UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Tese de Doutorado

**Estudo de catalisadores de Ni/ZnO promovidos com CeO₂
aplicados em reações de reforma a vapor do etanol e acetona.**

Aluna: *Kariny Ferreira Monteiro Elias*

Orientadora: *Profa. Dra. Elisabete M. Assaf*

São Carlos/ 2016

Sempre aos meus pais Benhail e Cidinha

Agradecimentos

A Deus!

Ao meu amado pai Benhail, que perdi durante o doutorado, mas que estará comigo por todo o sempre, pelo exemplo de árduo estudo e disciplina quando preciso. À minha amada mãe Cidinha por ser meu porto seguro e me incentivar imensamente nestes anos de estudo e por todo seu amor. Aos meus irmãos, Michelly e Breno, por toda torcida, força e cumplicidade.

À professora Dra. Elisabete M. Assaf pela orientação no desenvolvimento deste trabalho e, por esses 6 anos de convívio, crescimento, aprendizado e muito trabalho.

Aos professores de Barcelona Narcis Homs e Pilar Ramirez pela oportunidade e pela grande contribuição na tese.

Aos amigos do laboratório Fran, Vívian, Gui, Gabi, Débora, Ana, Alessandra e Cordeiro pela amizade, apoio nas horas necessárias e ajuda na discussão dos resultados. Em especial aos grandes amigos, Thaisa e Yvan, que conheci no laboratório e que levarei comigo por toda vida, por todo apoio e amizade. Ao pessoal do laboratório de materiais catalíticos da Universidade de Barcelona.

Aos demais queridos amigos que conheci no IQSC.

À amiga/irmã Késsia (e meus lindos sobrinhos Kailan e Laila)

Às minhas amadas e eternas amigas de Campo Belo, Yara, Daisy, Iara, Kiki, Thaísa e Clarisse, que mesmo longe, torcem muito por mim desde pequeninhas.

Aos técnicos da CAQI e os demais funcionários do IQSC pela grande ajuda e paciência.

RESUMO

A produção de energia é um dos grandes desafios deste século, principalmente com a necessidade de desenvolvimento de processos que utilizem preferencialmente fontes renováveis. Nesse contexto, é claro o interesse por pesquisas baseada no hidrogênio. Porém, os ganhos ambientais efetivos estão associados também à matéria-prima usada no processo de geração do hidrogênio, sendo assim mais significativo quando do uso de fontes renováveis. No presente trabalho foi estudado o efeito da adição de diferentes teores de CeO_2 em catalisadores de NiZnO , preparados pelo método de co-precipitação. Os catalisadores foram estudados frente à reação de reforma a vapor do etanol (RVE) para produção de H_2 , e no decorrer do trabalho foi pertinente incluir o estudo da reforma a vapor da acetona (RVA), como complemento dos estudos da RVE. Além disso, esta é uma molécula modelo para reforma a vapor do bio-óleo. Em todos os sistemas catalíticos sintetizados houve a formação da liga NiZn_3 , o que aparenta proporcionar um efeito sinérgico entre esses elementos. Observou-se um efeito altamente promotor do CeO_2 com relação à diminuição do coque formado, devido a uma menor formação da acetona, durante as etapas de reforma do etanol, o que consequentemente interferiu na produção de H_2 . O catalisador contendo 20% de CeO_2 denominado NiZn20Ce apresentou um desempenho altamente promissor, pois de acordo com as análises de DRIFT, a presença do CeO_2 levou à formação de espécies de formiato, o que consequentemente resultou em uma menor formação de coque e maior produção de H_2 . Foi comprovado também que a natureza dos depósitos carbonáceos depende tanto do substrato utilizado quanto das etapas precursoras iniciais que levarão à formação desse coque, sendo o ponto chave para um melhor desempenho do catalisador.

ABSTRACT

Energy production is one of the great challenges of this century, especially with the need to develop processes that use preferentially renewable sources. In this context, it's evident the interest in research based on hydrogen. However, the environmental benefits are also associated with the raw material used on the hydrogen generation process, being more significant when used renewable sources. In the present work, it was studied the effect of CeO_2 addition in NiZnO catalysts, prepared by coprecipitation method. The catalysts were studied front of the ethanol steam reforming reaction (ESR) to produce H_2 , and in the course of this study was relevant include study of acetone steam reforming (ASR), as a complement of ESR studies. Moreover, acetone is a molecule model for steam reforming of bio-oil. In the catalyst systems there has been the NiZn_3 alloy formation, which provides a synergistic effect between these elements. It was observed a high CeO_2 promoter effect regarding reduction of the formed coke, due to lower formation of acetone in the ethanol reforming steps, and consequently interfere in the H_2 production. The catalyst denominated $\text{NiZn}_{20}\text{Ce}$ showed a high performance, according to DRIFT analyzes, the presence of the CeO_2 led to the formation of species formate, which in turn interfere through a lower coke formation and higher H_2 production. It was also established that the nature of the carbonaceous deposits depends as the substrate used as the precursors initial steps that led the formation of this coke, and it is the key to a better performance of the catalyst.

Lista de Figuras

Figura 1 - Evolução mundial 1971-2012 do fornecimento total de energia primária por combustível (Mt) (International Energy Agency - Energy Publications, 2014)	2
Figura 2 - Principais reações envolvidas na reforma a vapor do etanol	7
Figura 3 - Número de publicações por ano sobre reforma de etanol (SCOPUS 2015).	8
Figura 4 - MEV (2000 X) do catalisador NiZnO e mapeamento do O, Ni e Zn	33
Figura 5 - MEV (2000 X) do catalisador NiZn10Ce e mapeamento do O,Ce, Ni e Zn	33
Figura 6 - MEV do catalisador NiZn20Ce e mapeamento do O,Ce, Ni e Zn	34
Figura 7 - MEV(2000 X) do catalisador NiZn30Ce e mapeamento do O,Ce, Ni e Zn	34
Figura 8 - Derivadas da TG dos precursores dos catalisadores sob fluxo de ar	37
Figura 9 - Espectros de Raman dos catalisadores	38
Figura 10 - Perfis de RTP dos suportes	41
Figura 11- Perfis de RTP dos catalisadores (a) de 100°C a 1000°C (b) zoom dado na região de 100°C a 350°C	41
Figura 12- Difrátogramas dos suportes puros antes e após redução (a) ZnO, (b) CeO ₂	43
Figura 13 - Difrátogramas do catalisador NiZnO antes e durante a redução (Z) = ZnO, (NiO) = NiO, (Ni°) = Ni°, (NZ) = liga NixZny.	44
Figura 14 - Difrátogramas do suporte CeO ₂ e do catalisador NiZn10Ce antes e durante a redução (C) = CeO ₂ , (Z) = ZnO, (NiO) = NiO, (Ni) = Ni°, (NZ) = liga NixZny.	47
Figura 15 - Difrátogramas do suporte CeO ₂ e do catalisador NiZn20Ce antes e durante a redução. (C) = CeO ₂ , (Z) = ZnO, (NiO) = NiO, (Ni) = Ni°, (NZ) = liga NixZny	48
Figura 16 - Difrátogramas do suporte CeO ₂ e do catalisador NiZn30Ce antes e durante a redução (C) = CeO ₂ , (Z) = ZnO, (NiO) = NiO, (Ni) = Ni°, (NZ) = liga NixZny.	49
Figura 17- Espectros de XPS do Ni2p e do Ce3d	51
Figura 18- Espectros de XPS do Zn3p3/2 e do O1s	52

Figura 19 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/ etanol sob o catalisador 10NiZnO (a) região de 1800-1100 cm^{-1} (b) região de 3800 - 2000 cm^{-1}	54
Figura 20 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante 30 minutos iniciais da RVE sob o catalisador NiZnO	57
Figura 21 - Etapas envolvidas no processo de reforma do etanol (Fabio Noronha)..	57
Figura 22 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/ etanol sob o catalisador NiZn20Ce (a) região de 1800-1100 cm^{-1} (b) região de 3800- 2000 cm^{-1}	60
Figura 23 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante 30 minutos iniciais da RVE sob o catalisador NiZn20Ce	61
Figura 24 – mol produzido de H_2 / mol convertido de etanol	64
Figura 25 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/acetona sob o catalisador NiZnO	67
Figura 26 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante TPD do catalisador NiZnO	67
Figura 27 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/acetona sob o catalisador NiZn20Ce	68
Figura 28 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante TPD do catalisador NiZnO	68
Figura 29 - Etapas envolvidas no processo de reforma da acetona.....	69
Figura 30- Raman dos catalisadores pós reações de reforma (a) etanol (b) acetona	72
Figura 31- Difrátogramas dos catalisadores pós reações (a) reforma do etanol (b) reforma da acetona. G= Carbono grafite, C=CeO ₂ , Z= ZnO, NiO=NiO, Ni°=Ni°	73
Figura 32 - Perfis de TPO dos catalisadores pós reforma a vapor do etanol (a) NiZnO (b) NiZn20Ce	76
Figura 33 - MEV dos catalisadores pós reforma do etanol (a) NiZnO (b) NiZn20Ce.	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Média percentual dos elementos Ni, Ce e Zn determinados por EDX	31
Tabela 2- Média percentual dos elementos Ni, Ce, Zn e Na determinados por ICP .	31
Tabela 3 - Capacidade de estocagem de oxigênio e Área Superficial	36
Tabela 4 - Consumo de H ₂ e grau de redução dos catalisadores	42
Tabela 5- Tamanho médio dos cristalitos (nm)	49
Tabela 6- Energia de ligação dos catalisadores (eV)	52
Tabela 7- razões atômicas da superfície (XPS) e do bulk(ICP)	52
Tabela 8 - Seletividade média, conversão e formação de carbono após RVE.....	63
Tabela 9 - conversão, seletividades médias e formação de coque para RVA	70
Tabela 10- Índice de grafitação dos compostos carbonáceos.....	71

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Reforma a vapor	4
2.1.1 Reforma a vapor do etanol	5
2.1.2 Reforma a vapor da acetona	8
2.2 Catalisadores para reforma	9
2.3 Ligas metálicas	14
3 OBJETIVOS	17
4 METODOLOGIA	18
4.1 Preparação dos catalisadores pelo método da co-precipitação	18
4.2 Caracterização dos catalisadores	18
4.2.1 Energia dispersiva de raios X (EDX)	19
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	19
4.2.3 Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP)	20
4.2.4 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)	20
4.2.5 Análise termogravimétrica (ATG-DTG)	21
4.2.6 Redução a temperatura programada (RTP)	22
4.2.7 Difração de raios X pelo método do pó <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> (DRX)	22
4.2.8 Espectroscopia Raman	24
4.2.9. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	24
4.2.10 Capacidade de estocagem de oxigênio (OSC)	26
4.2.11 Oxidação a temperatura programada (TPO)	26
4.2.12 Espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS)	27
4.3 Ensaio catalítico em micro-reator de leito fixo	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP)	30
5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
5.3 Área Superficial (BET) e capacidade de estocagem de oxigênio (OSC)	35
5.4 Análise termogravimétrica (ATG-DTG) dos precursores	36
5.5 Espectroscopia RAMAN	37
5.6 Redução a temperatura programada (RTP)	39
5.7 Difração de raios X (DRX)	42

5.8	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	50
5.9	Análises por DRIFTS com etanol.....	53
5.10	Reforma a vapor do etanol (RVE).....	62
5.11	Estudos de DRIFTS com acetona.....	64
5.12	Reforma a vapor da acetona	69
5.13	Análises dos compostos carbonáceos	70
6	Conclusões	78
7	Referências Bibliográficas	80

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma grande discussão sobre a matriz energética mundial, pois a matriz clássica (gás, carvão e petróleo), além de não ser renovável gera problemas econômicos, sociais, políticos, além de ser uma das principais causadoras de emissões de gases do efeito estufa. Sabe-se que o sistema energético mundial é fortemente dependente dos combustíveis fósseis, situação que definitivamente não pode perdurar, devido a todos os efeitos negativos que resultam de seu uso.

Prevê-se que o crescimento da produção de petróleo e gás não irá coincidir com a taxa projetada da sua demanda, uma vez que o nível de demanda por petróleo vai aumentar de 85 Mb.dia⁻¹ em 2008 para 105 Mb.dia⁻¹ em 2030, enquanto o número de veículos vai aumentar de 1 bilhão em 2008 para 2 bilhões em 2050 (BAEYENS et al., 2015).

Como pode ser visto na Figura 1, a produção de energia primária mundial vem sendo suportada quase na sua totalidade por três fontes de origem fóssil: carvão, petróleo e gás natural.

Figura 1 - Evolução mundial 1971-2012 do fornecimento total de energia primária por combustível (ENERGY AGENCY, 2014)

Dessa forma, a instabilidade do preço do petróleo, preocupações sobre segurança energética, aquecimento global e a dependência mundial pelos combustíveis fósseis propiciam o desenvolvimento de tecnologias baseadas em energias renováveis. Estes estudos visam a complementação da matriz energética atual de forma significativa. Nesse contexto, é claro o interesse e o esforço de vários países na utilização de biocombustíveis. Estudos prospectivos indicam que esses combustíveis alternativos cumprirão seu papel nas próximas décadas (LÓPEZ CASCALES et al., 2015); (DE BARROS; SZKLO, 2015).

A atual produção destes biocombustíveis (bio-óleo, bioetanol e biodiesel) provêm de várias culturas e locais. Também seria vantajoso propor a utilização destes derivados de biomassa para a produção de hidrogênio, por meio de processos de reforma, permitindo assim a estruturação de uma economia futura baseada em combustíveis renováveis (RAMÍREZ DE LA PISCINA; HOMS, 2008).

