação, mesmo com a presença do coque. Provavelmente por esta razão, a quantidade de carbono depositado (Tabela 11) não teve grande influência na desativação do catalisador (WANG et al.,2008). Já os demais depósitos carbonáceos não filamentosos encapsulam o cobalto, obstruindo a fase metálica catalítica e decrescendo a conversão com o tempo.

Figura 45- M.E.V. do catalisador $\text{Co}_{10}\text{SiO}_2^*$ a) antes da reação de reforma a vapor do etanol b) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500°C por 6 h.

Figura 46- M.E.V. do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ a) antes da reação de reforma a vapor do etanol b) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500°C por 6 h.

Figura 47- M.E.V. do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$ a) antes da reação de reforma a vapor do etanol b) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500°C por 6 h.

5.2 Segunda parte

Estudo do efeito do teor da fase ativa (20% em massa de Co) referente aos melhores catalisadores obtidos na primeira etapa através de cada método de preparação.

5.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A Tabela 12 apresenta a média percentual dos metais presente nos catalisadores. Observou-se que os valores nominais e experimentais referentes a todos os elementos foram próximos e apresentaram desvios padrões menores que 1. Esse baixo valor de desvio padrão sugere que os catalisadores apresentam uma tendência a serem homogêneos. E essas diferenças entre o valor nominal e experimental podem ser decorrentes da manipulação dos reagentes, e, no caso dos catalisadores co-precipitados, da etapa de lavagem.

Tabela 12- Média percentual dos metais presente nos catalisadores.

Amostra	Porcentagem média em massa dos elementos (%)					
	Co		La		Ce	
	Nom	Exp	Nom	Exp	Nom	Exp
Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	20	22±0,2	6	5±0,3	44	43±0,1
Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	20	23±0,9	6	5±0,4	44	41±0,2

5.2.2 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

A Tabela 13 apresenta a área de superfície dos suportes e dos seus respectivos catalisadores preparados pelos métodos de co-precipitação (C) e impregnação (I). Analisando os dois métodos de preparação dos materiais, verificou-se que o aumento do teor de cobalto provocou uma diminuição na área específica. Essa diminuição da área de superfície dos catalisadores após aumentar o teor de cobalto, possivelmente, pode ser devido ao recobrimento da superfície do suporte pelas partículas de óxido de cobalto, depositando-se nos poros da matriz, resultando no aumento dos tamanhos dos poros e provocando a diminuição da área de superfície do material. Comparando-se os dois métodos de preparação verificou-se que o catalisador co-precipitado apresentou área de superfície significativamente maior do que o preparado pelo método da impregnação. Um dos motivos pelo qual houve esta diferença nas áreas é devido a principal etapa responsável pela formação dos poros nos sólidos ser a calcinação, nesta etapa ocorrem reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com liberação de gases que irão conferir porosidade ao catalisador. Portanto, na preparação do catalisador pelo método da co-precipitação tem-se a decomposição

de NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ somados com os aditivos $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ mais a decomposição do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, conferindo assim mais poros ao sólido do que o catalisador que foi preparado pelo método da impregnação que conta apenas com a decomposição referente ao nitrato do aditivo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ e ou $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e com a decomposição do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Tabela 13- Área específica dos suportes co-precipitados e impregnados e seus catalisadores.

Amostras	S(m ² /g)
$\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$	140
$\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$	63
$\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$	115
$\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$	57

5.2.3 Difractometria de Raios X (método do pó)

Os resultados dos ensaios de difração de raios X dos catalisadores $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (I) e $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C) estão apresentados na Figura 48. De acordo com a literatura, os picos de difração em $31,34^\circ$, $36,97^\circ$, $45,00^\circ$, $59,34^\circ$ e $65,75^\circ$ podem ser atribuídos ao Co_3O_4 de estrutura espinélica (JCPDS 74-2120). Os picos em $2\theta = 28,80^\circ$; $33,87^\circ$; $47,03^\circ$; $55,89^\circ$, caracterizam o CeO_2 de estrutura fluorita cúbica de face centrada (JCPDS 81-0792). Como esperado, um aumento no teor de cobalto provocou um aumento na intensidade do pico principal de difração ($2\theta = 36,97^\circ$) sugerindo uma melhor formação dos cristalito. A ausência dos picos de difração do La_2O_3 sugere que o cério está sendo estabilizado pelo lantânio (causando picos com menor intensidade). Na Tabela 14, também estão apresentados os tamanhos médios dos cristalitos, determinados experimentalmente utilizando a equação de Scherrer. Pode-se observar que o aumento do teor de metais nos catalisadores conduziu a um aumento nos cristalitos, evidenciando novamente a melhor formação do cristal para os catalisadores com maior teor de fase ativa. Comparando os dois métodos de preparação dos catalisadores, verificou-se que os catalisadores apresentaram uma semelhança no perfil do DRX.