Uma das motivações para o estabelecimento de uma economia de hidrogênio é o baixíssimo nível de emissões de CO₂ associado à sua utilização. Além de haver ganhos ambientais efetivos associados à matéria-prima usada no processo de geração do hidrogênio, quando esta provem de fontes renováveis. Os principais processos para produção de hidrogênio incluem as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois. Entre os hidrocarbonetos, encontram-se a nafta, (subproduto do refino do petróleo) e o metano (principal componente do gás natural e responsável pela maior parte do hidrogênio produzido atualmente), e entre os álcoois, estão o metanol, o etanol e, recentemente, o glicerol, sendo estes dois últimos provenientes de fontes renováveis (RAMIREZ DE LA PISCINA; HOMS, 2008).

O hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido – 120,7 kJ/g – cerca de três vezes mais calor por grama que o petróleo (ELIAS, 2011). Este gás pode ser aplicado nas células eletroquímicas, na qual acontece a eletrólise invertida, ou seja, reação de hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando corrente elétrica. As células a combustível possuem alta eficiência e ausência de poluentes quando se utiliza o H₂ puro como combustível (ELIAS, 2011). A energia elétrica gerada por uma célula a combustível pode ser aplicada em fontes móveis, como veículos automotivos, e em fontes estacionárias, como indústrias e residências, devido a sua eficiência e flexibilidade energética (RAMIREZ DE LA PISCINA; HOMS, 2008).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor tem sido aplicada a vários hidrocarbonetos, especialmente ao CH₄. É a tecnologia mais madura e bem estabelecida para a produção de H₂. A reforma a vapor é uma reação fortemente endotérmica, necessitando de fornecimento de calor.

A reforma a vapor de compostos oxigenados ocorre de acordo com a fórmula genérica da reação 1. A reação de deslocamento gás-água (reação 2) ocorre simultaneamente, fazendo parte do processo. A soma das duas equações gera a reação 3.

De acordo com a reação 3, o rendimento máximo de H₂ que pode ser obtido pela reforma de compostos oxigenados (correspondendo a conversão total a CO₂) é igual a $2+(m/2n)-(k/n)$ moles por mol de carbono na alimentação. Na realidade, esse valor é sempre menor, pois as duas reações, tanto da reforma, quanto a de deslocamento de água são reversíveis. Em alguns casos, alguns subprodutos são formados em quantidades consideráveis de acordo com a natureza do catalisador e das condições de reação usada (BARANDAS, 2009).

Na prática, um dos principais problemas encontrados nos processos de reforma é a formação de coque, que envolve as reações 4-6, e que provoca a desativação do catalisador (RAMIREZ DE LA PISCINA; HOMES, 2008).

2.1.1 Reforma a vapor do etanol

O Brasil e os Estados Unidos são responsáveis por cerca de 80% da produção mundial de etanol. Em 2007, houve uma produção mundial de 50 milhões de m³ e, em 2012, de mais de 100 milhões de m³. O etanol é produzido por fermentação, na qual certas espécies de leveduras ou bactérias metabolizam os açúcares produzindo etanol e dióxido de carbono (BAEYENS et al., 2015).

As propriedades físicas do etanol estão relacionadas com a presença do grupo hidroxilo e do tamanho da sua cadeia carbônica. O etanol ou álcool etílico (CH₃CH₂OH) é um líquido incolor, volátil e inflamável, com peso molecular de 46,07 g, densidade de 0,789 g/ cm³ e temperatura de ebulição de 78°C. O etanol é mais viscoso e menos polar do que os compostos orgânicos de semelhante massa molar. É miscível em água e em diversos solventes orgânicos (BAEYENS et al., 2015).

Segundo pesquisas, a reforma a vapor do etanol tem se mostrado como um interessante processo, pois o etanol, obtido através da fermentação da biomassa, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, como: baixa toxicidade quando comparado a outros combustíveis líquidos (metanol e gasolina) e pouco poluente, sendo nocivo ao meio ambiente apenas no caso de derramamentos. Além disso, o Brasil já domina a tecnologia, infra-estrutura de produção, distribuição e transporte

desse álcool (AUPRÊTRE; DESCORME; DUPREZ, 2002); (HARYANTO et al., 2005). Em um importante estudo realizado sobre processos de reforma para produção de H₂, ao compararem o balanço energético da combustão do etanol com a reforma a vapor de etanol o segundo processo apresentou ser mais favorável, sendo 70% superior que a combustão do etanol (RAMIREZ DE LA PISCINA; HOMS, 2008).

A conversão completa do etanol é essencial para o processo ser econômico, na qual os catalisadores tem um importante papel, pois aumentam a taxa de reação de tal forma que o sistema tenda para o equilíbrio termodinâmico.

Estequiometricamente, a reação global de reforma a vapor do etanol pode ser representada pela reação 7:

No entanto como mostra a Figura 2, há vários caminhos reacionais que podem ocorrer no processo de reforma a vapor do etanol, dependendo do catalisador usado.

Figura 2 - Principais reações envolvidas na reforma a vapor do etanol (CONTRERAS et al., 2014)

Além destas reações há também algumas reações paralelas que formam produtos líquidos indesejáveis (Reação 8-10) (IDRISS, 2004); (HARYANTO et al., 2005).

Formação de acetona por condensação aldólica:

Desidratação do etanol formando éter etílico:

Formação de ácido acético pela oxidação do acetaldeído:

A importância relativa de cada um destes caminhos de reação depende tanto das condições de operação selecionadas (por exemplo: temperatura, composição da alimentação, e tempo de residência) quanto da escolha do catalisador.

Devido a muitas vantagens ambientais e a fácil viabilidade na produção de etanol, há um grande número de pesquisas desenvolvidas para produção de H₂ a partir da reforma deste substrato como observado na Figura 3.

Figura 3 - Número de publicações por ano sobre reforma de etanol (SCOPUS 2015).

2.1.2 Reforma a vapor da acetona

O estudo da reforma a vapor da acetona (Reação 11) é um passo chave na reforma do etanol e do ácido acético, pois a acetona aparece como um intermediário importante nestes processo (NAVARRO et al., 2015).

Além disso, a acetona também pode ser considerada um composto modelo para os componentes que contém carbonila, presentes no bio-óleo (cetonas e aldeídos) (NAVARRO et al., 2014). Dependendo da fonte da biomassa e das condições de pirolise empregadas, a composição do bio-óleo varia, mas ele consiste em uma mistura de compostos oxigenados alifáticos e aromáticos, tais como ácidos, acetonas, álcoois, fenóis e açúcares. Portanto, devido à complexidade da reforma a vapor do bio-óleo, a reforma de compostos oxigenados modelos tem sido estudada nas últimas décadas, sendo focada em ácido acético, acetona ou etilenoglicol com o intuito de estabelecer uma correlação entre os catalisadores e o processo de reforma (NAVARRO et al., 2015).

A acetona tem massa molar de $58,08 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade de $0,79 \text{ g.mL}^{-1}$ e ponto de ebulição de 118°C (VAGIA; LEMONIDOU, 2008). Comparada com a reforma a vapor do etanol, a reforma da acetona é um tema pouco estudado, tendo até o presente momento 112 artigos publicados (SCOPUS 2015).

2.2 Catalisadores para reforma

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura diz respeito à produção de hidrogênio a partir das reações de reforma a vapor de metano, metanol e etanol sendo as reações de acetona menos exploradas.

Em estudos levantados sobre a reforma a vapor do etanol (CONTRERAS et al., 2014), o Rh e o Ni apresentaram a melhor seletividade e atividade para H_2 , pois estes metais favorecem a ruptura da ligação C-C. Comparado com outros metais nobres (Pt, Pd, Ru e Ir), o Rh apresentou maior atividade e seletividade para H_2 , contudo a Pt

catalisou a reação de deslocamento gás-água (a qual é muito importante para remoção do CO). O desempenho de catalisadores com alto teor de Ru foi comparável com o Rh, contudo Ru produziu etileno, um precursor do coque. Catalisadores com alto teor de Pd também mostraram alta conversão, alta seletividade para H₂ e estabilidade para RVE.

Dentre os metais não-nobres, catalisadores a base de Ni foram os melhores para produção de H₂ por RVE. A maioria apresentou mais do que 90% de seletividade para H₂. Catalisadores de Ni exibiram maior atividade e seletividade para H₂ do que catalisadores de Co, principalmente devido a menor tendência do Ni em oxidar durante a reação e de promover reações de metanação (FRENÍ et al., 2003). Segundo estudos Rh, Co e Ni foram os metais mais promissores para RVE, sendo o Rh o mais ativo, mas seu uso é economicamente desfavorável. Por outro lado, o Ni e o Co geralmente sofrem desativação devido à formação de carbono e sinterização, o que são obstáculos para uma operação estável (HARYANTO et al., 2005).

O suporte é o responsável por sustentar a fase ativa de um catalisador, sendo sua principal função aumentar a área específica do componente ativo. Os efeitos químicos do suporte no catalisador não são desprezíveis, e estas interações são objetos de estudo de muitas pesquisas, pois o suporte pode afetar o tempo de vida, a seletividade, a atividade, a estabilidade, entre outras propriedades dos catalisadores (CARDOSO, 1987).

Em um estudo sobre catalisadores de Ni suportados em ZrO₂ e ZrO₂ modificado com Y₂O₃ e CaO para a reação de reforma a vapor de etanol, os autores observaram que quando ZrO₂ foi modificado com Y₂O₃ e CaO ocorreram grandes mudanças nas concentrações de CO e CO₂, o que foi atribuído ao aumento de vacâncias de oxigênio (BELLIDO; ASSAF, 2008).

A adição de Ce e La sobre precursores Ni/Mg/Al do tipo hidrotalcita para a reação de reforma a vapor de etanol, resultou em uma maior produção de H₂ na temperatura de 550°C, especialmente no catalisador contendo CeNi. A 650°C, todos os catalisadores modificados apresentaram conversão próximo a 100% e baixa produção de acetaldeído. Além disso, os catalisadores não favoreceram uma deposição significativa de carbono durante o tempo de reação(LUCRÉDIO; BELLIDO; ASSAF, 2010).

A alumina (Al₂O₃) já foi estudada exaustivamente como suporte para todos os metais já mencionados. Seus sítios ácidos produzem etileno, levando à formação de coque. No entanto, a adição de óxidos alcalinos pode diminuir parcialmente esta acidez, aumentando a estabilidade do catalisador (ELIAS; LUCRÉDIO; ASSAF, 2013).

Devido ao caráter básico do MgO, ZnO, CeO₂ e das hidrotalcitas, são usados como suportes, pois inibem a desidratação do etanol para etileno e reduzem significativamente a formação de coque. O La₂O₃ também promove a desidrogenação, passo importante na reforma, e não favorece a formação de coque. Outros suportes, tais como ZrO₂, CeO₂, CeO₂ZrO₂, LaO₂CO₃, SiO e zeolitas-Y, tem mostrado uma sinergia apropriada com a fase ativa do catalisador (CONTRERAS et al., 2014).

Dentre todos os catalisadores estudados até agora, catalisadores à base de ZnO demonstram ser altamente promissores. Estudos mostram que o ZnO puro dentre óxidos tais como alumina, magnésia, óxido de cério e óxido de titânio, foi o mais ativo para produção de hidrogênio a partir do bio-etanol (LLORCA et al., 2001). Mais tarde, foi observado pelo mesmo grupo que a adição de cobalto em ZnO melhorou ainda mais sua atividade a baixas temperaturas (LLORCA, 2002). Outros autores relataram que Ni/ZnO foi altamente ativo (100% conversão do etanol) em temperaturas que variaram de 330°C a 650°C (YANG; MA; WU, 2006).

Segundo estudos sobre RVE, utilizando catalisadores de Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃, e Ni/CeO₂-Al₂O₃, a adição de uma certa quantidade de CeO₂ no catalisador melhorou a atividade do sistema catalítico. Já em altos teores, a capacidade do catalisador de converter compostos oxigenados em H₂ foi reduzida (SANCHEZ; COMELLI, 2012). A produção de H₂ pela RVE também foi estudada usando catalisadores de CeZr-CoRh. Os resultados mostraram que um aumento na quantidade de cério até certo teor, melhorou a estabilidade e a seletividade para H₂ e CO₂. Isto está relacionado com o aumento da redutibilidade, das propriedades redox, da capacidade de armazenamento de oxigênio e da melhor interação metal suporte. Sabe-se que o CeO₂ tem uma excelente propriedade redox devido a rápida capacidade de redução de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ associada a formação de vacâncias de oxigênio na sua superfície. No mesmo estudo, os resultados de atividade demonstraram que a seletividade para H₂ está relacionada com a capacidade dos catalisadores em ativar a H₂O sob as condições reacionais, pois esta etapa é importante para a reforma a vapor dos subprodutos para H₂(MARTÍNEZ T et al., 2013).

RVE sobre materiais com propriedades ácidas como Pt/Al₂O₃ gera produtos oxigenados por desidratação, desidrogenação, hidrogenólise e condensação, produzindo mais coque e sofrendo rápida desativação. Já materiais com propriedades neutras como Pt/Al₂O₃ modificada com Ce e Zr apresentaram alta atividade para produtos gasosos, com alta seletividade para H₂. Pois como se sabe, devido à capacidade de armazenar e liberar oxigênio, o CeO₂ favorece a gaseificação do coque à CO₂, a reação de deslocamento gás água e melhora a reversibilidade redox da fase metálica, além de adsorver vapor de água (MALWADKAR et al., 2012).

Como já foi dito anteriormente, poucos estudos sobre reforma a vapor da acetona foram encontrados na literatura. Em estudos complementares sobre a reforma do

ácido acético, (TAKANABE et al., 2006a, 2006b) também realizaram estudos sobre a reforma a vapor da acetona a 400°C. O catalisador (Pt/ZrO₂) foi aplicado em testes de estabilidade e observou-se que o catalisador desativou muito rapidamente (após 100 minutos de reação), devido ao bloqueio dos sítios ativos pela formação de óxido de mesitila proveniente da oligomerização da acetona.

Em estudos de reforma a vapor da acetona, utilizando catalisador de Ni/Al₂O₃ a conversão completa da acetona ocorreu em temperaturas acima de 500°C. Pôde-se verificar a partir dos testes de estabilidade que, a alta taxa de formação de coque (29 mg_{coque}.g_{catalisador}⁻¹.h⁻¹) na reforma a vapor da acetona provocou uma queda acentuada em sua conversão e da seletividade para H₂. Verificou-se, também que a seletividade para CO, CH₄ e ceteno não variaram significativamente durante os testes de estabilidade (HU; LU, 2007), (HU; LU, 2009).

Em estudos de catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes interações com o suporte, observou-se que espécies de níquel fracamente interagidas com alumina ajudam a ativar a acetona, porém demonstram ter uma atividade insignificante para reforma. Já o catalisador com espécies de níquel moderadamente interagidas com alumina foi mais ativo e eficiente para reforma a vapor, não apenas da acetona, mas também dos subprodutos. Em comparação, a presença de espécies de níquel com forte interação com a alumina exibiu grandes tamanhos de partículas, promoveu a geração de subprodutos (CH₄, CO) e coque. Observou-se também que as diferentes tendências na formação do coque estavam relacionadas com o comportamento catalítico que as diferentes espécies de níquel metálico apresentaram. De acordo com este estudo, na reforma a vapor da acetona, a própria acetona atua como um precursor do coque (HU; ZHANG; LU, 2012).

Catalisadores bimetálicos PtNi e CuNi suportados em La-Al₂O₃ foram investigados quanto às características estruturais e morfológicas das fases metálicas dispersas. O catalisador bimetálico PtNi foi melhor em termos de resistência a depósitos de carbono (grande problema encontrado na RVA) e capacidade de gaseificação. A baixa capacidade gaseificação do catalisador bimetálico CuNi sugeriu mudanças no mecanismo de reação da acetona devido à formação de isopropanol através da hidrogenação direta da acetona sob o cobre metálico (NAVARRO et al., 2014).

A reforma a vapor de acetona (nas condições: 600 °C, razão H₂O/CH₃COCH₃ = 6) foi investigada sobre diferentes óxidos de Ni-Mg-Al. Os autores concluíram que a basicidade é a propriedade chave para desenvolver catalisadores para o processo de reforma a vapor acetona. Materiais ácidos favorecem principalmente a formação de oligômeros e coque por condensação aldólica ou polimerização. No entanto, os materiais básicos favorecem o processo de gaseificação (GUIL-LOPEZ et al., 2015).

2.3 Ligas metálicas

O estudo da formação de ligas metálicas é um clássico em física, química e engenharia de materiais. A procura por novos materiais e métodos de produção também tornam este tema sempre atual, gerando os mais diferentes tipos de estudos tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

O termo “liga” é bastante antigo e normalmente utilizado para especificar um material como sendo a mistura na fase líquida ou sólida de dois metais. Historicamente, usando um mais precioso, como ouro e prata com outro de menor valor como cobre. As ligas originalmente eram utilizadas para alterar algumas propriedades do material, como dureza e maleabilidade (a primeira liga importante

neste sentido foi o bronze, CuSn, melhorando as propriedades mecânicas do Cu) (SIERVO, 2002); (PONEC; BOND, 1995).

Hoje, a produção de uma infinidade de ligas através da combinação de elementos e métodos de preparação produzem materiais com propriedades distintas que podem ser basicamente desenhados para uma aplicação específica.

Uma liga metálica é definida como a combinação entre um elemento metálico, (metal base) com um ou outros elementos, não necessariamente metais; um exemplo importante é a presença de carbono no aço.

A liga é um uma solução sólida ordenada, onde a composição e estrutura de rede interna estão bem definidas em termos de uma célula unitária que se repete. As soluções sólidas podem ainda ser classificadas como: substitucionais ou intersticiais.

As do tipo substitucional têm átomos do tipo soluto ocupando uma posição da rede cristalina, literalmente substituindo o átomo do metal base. (SIERVO, 2002); (PONEC; BOND 1995).

As condições para se ter uma solução sólida substitucional depende de uma série de fatores, mas geralmente destacam-se os seguintes:

- 1- Uma diferença de até 15% entre os raios atômicos dos elementos que compõem a liga;
- 2- Estrutura cristalina igual ou parecida - maior será a compatibilidade entre os átomos quando a estrutura cristalina dos metais puros que compõem a liga forem a mesma;
- 3- Similaridade entre a eletronegatividade dos metais; no caso contrário, a formação de um composto será mais favorável.

Estas características são gerais e funcionam na maioria dos casos, existindo exemplos clássicos para eles como Pd e Cu, Ni e Cu. Para Zn e Cu, que são vizinhos na tabela periódica, com raios próximos, mas estruturas diferentes (hcp e fcc) a formação de solução sólida é parcial, ocorrendo apenas em um intervalo limitado de concentrações (SIERVO, 2002); (PONEC;BOND 1995).

As soluções sólidas do tipo intersticial têm átomos normalmente não metálicos (H,B, C, N, entre outros) que são suficientemente pequenos para ocupar uma posição nos espaços vazios ou interstícios da rede cristalina. Estes podem formar um composto, onde a razão entre os átomos metálicos e o soluto intersticial se mantém de forma periódica (como é em Fe_3C), ou ainda formar a solução sólida onde os átomos ocupam de forma aleatória os interstícios da rede (SIERVO, 2002); (PONEC;BOND 1995).

A literatura reporta a aplicação de alguns catalisadores com ligas metálicas como Fe-Cu, Ni-Cu, Co-Cu, Ru-Cu em reações de hidrogenólise. Catalisadores com ligas de Pt-Au, Pt-Cu e Pt-Ni foram estudados em reações de isomerização, ciclização, hidrogenólise e aromatização. Catalisadores com a liga Pt-Re foram aplicados na reforma a vapor da nafta. A reforma a vapor da nafta é um processo complexo de desidrogenação acompanhado por reações de hidrogenólise, isomerização e desidrociclização (PONEC; BOND 1995). Outros estudos utilizaram catalisadores com ligas de Fe-Ru, Fe-Co e Fe-Ni na síntese de Fischer Tropsch e catalisadores com a liga Fe-Pd para síntese do metanol (PONEC; BOND 1995).

Resultados obtidos e conclusões encontradas para ligas Ni-Cu não podem ser automaticamente extrapolados para outros sistemas de ligas. Porém a maioria dos artigos encontrados na literatura discutem os comportamentos catalíticos das ligas no nível de algumas questões fundamentais como: mudanças no tamanho do ensemble,

mudanças na estrutura eletrônica e se a formação de ligas por dois metais ativos leva a formação de uma mistura de ensembles com propriedades catalíticas especiais devido a um sinergismo entre estes (PONEC; BOND 1995)

3 OBJETIVOS

Tendo em vista todas as considerações apresentadas acima e no sentido de contribuir para o entendimento e desenvolvimento do processo de obtenção de hidrogênio a partir das reações de reforma a vapor do etanol e da acetona os objetivos deste trabalho são: desenvolver catalisadores de NiZnO/CeO_2 , caracterizá-los e aplicá-los nos ensaios catalíticos, visando avaliar e entender o desempenho dos materiais em cada substrato.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação dos catalisadores pelo método da co-precipitação

Os catalisadores foram preparados por co-precipitação. Neste método, uma solução com os respectivos nitratos (nitrato de cério amoniacal, nitrato de zinco e nitrato de níquel) foi gotejada em paralelo com a solução do agente precipitante Na_2CO_3 . O sistema permaneceu sob agitação constante e o pH da solução foi mantido entre 9-10 através de uma solução de NaOH 2 mol.L⁻¹. Após esta etapa, a solução permaneceu por 24 h em repouso. Em seguida, o precipitado foi lavado com água até pH neutro para retirada dos íons Na^+ remanescentes, levado para estufa por 24 h para evaporação do excesso de solvente (água). Por último, foi calcinado sob fluxo de ar sintético a 700°C por 2 h com rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. Terminadas estas etapas foram obtidos os catalisadores com os seguintes teores em massa: 10%Ni/10%Ce-ZnO, 10%Ni/20%Ce-ZnO, 10%Ni/30%Ce-ZnO, denominados: NiZnO, NiZn10Ce, NiZn20Ce e NiZn30Ce. Para fins comparativos, além destes também foram preparados o catalisador puro 10%Ni/ZnO, denominado NiZnO e os suportes CeO_2 e ZnO, todos seguindo a mesma metodologia e condições de síntese.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Para o estudo da composição, estrutura e diferentes propriedades dos catalisadores, estes foram caracterizados por diversas técnicas, que serão explicadas a seguir.

4.2.1 Energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise de EDX foi utilizada para identificar a composição química dos catalisadores. A emissão dos raios X indica a variação da massa atômica das espécies, fornecendo assim informações qualitativa e semi-quantitativa dos sólidos. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. 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. Para as análises foram feitas pastilhas dos materiais puros.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos. Essa técnica faz uso, essencialmente, de elétrons secundários. Um feixe de alta energia incide na superfície da amostra onde, após um conjunto de interações, parte do feixe é refletida (elétrons secundários) e coletada pelo detector. As imagens obtidas provêm das colisões inelásticas entre elétrons e a amostra. Para esta análise, uma pequena quantidade do catalisador foi posta em contato com uma pequena tira de fita adesiva colada sobre o porta amostra.

O aparelho utilizado consiste do microscópio eletrônico LEO-440 com detector Oxford operando com feixes eletrônicos de 20 kV e da metalizadora Bal-Tec MED 020. Para a análise, as amostras foram recobertas com ouro por pulverização catódica (sputtering).

4.2.3 Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP)

Os teores dos elementos presentes nos catalisadores também foram determinados por um espectrômetro de plasma indutivamente acoplado (ICP) Perkin Elmer Optima 3200RL. Para a análise, pesou-se 50 mg da amostra, adicionou-se 500 mg de cloreto de amônio, 4 mL de ácido clorídrico concentrado e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, colocou-se a mistura em reator de teflon a qual foi levada ao forno de micro-ondas durante 10 minutos a 200 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Por fim, realizam-se as diluições apropriadas desta solução e dos padrões requeridos. Estas análises foram realizadas na Universidade de Barcelona.

4.2.4 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, na qual estes fenômenos podem interferir na seletividade de uma reação catalítica. Para esta análise, foi utilizado um equipamento Quantachrome NOVA-1000. 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 N₂ 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, p₀ é a pressão de saturação de N₂ líquido, V é o volume de N₂ adsorvido a pressão p/p₀, V_m é o volume de N₂ 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/p₀) pode ser construída, sendo chamada de isoterma de adsorção, onde os coeficientes angular e linear são determinados, obtendo-se os valores de V_m e C, respectivamente. Utilizando o V_m (cm³) obtido determina-se a área superficial específica (S_g) do catalisador através da equação 2:

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

onde n é 6,023 × 10²³ / 22,414 (moléculas/ cm³), σ é a área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido (16Å) e m_a é a massa de amostra (g) (CARDOSO, 1987).

4.2.5 Análise termogravimétrica (ATG-DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas empregando-se os catalisadores recém preparados nos catalisadores após reação, para quantificação do coque. Foi utilizando um equipamento Mettler Toledo (TG/DSC1) Star system. As condições de análise foram: faixa de temperatura de 25°C a 800°C com taxa de aquecimento de

10°C/min em atmosfera de ar sintético 10 mL/min, utilizando uma porta amostra de alumínio com aproximadamente 10 mg de amostra.

4.2.6 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. Assim pode-se fazer a medida do consumo de H₂ 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 a quantidade total de H₂ 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. Em um reator de quartzo com formato de “U” colocou-se aproximadamente 100mg de amostra. Em seguida o tubo foi introduzido em um forno que possui controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamar de temperatura. O aparelho utilizado foi o Micrometricis ChemiSorb 2750 com fluxo de 10% H₂/Ar a 25 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 1000°C.

4.2.7 Difração de raios X pelo método do pó *in situ* e *ex situ* (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. Essas análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz

Síncrotron (LNLS) na linha de luz XRD2, para todos catalisadores preparados, com um difratômetro Huber de 4+2 círculos com câmera de aquecimento acoplada. Para a medida, usou-se aproximadamente 100 mg de amostra, que foi colocada no porta amostra, e os difratogramas foram tomados no intervalo de $2\Theta = 20$ a 80° a temperatura ambiente e durante o processo de redução. No decorrer desta redução com H_2 (5% H_2 /He) a 40 mL.min⁻¹, o forno foi parado em 500°C e em 700°C para tomada dos difratogramas.

O difratograma é constituído por uma série de picos característicos, 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 (CIENFUEGOS,F.; VAITSMAN, 2000).

Para as análises de DRX *ex situ* dos catalisadores após as reações 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 30 mA, velocidade de varredura de 2°.min⁻¹, com o ângulo 2Θ percorrido de 20° a 80° . A identificação das fases foi realizada por comparação com as fichas dos padrões, utilizando o programa Search-Match.

4.2.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia RAMAN é uma técnica usada em geral para estudos qualitativos dos materiais; ainda que em alguns casos pode-se elaborar uma análise semi-quantitativa. Ela permite identificar fases presentes em um sólido e, por tanto, é uma técnica complementar a análise por DRX no que diz respeito a determinação estrutural. Em particular, a espectroscopia Raman pode ser utilizada também para estudar a natureza gráfica dos compostos carbonáceos.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade de Barcelona, utilizando um equipamento Jobin Yvon T-64000. Os espectros foram medidos usando um laser de 488 nm de He-Ne com uma potência de 5 mW. Os espectros são resultado de 4 acumulações, na qual cada uma tem duração de 90 segundos. As amostras foram estudadas com uma magnificação de 50x em diferentes pontos.

4.2.9. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Esta técnica é utilizada para o estudo de superfície de sólidos, já que proporciona informações sobre a composição e o estado químico dos diferentes elementos presentes.