Figura 48- DRX dos catalisadores: a) $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e b) $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$.

Tabela 14- Diâmetro médio dos cristalitos de cobalto antes da redução.

Diâmetro médio dos cristalitos		
Amostra	$d \text{ Co}_3\text{O}_4$ (nm)	2θ
$\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$	23	31,32
$\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$	22	31,32

5.2.4 Redução à temperatura programada (RTP)

A Figura 49 apresenta os perfis de RTP para os catalisadores $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$. Observou-se dois picos de redução em torno de 400°C e 460°C , e esses picos correspondem à redução da fase Co_3O_4 para CoO e depois para Co^0 . É importante salientar que os picos de redução do cobalto nessa faixa de temperatura podem estar relacionado à redução das espécies de cobalto e à redução superficial do CeO_2 presente no suporte, que também apresentou picos de redução nesta faixa de temperatura, sendo possível a sobreposição dos picos de cobalto e cério. Comparando os dois métodos de preparação dos catalisadores, verificou-se que o catalisador preparado pelo método de impregnação (I) apresentou menor temperatura de redução. Essa diminuição da temperatura de redução, pode ser devido aos metais Co e Ce encontrarem-se em

maior proporção na superfície do catalisador, sendo assim, mais fácil de serem reduzidos.

Figura 49- Perfil de redução para os catalisadores: a) $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$ e b) $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$.

5.2.5 Ensaios catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos durante 3h de reação sobre os catalisadores $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$ são apresentados nas Figuras 50 e 51, e os resultados da conversão do etanol estão apresentados na Tabela 15.

Foi possível notar que o maior recobrimento metálico da superfície dos suportes $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$ provocou um aumento da conversão catalítica (Tabela 15) e de seletividade de H_2 (RUDYE et al., 2005). Sendo o suporte responsável por uma contribuição da conversão catalítica. Essa conversão catalítica do suporte foi possível devido à habilidade do CeO_2 para oxidar CO e hidrocarbonetos (MAIA et al., 2012). Além disso, a incorporação do La^{3+} na rede do cério levou a formação de solução sólida, $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, gerando vacância de O_2 que favoreceu a reação de oxidação de CO a CO_2 (reação deslocamento gás- água) (KATTA et al., 2011). Desta forma, aproveita-se o CO produzido durante a reforma para a produção de uma quantidade adicional de H_2 .

Tabela 15- Conversão do etanol para os catalisadores.

Catalisador	Conversão (%)
Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (C)	99,4
Co ₂₀ La ₆ Ce ₄₄ Si ₅₀ (I)	98,3

Os catalisadores apresentaram uma baixa formação de CO, sendo maior a formação de CO₂. E pode-se dizer que a reação de deslocamento gás-água foi favorecida no sentido direto da reação (Reação 12) nos catalisadores, já que esta reação é termodinamicamente favorecida a esta temperatura.

Observa-se que o aumento do teor de cobalto aumentou a seletividade para H₂ e aumentou a razão CO₂/CO = 3 para ambos os catalisadores. Esse aumento da produção de CO₂ é devido a atividade do cobalto para catalisar a reação de deslocamento gás-água, somado as propriedades redox do CeO₂ (MAIA, 2007).

A temperatura utilizada não favoreceu a reforma do metano e do acetaldeído produzido, o que acarreta em uma baixa seletividade para o H₂ quando comparado com a reação ideal (Reação 1), onde para cada mol de etanol alimentado se produz 6 mols de H₂.

E após 3h de reação, verificou-se a formação de produtos líquidos em todos os catalisadores, entre eles etanol não reagido e alguns subprodutos derivados do etanol como: aldeído e acetona, em maiores quantidades, e acetato de etila e ácido acético, em menores quantidades.

A formação acentuada de acetaldeído foi verificada sobre todos os catalisadores, essa formação pode ser atribuída ao par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, já que os oxigênios do suporte participam de reações de oxidação (MAIA, 2007).

Comparando os dois métodos de preparo dos catalisadores, verificou-se que o catalisador impregnado apresentou maior seletividade média para o H₂ e maior conversão do etanol. Essa pequena diferença pode ser devido à disposição dos metais Co, Ce e La, que supostamente encontram homogeneamente depositados sobre a sílica no catalisador impregnado, ou seja, com todos os sítios ativos presentes na superfície, local desejado para reações catalíticas. Já no método de co-precipitação o Ce, La e Si encontram-se co-precipitados juntos e apenas o cobalto encontra-se na superfície.