O método baseia-se no efeito fotoelétrico, onde um elétron das camadas mais internas do átomo é ejetado quando um fóton de raios X (de energia $h\nu$) incide sobre estas. A energia dos elétrons emitidos é então analisada por um espectrômetro e os dados são apresentados como um gráfico de intensidade pela energia do elétron. A energia cinética do elétron é experimentalmente medida no espectrômetro, e é

dependente da fonte de raios-X empregada, não sendo desta forma uma propriedade intrínseca do material. Geralmente são utilizadas fontes de raios-X de alumínio ou magnésio.

No XPS, mede-se a intensidade dos fotoelétrons como função das suas energias cinéticas (E_k), porém os espectros de XPS são apresentados em função da energia de ligação (BE). A energia de ligação é determinada pela diferença entre as energias totais do átomo no estado inicial e do íon resultante, ou seja, depende do tipo de ligação química e das vizinhanças do átomo no material, sendo características de cada elemento químico. As energias de ligação também contêm informações químicas, pois os níveis de energia dos elétrons do caroço dependem do estado químico do átomo. Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas pela área do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado (WATTS, 1990).

As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento PHI5500 Multitechnique System (realizados na Universidade de Barcelona UB) usando uma fonte de radiação monocromática de raios-X (linha Al $K\alpha$, de 1486.6 eV e 350 W), localizada perpendicularmente ao analisador, e trabalhando em ultra alto vácuo, com uma pressão da câmara entre 2×10^{-8} e 5×10^{-9} torr. Os valores de energia de ligação foram obtidos ajustando-se o nível C 1s do carbono para 284,8 eV.

4.2.10 Capacidade de estocagem de oxigênio (OSC)

Uma das principais características do CeO_2 é a capacidade de estocagem e liberação de oxigênio (OSC) devido à facilidade pela qual os íons de cério mudam seu estado de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , o que permite a esse elemento passar por redução e oxidação de maneira muito fácil, levando a formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do óxido (BEDRANE; DESCORME; DUPREZ, 2001). Trata-se de uma importante propriedade a ser estudada para os catalisadores, pois através desta capacidade ocorre uma interação entre o suporte e a fase metálica, gerando centros ativos na interface metal-suporte, aumentando o desempenho catalítico (DAMYANOVA et al., 2009).

As análises de OSC foram realizadas no IREC em Barcelona (Instituto de Pesquisa em Energia da Catalunia) em um Micromeritics AutoChem-II. Para tal, 50 mg da amostra foi reduzida sob fluxo de H_2/Ar (12%v/v) a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ até 700°C e permaneceu por 30 minutos nestas condições. Depois foi resfriada até 600°C sob fluxo de Ar a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Em seguida, uma corrente de O_2/Ar (12%v/v) a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ foi injetada até saturação e o consumo de oxigênio foi calculado de acordo com a variação de massa.

4.2.11 Oxidação a temperatura programada (TPO)

Nesta técnica, um gás contendo oxigênio é passado sobre o coque com um aumento de temperatura programada, monitorando a composição dos gases formados versus a temperatura. Informações sobre a natureza e reatividade dos depósitos carbonáceos podem ser obtidos. As análises foram realizadas no IREC em Barcelona, num equipamento Micromeritics Autochem 2920, utilizando

aproximadamente 50 mg da amostra previamente tratada durante 15 minutos a 150°C sob baixo fluxo de hélio. Posteriormente esfria-se a temperatura ambiente, coloca-se em contato com um fluxo de Ar sintético e aumenta-se a temperatura até 800°C com uma velocidade de 10°C/min. A mudança de calor e massa foram continuamente registrados e os gases de saída analisados por um espectrômetro de massas Omnistar (Pfeiffer).

4.2.12 Espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS)

A técnica de espectroscopia no infravermelho é de grande utilidade para estudos em catálise. O uso de um acessório de refletância difusa pode ajudar. Esta técnica torna-se interessante para estudo de catalisadores sob atmosfera reativa. A espectroscopia no infravermelho no modo de refletância difusa (DRIFTS) é uma ferramenta fundamental para estudo de mecanismos de reação em sistemas heterogêneos gás (reativo) / sólido (catalisador), pois permite a detecção de espécies adsorvidas através de condições reais de reação.

Os estudos de DRIFTS *in situ* foram realizados no IREC em Barcelona, utilizando um Nicolet Magna-IR 750 FTIR com uma câmera catalítica Spectra Tech acoplado com um espectrômetro de massas quadrupolar refrigerado com nitrogênio líquido.

Os espectros tomados consistem de 64 scans com uma resolução de 4cm⁻¹ de 600 a 4000cm⁻¹. As amostras previamente reduzidas foram reduzidas novamente *in situ* na câmera catalítica sob fluxo de H₂/Ar (12% vol/vol) a 600 °C. A seguir, a superfície foi limpa com He por alguns minutos e então iniciou-se a passagem da mistura H₂O/CH₃(CO)CH₃ com razão molar igual a 3, e para o outro experimento passagem da mistura H₂O/CH₃CH₂OH com razão molar igual a 6. Durante a

passagem da mistura foram tomados espectros de tempos em tempos. Após aproximadamente 30 minutos de contato com a solução, iniciou-se um “quenching” onde a amostra foi resfriada sob fluxo de He até 25°C e outros espectros foram tomados. Por fim, para o experimento realizado com acetona, foi realizado uma dessorção a temperatura programada (TPD) sob fluxo de He, até 600°C e os espectros foram tomados no decorrer do experimento.

No início do experimento, foi registrado um espectro do espelho limpo, sendo esse espectro considerado o background. Foi também tomado um espectro da amostra reduzida para ser feito uma subtração, e assim poder estudar as espécies adsorvidas na superfície. Para tratamento dos dados, foi utilizado o programa EZ OMNIC.

4.3 Ensaios catalíticos em micro-reator de leito fixo

Para a avaliação do desempenho catalítico dos materiais preparados, foram realizados testes catalíticos de reforma a vapor do etanol (RVE) em um micro-reator tubular de leito fixo, com intuito de analisar a atividade e seletividade para geração de hidrogênio, a distribuição de produtos formados e a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fixo (quartzo), no qual foram depositados 150 mg do catalisador. A solução foi alimentada ao reator com auxílio de uma bomba dosadora (ELDEX) com vazão de 2,5 mL.h⁻¹. Todas as reações foram feitas à 600°C por 5 h. Antes do início das reações, os catalisadores foram reduzidos a 700°C por 30 minutos sob fluxo de H₂ a 30 mL.min⁻¹ com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O reator foi alimentado com a mistura água/etanol com razão molar igual a 6, e com um GHSV (fluxo de entrada / volume do leito catalítico) = 4710 h⁻¹.

Na montagem experimental, o reator encontra-se localizado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico, equipado com controlador de temperatura, e é continuamente alimentado com os reagentes pré-aquecidos. Os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo a gás (VARIAN GC-3800) com dois detectores de condutividade térmica (TCD) operando simultaneamente ao sistema reacional. O cromatógrafo se encontra *in line* com um computador para armazenar e processar os cromatogramas. Já os produtos líquidos são condensados em um recipiente resfriado, antes da entrada dos efluentes no cromatógrafo, que se encontra acoplado na linha, e então é analisado em um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo CG 2014 com detector de ionização de chamas (FID). Após o tempo de reação estudado, o fluxo dos reagentes é interrompido, o líquido é recolhido e o catalisador usado é guardado em estufa para posteriores análises do coque formado.

Os testes de reforma a vapor da acetona foram realizados na Universidade de Barcelona no laboratório de materiais catalíticos. Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica, num sistema de reação baseado em um reator de fluxo contínuo de aço inoxidável de leito fixo. Para as reações, 200 mg do catalisador foram diluídos em SiC até o volume de 1mL e foram reduzidos *in situ* sob fluxo de H₂/Ar (10% v/v) a 700°C. A mistura de água/acetona com razão molar igual a 3 foi injetada usando uma bomba de HPLC em seguida evaporada a 200°C e misturada com fluxo de N₂. O GHSV foi de aproximadamente 7800 h⁻¹. Os produtos de saída do reator foram analisados em linha em um cromatógrafo Bruker 450-GC equipado com detectores TCD e FID.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP)

Como a espectroscopia de energia dispersiva de raios X é considerada uma técnica semi-quantitativa, foi realizado também análises por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido devido ao seu baixo limite de detecção.

As Tabela 1 e 2 apresentam os percentuais médios dos teores de Ni, Ce, Zn e Na encontrados pelas análises de EDX e ICP, respectivamente. Observou-se que todos os catalisadores apresentaram uma composição real próxima da nominal. As pequenas diferenças são decorrentes da manipulação dos reagentes na etapa de síntese. Além disso, observa-se que há uma boa correlação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas utilizadas. Pelas análises de ICP, observou-se uma pequena quantidade de íons Na^+ remanescente do agente precipitante Na_2CO_3 nos catalisadores, porém considera-se um valor insignificante, sendo para todos menores que 0,1%

Tabela 1 - Média percentual dos elementos Ni, Ce e Zn determinados por EDX

Catalisador	%Ni Teórico	%Ni Real*	%Ce Teórico	%Ce Real*	%Zn Real*
NiZnO	10	10,3	---	---	76,9
NiZnO10Ce	10	11,3	10	11,7	66,9
NiZnO20Ce	10	9,5	20	20,8	54,4
NiZnO30Ce	10	10,4	30	28,7	47,5

*Determinado por EDX

Tabela 2- Média percentual dos elementos Ni, Ce, Zn e Na determinados por ICP

Catalisador	%Ni Teórico	%Ni Real*	%Ce Teórico	%Ce Real*	%Zn Real*	%Na Real*
NiZnO	10	9,75	---	---	69,31	0,089
NiZn10Ce	10	9,77	10	12,67	57,36	0,060
NiZn20Ce	10	9,56	20	21,35	49,32	0,060
NiZn30Ce	10	9,47	30	27,70	42,39	0,092

*Determinado por ICP

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4 - 7 mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura realizada em todos os catalisadores. Na primeira imagem de cada figura, tem-se uma visão geral da superfície do catalisador, onde se observa uma textura rugosa e

irregular para todos os catalisadores. Os raios-X característicos em microscopia eletrônica também podem ser utilizados para a formação de imagens, que apresentam um mapeamento por elementos. Assim as demais imagens em todas as figuras, mostram um mapa composicional de cada elemento presente na superfície do catalisador, onde os pontos brancos referem-se à presença de cada elemento específico (O, Ce, Ni e Zn). Na parte superior esquerda de cada imagem, está especificado para qual elemento se refere o mapeamento específico. Este tipo de análise permite avaliar a distribuição dos elementos, incluindo metais, no catalisador.

Sabe-se que é extremamente interessante para o preparo de um bom catalisador conseguir com que os metais estejam dispersos de forma uniforme por toda superfície do material para evitar formação de clusters, sinterização e formação de coque, fenômenos estes nocivos para o bom desempenho do catalisador. Portanto, a partir do mapeamento realizado, sabe-se que os elementos Ni, Zn e Ce estão bem dispersos por todo catalisador, comprovando assim uma boa eficiência do método de preparo escolhido (co-precipitação).

Figura 4 - MEV (2000 X) do catalisador NiZnO e mapeamento do O, Ni e Zn

Figura 5 - MEV (2000 X) do catalisador NiZn10Ce e mapeamento do O,Ce, Ni e Zn

Figura 6 - MEV do catalisador NiZn20Ce e mapeamento do O,Ce, Ni e Zn

Figura 7 - MEV(2000 X) do catalisador NiZn30Ce e mapeamento do O,Ce, Ni e Zn

5.3 Área Superficial (BET) e capacidade de estocagem de oxigênio (OSC)

Com relação às áreas superficiais (Tabela 3), observa-se um baixo valor para todos os materiais (entre 13 e 18 m².g⁻¹) o que já era esperado, pois como se sabe o ZnO e o CeO₂ possuem baixa área superficial (LLORCA, 2002) quando comparados a suportes mais comumente usados como a γ -Al₂O₃ (220 m².g⁻¹) (ELIAS; LUCRÉDIO; ASSAF, 2013). Esta pequena diferença observada nos sistemas catalíticos que contem a mistura dos três óxidos está praticamente dentro do erro do equipamento (5m².g⁻¹), portanto não é considerada como um aumento no valor da área.

Uma das principais características do CeO₂ é a capacidade de estocagem e liberação de oxigênio (OSC). Devido à facilidade pela qual os íons cério mudam seu estado de oxidação entre o Ce³⁺ e Ce⁴⁺, podem levar a formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do óxido, aumentando seu desempenho catalítico. De acordo com a Tabela 3, com o aumento do teor de CeO₂ no sistema, observa-se um aumento na capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e, conseqüentemente, uma maior energia liberada dada em J/g_{cat}. E de fato, um alto valor de OSC aumenta a disponibilidade de oxigênio na superfície, o que contribui nas reações WGS e pode aumentar a produção de H₂ nas reações de reforma (CAI; HOMS; RAMIREZ DE LA PISCINA, 2014).

Tabela 3 - Capacidade de estocagem de oxigênio e área superficial

Catalisador	Energia liberada (J/g _{cat})	OSC (μmol/g _{cat})	Área (m ² .g ⁻¹)
CeO₂	---	---	5
ZnO	---	---	10
NiZnO	-570	487	13
NiZn10Ce	-598	509	18
NiZn20Ce	-584	520	19
NiZn30Ce	-606	568	18

5.4 Análise termogravimétrica (ATG-DTG) dos precursores

A Figura 8 mostra as derivadas das análises termogravimétricas realizadas sob atmosfera de ar sintético de 25°C até 700°C, simulando a etapa de calcinação dos precursores dos catalisadores. Observa-se que os perfis se assemelham entre si. Os picos em torno de 50°C são atribuídos a perda de água adsorvida na superfície, enquanto que os eventos em torno de 250°C e 450°C são atribuídos à decomposição dos carbonatos e/ou hidróxidos. Os materiais mostraram as seguintes perdas de massa; 15,8%; 25,1; 24,7% e 21,7% para os precursores NiZnO, 10NiZn10Ce, NiZn20Ce e NiZn30Ce respectivamente.

Em estudos realizados sobre o sistema catalítico Ni/CeO₂, Wang *et al* 2013 concluíram que o agente precipitante influencia diretamente na composição do precursor do catalisador (WANG et al., 2013). Quando há a mistura do Na₂CO₃ (utilizado no presente trabalho como agente precipitante) e do NaOH(utilizado no

presente trabalho para ajuste do pH) forma-se um precursor heterogêneo, composto por: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o CeCO_3OH ortorrômbico e até o próprio óxido de cério CeO_2 também pode ser obtido diretamente após a coprecipitação.

Figura 8 - Derivadas da TG dos precursores dos catalisadores sob fluxo de ar

5.5 Espectroscopia RAMAN

Segundo as análises de Raman (Figura 9), observa-se, para o ZnO , um pico referente ao modo de simetria E_2 com baixa frequência, em 100 cm^{-1} associado com a vibração do Zn na rede e outro pico de simetria E_2 com alta frequência em 437 cm^{-1} que está associado aos átomos de oxigênio (HUANG et al., 2008). Além destes dois principais picos, observa-se também pequenos sinais em 332 cm^{-1} e em 584 cm^{-1} que também podem ser atribuídos ao ZnO . No bulk do CeO_2 , há um modo ativo F_{2g}

triplemente degenerado, próximo de 465 cm^{-1} , o qual observamos em todos catalisadores contendo CeO_2 . Este modo pode ser visto como um modo vibracional simétrico dos íons O^{2-} ao redor de cada cátion (KOSTIĆ et al., 2008). Além disso, é possível observar a presença de um ombro em torno de 550 cm^{-1} e 600 cm^{-1} a medida que aumenta-se o teor de CeO_2 no sistema. Segundo a literatura, este sinal RAMAN é atribuído a presença de vacâncias de oxigênios na rede da céria (DOHCEVIC-MITROVIC et al., 2006). Pode-se considerar mínimo a contribuição do sinal do zinco ZnO , uma vez que esse ombro se destaca com o aumento do teor de CeO_2 .

Figura 9 - Espectros de Raman dos catalisadores

5.6 Redução a temperatura programada (RTP)

A técnica de redução a temperatura programada RTP é utilizada para estudar o comportamento de redução das fases óxidas, e em alguns casos, também é possível avaliar o grau de interação do óxido com o suporte. No presente estudo, observou-se o comportamento do ZnO, NiO e do CeO₂. De acordo com a Figura 10, onde são apresentados os perfis dos suportes, observa-se que o ZnO não apresentou redução dentro da faixa de temperatura analisada, como já reportado na literatura (TANG; CHUANG, 2014). Já o perfil do CeO₂ puro apresentou dois picos de redução no qual de acordo com a literatura o primeiro em 620°C é atribuído a redução de espécies de oxigênio (O²⁻, O⁻) mais superficiais, formando o óxido de cério não estequiométrico (CeO_x) (Reação 16). Enquanto o segundo pico em 840°C corresponde a redução do CeO₂ na região do “bulk”, por eliminação de ânions O²⁻ da estrutura, levando a formação de Ce₂O₃ como visto na Reação 17 (ZHU et al., 2013).

Como já era esperado, com a presença dos três óxidos, observa-se outro comportamento nos perfis de RTP devido ao surgimento de novas interações (Figura 11 a). De acordo com a literatura, o NiO puro é reduzido para Ni⁰ em 335°C (TANG; CHUANG, 2014), porém todos os catalisadores apresentaram dois picos consecutivos em temperaturas maiores que 335°C. O primeiro em 455°C é referente a redução das espécies de níquel com menor interação com o suporte, indo de NiO-ZnO para Ni⁰-

ZnO. Já o segundo pico em torno de 650°C é possivelmente referente a uma redução parcial do Ni^o-ZnO em Ni^o-Zn^o, indicando a provável formação da liga Ni_xZn_y (KAMEOKA; KIMURA; TSAI, 2009).(MEN; YANG, 2012).

Nos perfis dos catalisadores contendo a mistura dos três óxidos, nota-se um deslocamento de ambos picos (linha pontilhada) para maiores temperaturas portanto o CeO₂ aumenta a interação metal suporte mas sem diminuir o grau de redução destes catalisadores. Como pode-se ressaltar na Tabela 4 encontram-se os cálculos do consumo de H₂ teórico e real, dados em μmol/g_{cat}. Todos os catalisadores apresentaram um grau de redução maior do que 100%, devido a contribuição do CeO₂ e da formação da liga.

É importante observar com o zoom (Figura 11b) a presença de pequenos picos menos intensos entre 200°C e 300°C, que foram se intensificando com o aumento do teor de CeO₂. Estes picos em temperaturas menores que 300°C, segundo a literatura, podem ser atribuídos à redução de espécies de oxigênio adsorvidas em vacâncias de oxigênio do CeO₂ e podem ser reduzidas facilmente por H₂ a baixas temperaturas (WANG et al., 2013).

Figura 10 - Perfis de RTP dos suportes

Figura 11- Perfis de RTP dos catalisadores (a) de 100°C a 1000°C (b) zoom dado na região de 100°C a 350°C

Tabela 4 - Consumo de H₂ e grau de redução dos catalisadores

Catalisador	Consumo de H ₂ teórico (μmol/g _{cat})	Consumo de H ₂ Real (μmol/g _{cat})	Grau de Redução (%)
NiZnO	1661	1794	108
NiZn10Ce	1664	1974	118
NiZn20Ce	1628	1945	119
NiZn30Ce	1613	1924	119

5.7 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 12, são apresentados os difratogramas *in situ* dos suportes puros ZnO e CeO₂ tomados a temperatura ambiente e após a redução com H₂ até 700°C. Para o ZnO, Figura 14 a, observam-se picos característicos da sua estrutura em 2θ= 31,9°, 34,6°, 36,4°, 47,8°, 56,8°, 63,2°, 66,7°, 68,3°, 69,5°, 73,0° e 77,4° assinalados com a letra Z (JCPDS 36-1451). É possível observar os mesmos picos antes e após a redução, pois como observado no seu perfil de RTP, o ZnO não reduz nessa faixa de temperatura (Figura 12). Para o CeO₂ (Figura 12 b), observam-se picos referentes a estrutura cúbica cristalina do tipo fluorita (CaF₂) em 2θ=28,4°, 32,9°, 47,3°, 56,0°, 58,8°, 69,0°, 76,6° e 79,1° assinalados com a letra C (JCPDS 34-394). Mesmo observando picos de redução no TPR, a estrutura cristalina permaneceu a mesma durante redução a 700°C. Esta estrutura, quando tratada em atmosfera redutora e temperaturas elevadas, forma óxidos não estequiométricos CeO_{2-x} deficientes em oxigênio (0<x≤ 0,5). Notavelmente, mesmo após a perda de uma quantidade considerável de oxigênio da sua estrutura e possíveis formação de vacância de

oxigênio, o CeO_2 continua com sua estrutura cristalina fluorita, sendo esta alterada apenas a partir de 800°C (VITA et al., 2014).

Figura 12- Difratomogramas dos suportes puros antes e após redução (a) ZnO, (b) CeO_2

Para todos os catalisadores, foram tomados difratogramas a temperatura ambiente e *in situ* durante redução com H_2 . Para o NiZnO à 25°C (Figura 13 a) observam-se os picos referentes ao ZnO em $2\theta = 31,8^\circ, 34,6^\circ, 36,4^\circ, 47,8^\circ, 56,9^\circ, 63,2^\circ, 66,8^\circ$ e $69,5^\circ$ (JCPDS 36-1451) e os picos referentes ao NiO em $2\theta = 37,2^\circ, 43,3^\circ$ e $63,2^\circ$ (JCPDS 44-1159). No difratograma tomado a 450°C (Figura 13 b), ressaltam-se os mesmos picos específicos do ZnO. Já, para o NiO, quase não se observa o seu pico principal em $43,3^\circ$ e há formação de um novo pico em $44,4^\circ$ referente ao Ni^0 , indicando o início da redução do NiO para o Ni^0 . Em 700°C (Figura 13 c), além dos picos do ZnO, notam-se picos em $2\theta = 43,5^\circ, 50,7^\circ$ que a princípio seriam denominados picos do Ni^0 deslocados devido à alta temperatura. Porém, segundo encontrado na literatura e devido a um deslocamento considerado

demasiado grande para estar relacionado ao efeito da temperatura, estes picos foram atribuídos a formação da liga Ni_xZn_y (ZHENG et al., 2013).

Figura 13 - Difrátogramas do catalisador NiZnO antes e durante a redução (Z) = ZnO , (NiO) = NiO , (Ni°) = Ni° , (NZ) = liga Ni_xZn_y .

Nos difratogramas do catalisador $\text{NiZn}_{10}\text{Ce}$ (Figura 14), tomados a 25°C e a 500°C , observam-se os mesmos picos referentes ao ZnO em $2\theta = 31,9^\circ, 34,6^\circ, 36,5^\circ, 47,8^\circ, 56,9^\circ, 63,2^\circ, 66,7^\circ, 68,4^\circ$ e $69,5^\circ$ (JCPDS 36-1451), ao CeO_2 , em $2\theta = 28,7^\circ, 33,3^\circ, 47,8^\circ, 56,9^\circ, 69,5^\circ$ (JCPDS 34-394) e, ao NiO , em $2\theta = 37,3^\circ$ e $43,3^\circ$ (JCPDS 44-1159). Já em 700°C , é interessante ressaltar que não são mais detectados os picos característicos do ZnO e observa-se novas fases cristalinas em $2\theta = 43,2^\circ$ e $50,4^\circ$ (JCPDS 65-5310) referentes a liga formada entre o níquel e o zinco (Ni_xZn_y) (MEN; YANG, 2012), (KAMEOKA; KIMURA, 2009). Durante a formação da liga, há também

a precipitação do Ni^0 , como pode ser confirmado com a presença de seus picos característicos.

Nota-se que, a 25°C , quando compara-se o pico principal do CeO_2 puro em $2\theta=26.6^\circ$ (Figura 16 a) com o pico do CeO_2 no catalisador em $2\theta=26,8$ (Figura 14 b), observa-se um pequeno deslocamento deste pico para maiores ângulos de Bragg (linha pontilhada). Isto é devido a inserção de íons Ni^{2+} (0,069 nm) na rede do CeO_2 (0,101 nm) indicando possível formação de uma solução sólida Ce-Ni-O (VITA et al., 2014). Porém, como já foi dito, a altas temperaturas e em atmosfera redutora, observa-se que houve preferencialmente a formação da liga Ni_xZn_y (Figura 14 d) e consequentemente observa-se que o pico principal do CeO_2 retorna para menores ângulos de Bragg (linha pontilhada).

O mesmo comportamento foi observado com os demais catalisadores que contêm a mistura dos três óxidos estudados (Figuras 14 -16), salvo algumas pequenas diferenças. Nos difratogramas tomados, a 25°C e a 500°C , observam-se os mesmos picos referentes ao ZnO e ao CeO_2 . Além destes óxidos, a 25°C , tem-se o NiO e, a 500°C , tem-se a formação do Ni^0 , e em 700°C observa-se a formação da liga Ni_xZn_y em $2\theta= 43,2^\circ$ e $50,3^\circ$.

É interessante observar que há uma diferença nos difratogramas tomados a 700°C com relação a fase que é segregada durante a formação da liga. No catalisador NiZnO , há a presença do ZnO e da liga Ni_xZn_y , nos catalisadores $\text{NiZn}_{10}\text{Ce}$ e $\text{NiZn}_{30}\text{Ce}$, há a presença do Ni^0 e da liga Ni_xZn_y , já no catalisador $\text{NiZn}_{20}\text{Ce}$, observa-se praticamente apenas a presença da liga metálica Ni_xZn_y . Portanto, neste sistema catalítico pode-se dizer que ocorreu uma reação peritética durante a formação da liga. A reação peritética envolve 3 fases, na qual uma fase sólida mais uma fase líquida transforma-se em uma outra fase sólida. Esta reação é bastante comum na formação

de ligas, onde os diagramas de equilíbrio podem ser complexos, especialmente quando os pontos de fusão dos dois componentes são muito diferentes, como no caso do presente trabalho, onde as temperaturas de fusão do níquel e do zinco são 1455°C e 419°C respectivamente (PONEC;BOND 1995).

Estas diferenças observadas nas fases precipitadas estão diretamente relacionadas com a razão entre a porcentagem dos elementos presentes nos sistemas catalíticos, sendo esta razão (Zn/Ni) de: 7,45; 5,91; 5,70 e de 4,68 para os catalisadores NiZnO, NiZn10Ce, NiZn20Ce e NiZn30Ce respectivamente. Porém, se a distribuição dos dois elementos no grão não é uniforme, ocorre segregação de fases sem seguir o diagrama de equilíbrio da respectiva liga. Além disso, estudos mostraram que tanto a estrutura quanto a orientação preferencial da liga NiZn, mudam quando partículas de diferentes tamanhos são incorporadas no sistema (ZHENG et al., 2013). O tamanho médio dos cristalitos do CeO₂ encontrados para os catalisadores óxidos, segundo a equação de Scherrer, foram de 12 nm, 15nm e 16 nm para os catalisadores NiZn10Ce, NiZn20Ce e NiZn30Ce respectivamente.

Comparando as proporções de zinco e níquel presentes nos catalisadores com um trabalho encontrado na literatura no qual estudou-se o sistema níquel-zinco, e também de acordo com a base de dados usada (JCPDS 47-1019), pode-se inferir que a fase da liga formada foi NiZn₃ (NASH; PAN, 1987) .

Na Tabela 5, tem-se os tamanhos de cristalito encontrados de acordo com a equação de Scherrer. Pode-se observar que com o aumento do teor de CeO₂, houve um pequeno aumento no tamanho médio do cristalito do CeO₂ e uma diminuição no tamanho médio do cristalito do NiO a 25°C. No entanto com 30% observa-se um efeito contrário, ou seja, começa a haver um aumento do tamanho do cristalito do NiO. Nota-se também que nos sistemas catalíticos em que houve a precipitação do Ni⁰

além da liga a 700°C, (NiZn10Ce e NiZn30Ce), o tamanho médio do cristalito da liga encontrado foi quase o dobro do tamanho encontrado nos sistemas catalíticos em que o Ni⁰ não foi precipitado (NiZn e NiZn20Ce).