Figura 50- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 3h para o catalisador $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C).

Figura 51- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 3h para o catalisador $\text{Co}_{20}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}$ (C).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

A análise de EDX indicou que os teores experimentais dos metais estão próximos aos nominais para a maioria dos catalisadores, indicando que os métodos de preparação dos catalisadores foram efetivos.

Ao analisar os DRX dos catalisadores preparados pelos métodos de co-precipitação e impregnação, constatou-se a presença das estruturas de Co_3O_4 , CeO_2 , $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 . Para os catalisadores com suportes mistos preparados pelo método de co-precipitação e impregnação dos suportes seguido de impregnação da fase ativa, verificou-se a formação da estrutura Co_3O_4 , a variação do parâmetro de rede “a” e o deslocamento do pico principal do óxido de cério e, consequentemente formação da solução sólida $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$.

Através da análise de RTP foi observada a redução da fase Co_3O_4 e das fases referentes aos suportes para ambos os métodos de preparação, exceto para o suporte SiO_2^* , que não sofre redução no intervalo de temperatura estudado.

Os ensaios catalíticos mostraram a maior seletividade para H_2 nos catalisadores $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$ e $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{I})$, e que a temperatura da reação e o teor da fase ativa influenciam na reação catalítica. Outros catalisadores promissores foram o $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2(\text{C})$ e o $\text{Co}_{10}\text{CeO}_2(\text{I})$ que apresentaram altas razões CO_2/CO , devido a atividade do cobalto para a reação Shift e a do CeO_2 para a reação de oxidação, porém, esses apresentaram grande formação de coque.

Ao analisar os catalisadores após a reação de RVE por DRX, observou-se que a espécie desejada $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que minimiza a formação do carbono, só foi formada nos catalisadores suportados em La_2O_3 puro, para ambos os métodos de preparação dos catalisadores, e que o carbono formado foi o filamentosos. Avaliando todos os catalisadores frente à RVE verificou-se que o catalisador mais promissor foi o $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$.

Portanto, para otimização do processo e uma maior produção de H_2 , é preciso fazer um estudo detalhado, avaliando o desempenho do catalisador $\text{Co}_{10}\text{La}_6\text{Ce}_{44}\text{Si}_{50}(\text{C})$, quando submetido a diferentes temperaturas de reação por um maior período de tempo, e aumentar o teor de La^{3+} na rede do CeO_2 , a fim de,

aumentar os sítios de La_2O_3 presentes no catalisador para reagir com o CO presente na RVE formando a estrutura $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e minimizar a formação do coque.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, L.M. **Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃**. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- BELLIÈRE, V.; JOORST, G.; STEPHAN, O.; De GROOT, F.M.F.; WECKHUYSEN, B.M. Phase segregation in cerium-lanthanum solid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p. 9984-9990, 2006.
- BAYRAM, B.; SOYKAL, I. I.; DEAK, D.V.; MILLER, J. T.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 77-89, 2011.
- BUENO-LÓPEZ, A.; KRISHNA, K.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La⁺³ doped CeO₂. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 237-248, 2005.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.
- CAI, W.; LA PISCINA, P. R.; HOMES, N. Hydrogen production from the steam reforming of bio-butanol over novel supported Co-based bimetallic catalysts. **Bioresource Technology**, v.107, p. 482-486, 2012.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 57.
- CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. p. 22.
- CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A.; FRENI, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 123, n.1, p. 10-16, 2003.
- CIOLO, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: USP, 1981. p. 377.
- CHEN, L. F.; GUO, P. J.; QIAO, M. H.; YAN, S. R.; LI, H. X.; SHEN, W.; XU, H. L.; FAN, K. N. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 172-180, 2008.
- CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 60-69, 2007.
- DEMIRBAS, A. Modernization of biomass energy conversion facilities. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy**, v. 2, p.227-235, 2007.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDAKIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, n. 1-4, p. 145-155, 2002.

FERREIRA, F. F.; GRANADO, E.; GRANADO JR, W.; KYCIA, S. W.; BRUNO, D.; DROPPA JR, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 2006.

FLEYS, M.; SIMON, Y.; SWIERCZYNSKI, D.; KIENNEMANN, A.; MARQUAIRE, P. M. Investigation of the reaction of PARTIAL Oxidation of methane over Ni/La₂O₃ catalyst. **Energy and Fuels**, v. 20, p. 2321-2329, 2006.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989. p.352.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 1, p. 31-45, 2000.

GOLDSTEIN, J. I. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum, 1992. p. 820.