Figura 14 - Difratogramas do suporte CeO₂ e do catalisador NiZn10Ce antes e durante a redução (C) = CeO₂, (Z) = ZnO, (NiO) = NiO, (Ni) = Ni⁰, (NZ) = liga Ni_xZn_y.

Figura 15 - Difratomogramas do suporte CeO_2 e do catalisador NiZn20Ce antes e durante a redução. (C) = CeO_2 , (Z) = ZnO , (NiO) = NiO , (Ni) = Ni° , (NZ) = liga Ni_xZn_y

Figura 16 - Difratomogramas do suporte CeO_2 e do catalisador NiZn30Ce antes e durante a redução (C) = CeO_2 , (Z) = ZnO , (NiO) = NiO , (Ni) = Ni^0 , (NZ) = liga Ni_xZn_y .

Tabela 5- Tamanho médio dos cristalitos (nm)

Catalisador	NiO (25°C)	Liga NiZn_3 (700°C)	Ni^0 (700°C)	CeO (700°C)
NiZnO	39	27	---	---
NiZn10Ce	27	80	40	13
NiZn20Ce	28	37	---	17
NiZn30Ce	33	97	37	19

5.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Devido a interessantes características mostradas até agora para o catalisador e NiZn20Ce, este foi considerado como um teor ótimo para seguir com algumas caracterizações mais específicas.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS) foi utilizada para obter informações sobre o estado de valência dos elementos constituintes do catalisador assim como a composição atômica na superfície. A Figura 17 mostra os espectros correspondentes ao nível 2p do níquel. Como pode-se observar na Tabela 6, as energias de ligação dos níveis Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} foram 854,1 – 871,8 eV e 854,5 – 872,1 eV para os catalisadores NiZnO e NiZn20Ce respectivamente. Estes valores e a existência de um pico satélite a 860,5 eV, indicam a presença de espécies de Ni⁺² superficiais. Além disso, observa-se que as bandas correspondentes ao nível Ni 2p_{3/2} podem distinguir-se em mais um componente, que de acordo com a literatura, podem ser atribuídos a espécies Ni⁺²-OH ou devido a distorções na rede (SOLSONA et al., 2012).

Nota-se que a energia de ligação do Ni2p_{3/2} no catalisador NiZnO (854,1eV) é maior do que o valor do Ni2p_{3/2} no NiO puro (853,8 eV), enquanto que o valor da BE do Zn2p_{3/2} neste catalisador (1021,6eV) foi menor do que no ZnO puro (1021,8eV), indicando que houve uma transferência de elétrons do Ni para o Zn.

Com a adição do cério, há um pequeno aumento nas BE do Ni2p_{3/2} e do Zn2p_{3/2} com relação ao catalisador NiZnO. Portanto a interação entre NiO e ZnO é influenciada pela presença do cério. A Figura 19 mostra também o espectro do Ce3d que é bastante complexo devido a hibridização entre o Ce4f e o O2p. De acordo com

o perfil observado, há a presença de Ce^{3+} e de Ce^{4+} no catalisador(CAI; HOMS; RAMIREZ DE LA PISCINA, 2014).

A Figura 18 mostra o espectro do O1s, o qual distingue-se duas componentes, e nota-se que os catalisadores se diferem entre abundância dos componentes e entre os valores das correspondentes energias de ligação (BE) (Tabela 6). A componente O1s com BE mais alto está associada com a presença de OH superficiais (CAI; HOMS; RAMIREZ DE LA PISCINA, 2014).

Foram calculadas as relações atômicas (Ni/Zn) e (Ni/(Zn+Ce)) para a superfície (XPS) e foram comparadas com as mesmas relações atômicas determinadas para o bulk (ICP) (Tabela 7). Como se pode ressaltar, há uma concordância em relação ao teor de níquel encontrado na superfície e o encontrado no bulk, o que pode estar relacionado ao método de preparação utilizado (co-precipitação).

Figura 17- Espectros de XPS do Ni2p e do Ce3d

Figura 18- Espectros de XPS do Zn3p3/2 e do O1s

Tabela 6- Energia de ligação dos catalisadores (eV)

Catalisador	Ni 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	O 1s
Óxidos puros (Handbook XPS*)	853,8	1022,1	528-531
10NiZnO	854,1	1021,6	528,6
10Ni20CeZnO	854,5	1021,9	529,3

*(MOULDER et al., 1995)

Tabela 7- Razões atômicas da superfície (XPS) e do bulk(ICP)

Catalisador	10NiZn (Ni/Zn)	10Ni20CeZn (Ni/(Zn+Ce))
XPS / ICP	0,16 / 0,15	0,17 / 0,18

5.9 Análises por DRIFTS com etanol

As análises de espectroscopia na região do infravermelho durante adsorção da mistura (água/etanol), sob condições reacionais e durante esfriamento (quenching), permitem a identificação das espécies envolvidas no processo de reforma do etanol.

Muitos estudos já realizaram grandes progressos para elucidar os mecanismos de conversão do etanol, porém a principal desvantagem é que em grande parte, não foi levado a cabo as condições de reação (mistura água/etanol e temperatura). Contudo, a natureza das espécies intermediárias formadas na superfície do catalisador pode ser fortemente afetada pelas condições reacionais (MATTOS et al., 2012).

De acordo com a Figura 19a, observa-se em altas temperaturas (600°C e 550°C) bandas em 1742 e 1701 cm^{-1} referentes ao $\nu(\text{CO})$ do acetaldeído, as bandas em 1685, 1648 e 1622 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu(\text{CO})$ de espécies acetil. De acordo com a literatura, bandas nesta região também podem ser atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{CO})$ do crotonaldeído, porém como não foi observado sua presença por espectrometria de massas ($m/z = 70$), este caminho reacional foi descartado. As bandas assignadas entre 1560 e 1461 cm^{-1} são referentes aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ característicos das espécies acetato e carbonato. É muito difícil diferenciá-las entre acetato ou carbonato. As intensas bandas em 2355 e 2311 cm^{-1} são referentes a formação de CO_2 gasoso sugerindo que houve a decomposição das espécies acetato via carbonato, portanto pode-se inferir que há a presença de ambas espécies, carbonato e acetato (SHENG et al., 2002), (LLORCA; HOMS; RAMIREZ DE LA PISCINA, 2004).

Entre 3743 e 3593 cm^{-1} , tem-se os estiramentos dos grupos hidroxilas $\nu(\text{OH})$ provenientes do suporte (ZnO) e da água, que pode se dissociar em hidroxilas sob

espécies de Ni(II) e/ou oxigênios reticular (Reação 18) (CHOONG et al., 2014). Em 3010 cm^{-1} tem-se o estiramento ν_{as} (CH) referente ao CH_4 formado nas reações de reforma e/ou proveniente da decomposição dos acetatos via carbonato.

Com a queda da temperatura (250°C a 25°C), observa-se o desaparecimento das bandas de CO_2 gasoso e do CH_4 (Figura 19 b). Em paralelo, a banda em 1560 cm^{-1} se torna mais evidente e há o surgimento de novas bandas em 1600 e 1492 cm^{-1} (referentes a espécies de acetato) e uma diminuição da banda em 1514 cm^{-1} (na qual se sugere ser de espécies de carbonato (Figura 19a). Portanto em altas temperaturas, há um favorecimento da decomposição de espécies de acetato via carbonato.

Figura 19 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/ etanol sobre o catalisador NiZnO (a) região de $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (b) região de $3800\text{ - }2000\text{ cm}^{-1}$

(a)

O processo de reforma do etanol sobre superfícies contendo metais de transição é composto por um sistema complexo, que envolve inúmeras reações intermediárias. De acordo com as espécies observadas nas análises de IV, pode-se confirmar um mecanismo já elucidado e proposto por outros estudos como mostrado na Figura 21 (MATTOS et al., 2012).

O primeiro passo envolve a formação de espécies etóxidos através da adsorção dissociativa do etanol. Isto envolve a doação de um par de elétrons do oxigênio para a superfície, seguido pela quebra da ligação O-H. Cálculos de DFT indicam uma energia de ativação de 51KJ/mol para a quebra da ligação O-H e formação de etóxidos.

O segundo passo consiste na eliminação de um α - hidrogênio do etóxido, produzindo assim um aldeído intermediário (acetaldeído) e este processo é facilitado pela presença de grupos hidroxilas e/ou oxigênio superficial. O acetaldeído pode ser ligado ao metal superficial através do átomo de oxigênio (configuração $\eta^1(\text{O})$) ou

através do oxigênio e do átomo de carbono do grupo carbonila (configuração $\eta^2(\text{C},\text{O})$). A configuração da adsorção também depende da natureza do metal. Para superfícies com metais do grupo VIIIB, ambas geometrias podem existir. Por sua vez, as espécies de acetaldeído, podem seguir por diferentes caminhos reacionais, cada qual resultando em diferentes produtos. De acordo com as espécies observadas no IV, é proposto a seguinte sequência de reações envolvendo o acetaldeído:

- (i) Parte do acetaldeído é diretamente oxidado em espécies de acetato através dos grupos hidroxilas e/ou oxigênios superficiais;
- (ii) Enquanto outra parte do acetaldeído sofre desidrogenação formando espécies de acetil.

Estas espécies acetil por sua vez podem reagir com átomos de oxigênio, formando espécies de acetato que podem ainda se oxidar via espécies de carbonato, que irá se decompor em CH_4 e CO_2 . Espécies acetato têm sido extensivamente reportadas na literatura como um importante intermediário durante reações de conversão do etanol, e seus caminhos de decomposição ditam não somente a seletividade como também a estabilidade do catalisador (MATTOS et al., 2012); (SHENG et al., 2002).

Na Figura 20, tem-se a evolução dos produtos formados acompanhados por espectrometria de massas durante alguns minutos da reação de reforma a vapor do etanol a 600°C . Além dos produtos gasosos (CH_4 , CO , CO_2 e H_2) e do acetaldeído como intermediário da desidrogenação das espécies etóxi, foi detectado a formação da acetona. A acetona tem sido detectada em alguns experimentos durante dessorção do etanol. Há duas possíveis rotas que podem ser usadas para explicar a formação de acetona. A primeira envolve a condensação de duas moléculas de acetato e a segunda devido ao desproporcionamento de duas espécies acetil. Segundo a literatura, sabe-se que uma das reações que contribui para a formação de coque

durante a RVE é a aldol condensação da acetona, que produz álcool diacetona, a qual pode sofrer desidratação para óxido de mesitila (MO) (Reação 19), que por sua vez sofre oligomerização levando a formação de coque. Portanto a formação de acetona é considerada uma etapa indesejável para estabilidade do catalisador (TAKANABE et al., 2004).

Figura 20 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante 30 minutos iniciais da RVE sob o catalisador NiZnO

Figura 21 - Etapas envolvidas no processo de reforma do etanol.

Na Figura 22, tem-se os espectros obtidos para o catalisador NiZn20Ce. Em 1673, 1637 e 1612 cm^{-1} tem-se as bandas referentes ao $\nu(\text{CO})$ das espécies acetil, proveniente de sucessivas desidrogenações de espécies etóxi. Em 1537, 1509, 1488, 1453, 1418 cm^{-1} observa-se bandas referentes aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, característicos das espécies acetato e/ou carbonato. Pode-se ressaltar pequenas bandas em, 1585, 1382, 1364 e 1340 cm^{-1} que não foram formadas no catalisador NiZnO e, que segundo a literatura, pode-se inferir que são bandas características dos estiramentos simétricos e assimétricos O-C-O de espécies formiato adsorvidas sob o catalisador. Para que esse caminho ocorra a quebra da ligação C-C deve ocorrer, levando a geração de HCO adsorvido, intermediário principal para que haja a formação de espécies formiato (HCOO), que por sua vez pode sofrer desidrogenação

formando CO₂ e H₂ como sugerem as reações 18-23, proposto por estudos recentes (CHOONG et al., 2014).

Portanto nota-se a formação de espécies formiato independente do metal (Ni), mas sim das mudanças provocadas no suporte com a adição de CeO₂, como maior quantidade de átomos de oxigênio superficiais.

Com a diminuição da temperatura (Figura 22 a), observa-se o desaparecimento das espécies formiato e o surgimento de novas espécies acetato (CHOONG et al., 2014). Uma vez que as espécies de acetato e formiato podem vir do mesmo intermediário (acetil), estas rotas reacionais competem entre si. E como já foi dito, a acetona por sua vez provêm das espécies acetato e/ou acetil. Portanto essas reações estão intimamente interligadas, ou seja, a formação das espécies formiato observada nas condições reacionais sob o catalisador NiZn20Ce ajudou a minimizar as rotas de formação de acetona.

Também deve-se ressaltar que, na evolução dos produtos acompanhado por espectrometria de massas durante os 30 minutos iniciais da reforma a vapor de etanol

sob o catalisador Ni₂₀CeZn (Figura 23), além dos produtos gasosos e do acetaldeído, não foi observado a produção instantânea da acetona, como observado para o catalisador NiZnO. Portanto para o catalisador NiZn₂₀Ce os caminhos reacionais que envolvem a formação de acetona e consequentemente sua oligomerização foram minimizados, resultando em um catalisador possivelmente mais estável devido a menor formação de coque (TAKANABE et al., 2006a) (TAKANABE et al., 2006b).

Também pode-se inferir que o catalisador NiZn₂₀Ce aparenta favorecer uma maior decomposição das espécies acetato via carbonato em CH₄ e CO₂. Pois, como se observa na Figura 22b, há a presença das bandas específicas do CO₂ em 2360, 2335 e 2307 cm⁻¹ em todas as temperaturas, o que consequentemente pode resultar em uma maior produção de H₂ proveniente da reforma deste CH₄, diferentemente do catalisador NiZnO.

Figura 22 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/ etanol sob o catalisador NiZn₂₀Ce (a) região de 1800-1100 cm⁻¹ (b) região de 3800-2000 cm⁻¹

(b)

Figura 23 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante 30 minutos iniciais da RVE sob o catalisador NiZn20Ce

5.10 Reforma a vapor do etanol (RVE)

Na Figura 24 e Tabela, 8 são apresentados os resultados referentes ao comportamento dos diferentes catalisadores perante a reforma a vapor do etanol. Para todos os catalisadores, foram observados H_2 , CH_4 , CO e CO_2 como produtos gasosos e alta conversão de etanol (próxima de 100%), pois temperaturas superiores a $500^\circ C$ e alta razão água/etanol favorecem uma alta conversão e alta produção de H_2 (VAIDYA; RODRIGUES, 2006). Sabe-se que dependendo das propriedades dos catalisadores algumas reações serão predominantes sob outras (LLORCA et al., 2001).

Para todos os catalisadores estudados, além dos produtos gasosos, foi notado traços de acetona, acetaldeído e ácido acético. Neste estudo, pode-se desconsiderar a formação de coque devido a polimerização do etileno, uma vez que a formação deste produto foi nula para todos os catalisadores. Portanto, levando em conta a distribuição dos produtos e as análises de DRIFTS, tem-se a contribuição das seguintes reações: reforma a vapor do etanol, desidrogenação do etanol para acetaldeído, formação de acetona por condensação de duas moléculas de acetato ou devido ao desproporcionamento de duas espécies acetil, formação de ácido acético proveniente da oxidação do acetaldeído, reforma seca do metano, reforma a vapor do metano e a reação de deslocamento gás-água (WGS) (LLORCA et al., 2001), (MATTOS et al., 2012).

Nos sistemas catalíticos que contem a mistura dos três óxidos NiO , ZnO e CeO_2 , notou-se um aumento significativo na seletividade para o H_2 , na qual obteve-se 4,42 mols de H_2 para o catalisador $NiZn_{20}Ce$ (Tabela 8, Figura 24) e uma queda na formação do coque (Tabela 8). Esse aumento na produção de H_2 está relacionado

com a formação das espécies formiato que se decompõe em H₂ e CO₂ a altas temperaturas e também a queda na formação do coque está diretamente relacionado com a minimização das rotas de formação de acetona, pois, como já foi dito, a condensação aldólica da acetona seguida da sua desidratação para óxido de mesitila (MO) e da sua oligomerização leva a formação de coque (Reação 19). Portanto, observou-se um efeito altamente promotor do óxido de cério no sistema catalítico.

Tabela 8 - Seletividade média, conversão e formação de carbono após RVE

Catalisador	Conversão (%)	H₂	CH₄	CO	CO₂	Carbono (mmol C/h)
10NiZnO	99	2,35	0,09	0,19	0,56	0,081
10Ni10CeZnO	99	4,00	0,15	0,42	1,03	0,035
10Ni20CeZnO	97	4,42	0,15	0,47	1,21	0,035
10Ni30CeZnO	98	4,10	0,11	0,40	1,00	0,029

Figura 24 – Seletividade (mol produzido de H₂/ mol convertido de etanol)

5.11 Estudos de DRIFTS com acetona

De acordo com a Figura 25, observa-se, durante as condições reacionais, os seguinte modos vibracionais da acetona adsorvida na superfície do catalisador em: 1736 cm⁻¹ relativo ν (C=O), em 1366 cm⁻¹ relativo ν_s (C-H) e em 1215 cm⁻¹ relativo ν_{as} (C-C). Além destas bandas mais intensas, pode-se ressaltar pequenas bandas em 1549 cm⁻¹, 1511 cm⁻¹ e 1456 cm⁻¹ relativo referentes ao ν_s e ν_{as} (OCO) de espécies acetato, em 1621 cm⁻¹ referente ao ν (CO) de espécies acetil e bandas em 2355 cm⁻¹ e 2329 cm⁻¹ referentes ao CO₂, indicando a decomposição das espécies acetato via carbonato. Com a queda da temperatura, há uma queda nas bandas referentes à acetona, porém ainda nota-se pequenas bandas em 1744 cm⁻¹ e 1710 cm⁻¹ ν (C=O) da acetona. Uma nova banda referente ao ν (C-O) de espécies acetil em 1642 cm⁻¹ e as

mesmas bandas referentes a espécies acetato. Nota-se a presença de CO₂ em todas as temperaturas exceto a 25°C (VANNICE et al., 1991),(LIU et al., 1994),(ZAKI et al., 2000).

Já nos espectros do catalisador NiZn20Ce (Figura 27), além das bandas típicas da acetona em 1748 cm⁻¹, 1733 cm⁻¹, 1716 cm⁻¹, 1397 cm⁻¹, 1368 cm⁻¹, 1339 cm⁻¹, 1368 cm⁻¹, 1228 cm⁻¹, 1211 cm⁻¹, observa-se um maior número de espécies acetil em 1682 cm⁻¹ e 1653 cm⁻¹ referentes ao $\nu(\text{C-O})$. E nota-se inúmeras bandas referentes ao ν_s e $\nu_{as}(\text{OCO})$ de espécies acetato e/ou carbonatos entre 1400 e 1600 cm⁻¹, além de bandas relativas ao CO₂ em todas as temperaturas. Este resultado sugere que a decomposição dos carboxilatos formados a partir da acetona está sendo favorecido pelo CeO₂ devido as suas propriedades redox.

A acetona pode se adsorver na superfície do metal através de duas formas: (i) pelo par de elétrons isolado do oxigênio ($\eta^1(\text{O})-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) ou pela (ii) ligação π ou σ da ligação C=O, em paralelo à superfície ($\eta^2(\text{O,C})-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Em seguida, a quebra da ligação C-C na espécie η^2 gera espécies acetil enquanto que a espécie η^1 pode se oxidar diretamente formando espécies acetato. Estes acetatos são oxidadas a carbonato que se decompõe levando a formação de CO₂ como mostra o esquema da figura 29 (VANNICE et al., 1991),(LIU et al., 1994),(ZAKI et al., 2000)

A presença de oxigênio na superfície leva a uma redução da densidade eletrônica do metal e, conseqüentemente, a uma diminuição da retrodoação para a função carbonila. Portanto, nestas superfícies, o composto carbonílico tende a adsorver preferencialmente na configuração $\eta^1(\text{O})$. Contudo a forma de adsorção dos compostos carbonílicos é função, também, da natureza do metal. A adsorção dos compostos carbonílicos nos metais do grupo 11 ocorre através do modo $\eta^1(\text{O})$ enquanto que em metais dos grupos 8, 9 e 10 podem ser observadas as duas

configurações, sendo a forma $\eta^2(\text{C},\text{O})$ a preferida (BOWKER et al., 1997). De acordo com os espectros obtidos, percebeu-se-se ambas configurações, uma vez que nota-se a presença tanto de espécies acetil quanto de espécies acetato, nos dois catalisadores estudados.

Após o quenching, foi realizada também uma dessorção a temperatura programada para avaliar a estabilidade das espécies de acetato formada, pois o acúmulo de espécies de acetato resistentes, sob a superfície do catalisador, também pode afetar sua estabilidade. Este experimento também foi acompanhado por espectrometria de massas e, de acordo com os resultados obtidos, observou-se que, em ambos catalisadores, a decomposição das espécies acetato se inicia em torno de 450°C, onde nota-se o aumento do CH_4 e CO_2 provenientes desta decomposição e do H_2 e CO , produtos de reforma. Portanto também não há diferença com relação a estabilidade das espécies acetato formadas.

Portanto, a diferença entre estes catalisadores está no número de espécies oxidadas (acetato, carbonato). Nota-se nitidamente um grau de oxidação mais elevado para o catalisador contendo CeO_2 , já observado nas condições reacionais. O que resultará em uma maior produção de H_2 e uma menor formação de coque, pois, no catalisador $\text{NiZn}_{20}\text{Ce}$, um maior número de moléculas de acetona são instantaneamente oxidadas a acetato e carbonato ao invés de sofrerem oligomerização, formando coque.

Figura 25 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/acetona sob o catalisador NiZnO

Figura 26 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante TPD do catalisador NiZnO

Figura 27 - Espectros de IV durante e após adsorção da mistura água/acetona sob o catalisador NiZn20Ce

Figura 28 - Evolução dos produtos por espectrometria de massas durante TPD do catalisador NiZn20Ce

Figura 29 - Etapas envolvidas no processo de reforma da acetona

5.12 Reforma a vapor da acetona

Os ensaios de reforma a vapor da acetona foram realizados com baixa razão molar de água/acetona = 3:1 para não facilitar a gaseificação do coque, e assim poder avaliar melhor o efeito do CeO_2 na gaseificação dos compostos carbonáceos. Como pode-se analisar nos resultados obtidos (Tabela 9), a acetona teve alta conversão devido à alta temperatura (NAVARRO et al., 2014) e obteve o H_2 , CO e CO_2 como produtos majoritários, o CH_4 foi observado apenas em traços. Nota-se que a acetona foi quase em sua totalidade convertida em depósitos carbonáceos. Com a presença do CeO_2 no sistema catalítico, houve uma pequena queda na formação de coque, porém sua taxa de formação ainda foi alta. Uma vez que o substrato já é a própria acetona, as propriedades redox e a capacidade de liberar e estocar oxigênio do CeO_2 não inibem a formação do coque, mas facilitam sua gaseificação. Dessa forma, pode-

se inferir que a acetona foi a principal precursora na formação do coque devido a posterior a oligomerização das moléculas do óxido de mesitila (MO) (Reação 19) (TAKANABE et al., 2004). Portanto a minimização das rotas de formação de acetona são de extrema importância para um bom desempenho dos catalisadores de RVE

Tabela 9 - Conversão, seletividades médias e formação de coque para RVA

Catalisador	Conversão (%)	H₂	CO	CO₂	Carbono (m mol C/h)
10NiZnO	80	0,96	0,07	0,24	0,443
10Ni10CeZnO	94	1,53	0,11	0,31	0,409
10Ni20CeZnO	99	2,29	0,10	0,58	0,371
10Ni30CeZnO	98	2,20	0,11	0,50	0,371

5.13 Análises dos compostos carbonáceos

Os depósitos carbonáceos do grupo de catalisadores NiCeZn, obtidos após reforma a vapor do etanol e da acetona, foram caracterizados por RAMAN com o intuito estimar seu grau de ordenação dos compósitos formados (Figura 30). Os espectros de Raman forma deconvoluídos em três lorentzianas. Em todos os casos, foram observados a chamada banda D que se encontra próximo a 1340 cm⁻¹ e a chamada banda G que se encontra próximo a 1590 cm⁻¹. A banda D corresponde a depósitos de carbono pobremente estruturados enquanto a banda G, quando em forma simétrica, corresponde a depósitos de carbono de alta ordenação. Caso essa banda não seja simétrica, ela pode ser deconvoluída em dois componentes: o componente entre 1520-1600 cm⁻¹ (componente G') é assignado aos estiramentos

vibracionais no plano sp^2 da ligação C-C de depósitos de carbono bem estruturados e o componente entre $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ (componente D') está associado com depósitos de carbono menos ordenados (CAI; HOMS; RAMIREZ DE LA PISCINA, 2014).

A razão entre as intensidade da banda G e D (I_G/I_D) é considerado uma medida do índice do grau de grafitação dos depósitos carbonáceos (BRUM; YERMA, 2014) e, de acordo com a Tabela 10, ressalta-se um decréscimo neste índice de grafitação a medida que houve um aumento no teor de CeO_2 no catalisador. Para ambas reações, obteve-se a seguinte ordem (I_G/I_D): $NiZnO > NiZn10Ce > NiZn20Ce > NiZn30Ce$. Percebe-se que quando a acetona é o substrato primário, o grau de grafitação é significativamente maior. A posição da banda G (P_G) (Figura 30) também oferece informações sobre o grau de grafitação, um alto P_G está relacionado com um alto grau de grafitação, e nota-se claramente que as posições da banda G (P_G) para os catalisadores pós-reforma da acetona é maior do que nos catalisadores pós-reforma do etanol (Figura 30).

Tabela 10- Índice de grafitação dos compostos carbonáceos

Catalisador	I_G/I_D (RVE)	I_G/I_D (RVA)
NiZnO	0,27	0,60
NiZn10Ce	0,25	0,55
NiZn20Ce	0,17	0,50
NiZn30Ce	0,17	0,43

Figura 30- Raman dos catalisadores pós-reações de reforma (a) etanol (b) acetona

(a)

(b)

Sabe-se que a formação da liga é um processo reversível, na qual é favorecida devido à alta temperatura e o ambiente redutor. No entanto, nos difratogramas pós-reação (Figura 31), não se nota mais seu pico característico e as espécies de níquel se encontram como NiO e Ni⁰. Segundo estudos sobre ligas metálicas, com um resfriamento suficientemente lento, os átomos podem acomodar-se melhor, mantendo assim a estrutura da liga (SILVA E MEI, 2006). Portanto, como o resfriamento do reator pós reação não é controlado, a estrutura da liga observada in situ não foi mantida.

Nos difratogramas dos catalisadores pós-reforma da acetona, observa-se um pequeno e amplo pico em $2\theta = 26,2^\circ$ referente ao carbono grafite (JCPDS 89-8487). Já nos difratogramas pós-reforma do etanol, não notou-se a presença deste. Estes resultados corroboram com as análises de RAMAN, onde se observou uma maior ordenação dos compostos carbonáceos provenientes da reforma da acetona.