HAGA, F.; NAKAJIMO, T.; YAMASHITA, K.; MISHINA, S. Catalytic properties of supported transition metal catalysts for conversion of ethanol in the presence of water steam. **The Chemical Society of Japan**, v. 48, p. 33-36, 1997.

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.

HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley, 1979. p. 40-47.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; NAVARRO, R. M.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1275-1278, 2009.

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

KATTA, L.; THRIMURTHULU, G.; REDDY, B.M.; MUHLER, M.; GRUNERT, W. Structural characteristics and catalytic performance of alumina-supported nanosized ceria-lanthana solid solutions. **Catalysis Science e Technology**, v. 1, p. 1644-1652, 2011.

KIRUMAKKI, S. R.; SHPEIZER, B. G.; SAGAR, G. V.; CHARY, K. V. R.; CLEARFIELD, A. Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure-activity correlation. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 319-331, 2006.

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

LUCREDIO, A. F.; BELLINDO, J. D. A.; ZAWADZKI, A.; ASSAF, E. M. Co Catalysts supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃ applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method. **Fuel**, v. 90, p. 1424- 1430, 2011.

MAIA, Thaisa Aparecida. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol**. 2007. 174f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MARZANO, I.M. **Estudo de soluções sólidas de sais iônicos duplos de metais bivalentes através da espectroscopia de vida média do pósitron e da espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler**. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAIA, T.A.; ASSAF, J.; ASSAF, E. M. Steam reforming of ethanol for hydrogen production on Co/CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by polymerization method. **Materials Chemistry and Physics**, v.132, p. 1029-1034, 2012.

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

O'SHEA, V.A. De LA PENA.; HOMES, N.; PEREIRA, E. B.; NAFRIA, R.; LA PISCINA, P.R. X-ray Diffraction study of Co₃O₄ activation under ethanol steam reforming. **Catalysis Today**, v.126, p. 148-152, 2007.

PARIENTE, S.; TANCHOUX N.; FAJULA, F.; CENTI, G.; PERATHONER, S. bioethanol: production and pathways for upgrading and valorization. In: CENTI, G.; VAN SANTEN, R. A. **Catalysis for renewables**: from feedstock to Energy Production. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. p. 58.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M., Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28. p. 544, 2005.

RANGA RAO, G.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; MONTER, R.; GRAZIANI, M. NO decomposition over partially reduced metallized CeO₂-ZrO₂ solid solutions. **Catalysis Letter**, v. 24, p.107-112, 1994.

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

RAMOS, I. A. C.; MONTINI, T.; LORENZUT, B.; TROIANI, H.; GENNARI, F. C.; GRAZIANI, M.; FORNASIERO, P. Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/ CeO₂ / YSZ (M= Ru, Pd, Ag) nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 180, p. 96-104, 2012.

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

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10-11, p. 1462-1471, 2007.

SANTOS, Rudye K. da Silva. **Caracterização e aplicação de catalisadores de cobalto suportados em γ - Al₂O₃ e SiO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol**. 2006. 174f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVEIRA, J. L.; BRAGA, L. B.; SOUZA, A. C. C.; ANTUNES, J. S.; ZANZI, R. The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2525–2534, 2009.

SONG, H.; MIRKELAMOGLU, B.; OZKAN, U.S. Effect of Cobalt precursor on the performance of ceria supported cobalt catalysis for ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 58-64, 2010.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997.

URASAKI, K.; TOKUNAGA, K.; SEKINE, Y.; MATSUKATA, M.; KIKUCHI, E. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 600-604, 2008.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 39-49, 2006.

VIZCAÍNO, A .J.; LINDO, M.; CARRERO, A.; CALLES, J. A, Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1985-1992, 2012.

XUAN, J.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; NI, M. A. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p. 1301–1313, 2009.

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

ZHANG, B.; LI, DAO.; WANG, X. Catalytic performance of La-Ce-O mixed oxide for combustion of methane. **Catalysis Today**, v. 158, p. 348-353, 2010.

ZONETTI, Priscila da Costa. **Influência das condições de preparação sobre o desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ para a hidrodesscoloração do pentaclorofenol**. 2007. 186f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

WACHS, I. E.; FITZPATRICK, L. E. **Characterization of catalytic materials**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 202.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1985, p. 214.

WEAST, R. C.; ASTLE, M. J. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 63rd ed. Boca Raton: CRC, 1983. p. 274.

WHANG, H.; LIU, Y.; WANG, L. N. Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v.145, p. 25-31, 2008.

Y, S. S.; DAIMON, H.; HA, S. Y. Co/CeO₂-ZrO₂ Catalysts prepared by impregnation and coprecipitation for ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: general**, v. 366, p. 252- 261, 2009.