Figura 31- Difratogramas dos catalisadores pós-reações (a) reforma do etanol (b) reforma da acetona. G= Carbono grafite, C=CeO₂, Z= ZnO, NiO=NiO, Ni⁰=Ni⁰

Para melhor estudar o coque formado, foi selecionado o catalisador com o melhor desempenho catalítico e o catalisador puro para análises de TPO. Durante o TPO, o oxigênio é consumido por diferentes reações: átomos de carbono são convertidos a dióxido de carbono CO_2 , átomos de hidrogênio são convertidos em H_2O e eventualmente metais são oxidados a óxidos. A posição dos picos de oxidação informa a temperatura requerida para os depósitos de carbono queimarem e, consequentemente, indica quão facilmente o catalisador pode ser regenerado (HAMOUDI et al., 1999).

Pode-se perceber que o consumo de oxigênio e a formação de CO_2 apresentaram praticamente o mesmo perfil para ambos catalisadores (Figura 32 a-b). Nota-se que, com a adição do CeO_2 , há um deslocamento dos picos para menores temperaturas e sua forma é mais extensa, característico de um coque heterogêneo formado por componentes com diferentes razões H/C. Estudos estabeleceram que picos abaixo de 500°C no TPO correspondem a espécies de carbono do tipo filamentosos, e que acima desta temperatura, correspondem a um coque com diferentes graus de

grafitização sobre partículas metálicas (PADILLA et al., 2010). Portanto, pode-se inferir que o catalisador contendo CeO₂ (Figura 32 b) é composto por uma maior fração de depósitos filamentosos.

Sabe-se que a atividade catalítica está relacionada não apenas com a quantidade de carbono formado, mas também com a sua natureza. Estudos reportam a formação de diferentes tipos de carbono na reforma de hidrocarbonetos. Há o coque encapsulante (monoatômico e polimérico), o qual mais causa desativação, pois bloqueia os sítios ativos metálicos e há o coque filamentosos (partículas filamentosas), o qual também cobre o catalisador, mas não impede a adsorção do etanol e mantém o níquel exposto, tendo um menor efeito sobre a desativação do catalisador (MONTERO et al., 2015).

É importante retificar que estes dois tipos de carbono são formados a partir de diferentes reações secundárias. O coque filamentosos é formado principalmente a partir da decomposição do metano (Reação 24) e pela reação de Boudouard (Reação 25). Já o coque encapsulante é formado pela condensação do etileno e /ou de subprodutos oxigenados formados (Reação 26), na qual foi comprovado no presente estudo, a acetona o composto oxigenado responsável pela formação do coque (MONTERO et al., 2015).

Corroborando com as análises de TPO e de DRIFTS, pode-se observar pelas imagens tomadas por MEV pós-reforma do etanol que o coque sobre o catalisador

NiZnO (Figura 33 a) aparenta ser composto por uma menor fração de carbono filamentoso. No entanto, foi observado uma alta formação de coque sobre este catalisador, sendo assim, o carbono encapsulante forma a maior fração destes depósitos (proveniente da condensação da acetona). Já o coque formado sobre o catalisador NiZn20Ce aparenta ser constituído por uma maior fração de carbono filamentoso (proveniente da decomposição do metano e da reação de Boudouard).

Figura 32 - Perfis de TPO dos catalisadores pós-reforma a vapor do etanol (a) NiZnO (b) NiZn20Ce

Figura 33 - MEV dos catalisadores pós- reforma do etanol (a) NiZnO (b) $\text{NiZn}_{20}\text{Ce}$

(b)

6 Conclusões

Com base em todas as caracterizações realizadas e nos ensaios catalíticos, pode-se concluir que a presença do CeO_2 foi altamente promotora no sistema catalítico

- Pelas análises de RTP, observou-se que a presença do CeO_2 aumentou a interação metal suporte, característica importante para que não haja sinterização da fase ativa.
- Pelas análises de DRX, foi visto a formação de solução sólida entre o NiO e CeO_2 , o que propicia o aumento das vacâncias de oxigênio, como visto pelas análises de RTP, porém a 700°C sob atmosfera redutora há preferencialmente a formação da liga NiZn a qual proporciona um efeito sinérgico em reações de reforma.

- Pelas análises de DRIFTS sobre o catalisador NiZn20Ce, foi favorecida a formação de espécies de formiatos na RVE, como intermediários da reação, o que consequentemente diminuiu a formação de acetona.
- Foi comprovado que a formação da acetona é a principal etapa responsável pela formação do coque encapsulante. A presença do CeO₂ no sistema catalítico, além de inibir a formação da acetona, também facilita a gaseificação do carbono devido principalmente a maior capacidade de estocagem e armazenamento de oxigênio (OSC).
- A natureza dos depósitos carbonáceos está intimamente ligado as reações responsáveis pela formação deste coque. Os compostos carbonáceos, provenientes diretamente da acetona como substrato (RVA), são mais ordenados portanto necessitam de maior temperatura para serem gaseificados
- Por fim, conclui-se que os sistemas catalíticos contendo a mistura dos três óxidos (NiO, ZnO e CeO₂) demonstraram ser altamente promissores para produção de H₂ a partir das reações de reforma a vapor do etanol.

7 Referências Bibliográficas

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

BAEYENS, J.; KANG, Q.; APPELS, L.; DEWIL, R.; LV, Y.; TAN, T. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 47, p. 60–88, 2015.

BARANDAS, A. P. M. G. **Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados**. 2009. 252 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

BEDRANE, S.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. **Oxygen storage and oxygen mobility on ceria and ceria-zirconia supported noble metals**. Amsterdam: Elsevier Masson SAS, 2001. v. 138

BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 1, p. 24–32, 2008.

BRUM, E.; YERMA, L. H₂ production from oxidative steam reforming of 1-propanol and propylene glycol over yttria-stabilized supported bimetallic Ni e M (M [Pt , Ru , Ir) catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 39, p. 5225–5233, 2014.

CAI, W.; HOMES, N.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P. Renewable hydrogen production from oxidative steam reforming of bio-butanol over CoIr/CeZrO₂ catalysts: Relationship between catalytic behaviour and catalyst structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 47–56, 2014.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987. 22 p.

CHOONG, C.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; BORGNA, A.; HONG, L.; CHEN, L.; LIN, J. Infrared evidence of a formate-intermediate mechanism over Ca-modified supports in low-temperature ethanol steam reforming. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 7, p. 2359–2363, 2014.

CIENTFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000. 606 p.

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

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M. V. M.; FIERRO, J. L. G. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 149–159, 2009.

DE BARROS, M. M.; SZKLO, A. Petroleum refining flexibility and cost to address the risk of ethanol supply disruptions: The case of Brazil. **Renewable Energy**, v. 77, p. 20–31, 2015.

DOHCEVIC-MITROVIC, Z.D.; CEPANOVIC, M.J. S.; GRUJICBROJCIN, M.U.; POPOVIC, Z.V.; BOSKOVIC, S.B.; MATOVIC, B.M.; ZINKEVICH, M.V.; ALDINGER, F. The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders. **Solid State Communications**, v. 137, n. 7, p. 387–390, 2006.

ELIAS, K. F. M. **Avaliação da formação de eteno em catalisadores de Ni suportados em matrizes de Al₂O₃-aditivo(Ca, Ba, Sr) na reação de reforma a vapor do etanol**. 2011. 101f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

ELIAS, K. F. M.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4407–4417, 2013.

ENERGY AGENCY . **Key world energy**. Paris: IEA, 2014. 82 p.

GUIL-LOPEZ, R.; NAVARRO, R.M.; ISMAIL, A.A.; AL-SAYARI, S.A.; FIERRO, J.L.G. Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p. 5289–5296, 2015.

HAMOUDI, S.; LARACHI, F.; ADNOT, A.; SAYARI, A. Characterization of Spent MnO₂/CeO₂ Wet Oxidation Catalyst by TPO-MS, XPS, and S-SIMS. **Journal of Catalysis**, v. 185, n. 2, p. 333–344, 1999.

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. 11, p. 2098–2106, 2005.

HU, X.; LU, G. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 261, n. 1, p. 43–48, 2007.

HU, X.; LU, G. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 376–385, 2009.

HU, X.; ZHANG, L.; LU, G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 427-428, n. 3, p. 49–57, 2012.

HUANG, S.H.; CHEN, Z.; SHEN, X.C.; ZHU, Z.Q.; YU, K. Raman scattering of single tetrapod-like ZnO nanostructure synthesized by catalyst-free rapid evaporation. **Solid State Communications**, v. 145, n. 7-8, p. 418–422, 2008.

IDRISS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. **Platinum Metals Review**, v. 48, n. 3, p. 105–115, 2004.

KAMEOKA, S.; KIMURA, T.; TSAI, A. P. A novel process for preparation of unsupported mesoporous intermetallic NiZn and PdZn catalysts. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1-2, p. 219–224, 2009.

KOIKE, M.; LI, D.; WATANABE, H.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. General Comparative study on steam reforming of model aromatic compounds of biomass tar over Ni and Ni – Fe alloy nanoparticles. **Applied Catalysis A, General**, v. 506, p. 151–162, 2015.

KOSTIC, R.; ASKRABIC, S.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z.; POPOVIC, Z.V. Low-frequency Raman scattering from CeO₂ nanoparticles. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 90, n. 4, p. 679–683, 2008.

LLORCA, J.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; SALES, J.; HOMS, N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. **Chemical Communications**, n. 7, p. 641–642, 2001.

LLORCA, J. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 306–317, 2002.

LLORCA, J.; HOMS, N.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P. In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 2, p. 556–560, 2004.

CASCALES, L.; JUAN-SEGOVIA, M.C.; MOLINA, .; SANCHEZ, V.; VIVO VIVO, P.M. Environmental impact associated with the substitution of internal combustion vehicles by fuel cell vehicles refueled with hydrogen generated by electrolysis using the power grid. An estimation focused on the Autonomous Region of Murcia (Spain). **Renewable Energy**, v. 77, p. 79–85, 2015.

LUCRÉDIO, A. F.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, n. 1-2, p. 77–85, 2010.

MALWADKAR, S.; BERA, P.; HEGDE, M. S.; SATYANARAYANA, C. V. V. Preferential oxidation of CO on Ni/CeO₂ catalysts in the presence of excess H₂ and CO₂. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 107, n. 2, p. 405–419, 2012.

MARTÍNEZ TEJADA, L. M.; ARAQUE, M.; VARGAS, J. C.; ROGER, A. C. Effect of Ce/Zr ratio in CeZr-CoRh catalysts on the hydrogen production by glycerol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 499–510, 2013.

MATTOS, L. V. et al. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 4094–4123,

2012.

MEN, Y.; YANG, M. SMSI-like behavior and Ni promotion effect on NiZnAl catalysts in steam reforming of methanol. **Catalysis Communications**, v. 22, p. 68–73, 2012.

MONTERO, C.; OCHOA, A.; CASTAÑO, P.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Monitoring Ni⁰ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃– α -Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. **Journal of Catalysis**, v. 331, p. 181–192, 2015.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Minnesota: Perkin-Elmer, 1995. 254p.

NASH, P.; PAN, Y. Y. The Ni-Zn (Nickel-Zinc) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n. 5, p. 422–430, 1987.

NAVARRO, R.M.; GUIL-LOPEZ, R.; GONZALEZ-CARBALLO, J.M.; CUBERO, A.; ISMAIL, A.A.; AL-SAYARI, S.A.; FIERRO, J.L.G. Bimetallic MNi/Al₂O₃-La catalysts (M = Pt, Cu) for acetone steam reforming: Role of M on catalyst structure and activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 168–177, 2014.

NAVARRO, R.M.; GUIL-LOPEZ, R.; ISMAIL, A.A.; AL-SAYARI, S.A.; FIERRO, J.L.G. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. **Catalysis Today**, v. 242, p. 60–70, 2015.

PADILLA, R.; BENITO, M.; RODRIGUEZ, L.; SERRANO, A.; MUNOZ, G.; DAZA, L. Nickel and cobalt as active phase on supported zirconia catalysts for bio-ethanol reforming: Influence of the reaction mechanism on catalysts performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 8921–8928, 2010.

PONEC, V.; BOND, G. C. **Catalysis by metals and alloys**. Amsterdam: Elsevier, 1995. 744 p.

RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; HOMES, N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2459–2467, 2008.

SANCHEZ, E. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14740–14746, 2012.

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

SIERVO, A. DE. **Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fótons**. 2002. 153f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de física, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2002.

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

TAKANABE, K.; AIKA, K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Sustainable hydrogen from

bio-oil - Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 101–108, 2004.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; INAZU, K.; BABA, T.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. STEAM REFORMING of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 263–269, 2006a.

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

TANG, C.; CHUANG, S. S. C. The effect of reduction of pretreated NiO e ZnO catalysts on the water e gas shift reaction for hydrogen production as studied by in situ DRIFTS / MS. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 2, p. 788–797, 2014.

VAGIA, E. C.; LEMONIDOU, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2489–2500, 2008.

VITA, A.; PINO, L.; CIPITÌ, F.; LAGANÀ, M.; RECUPERO V. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 47–58, 2014.

WANG, L.; LIU, H.; LIU Y.; CHEN Y.; YANG, S. Effect of precipitants on Ni-CeO₂ catalysts prepared by a co-precipitation method for the reverse water-gas shift reaction. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 969–974, 2013.

YANG, Y.; MA, J.; WU, F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 877–882, 2006.

YUE, Y. Z.; LIU, F.; ZHAO, L.; ZHANG, L.H.; LIU, Y. Loading oxide nano sheet supported Ni–Co alloy nanoparticles on the macroporous walls of monolithic alumina and their catalytic performance for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 22, p. 7052–7063, 2015.

ZHENG, Z.; LI, N.; WANG, C.; LI, D.; MENG, F.; ZHU, Y. Effects of CeO₂ on the microstructure and hydrogen evolution property of Ni-Zn coatings. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 88–91, 2013.

ZHU, J.; PENG, X.; YAO, L.; DENG, X.; DONG, H.; TONG, D.; HU, C. Synthesis gas production from CO₂ reforming of methane over Ni–Ce/SiO₂ catalyst: The effect of calcination ambience. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 117–126, 2013.

WATTS, J.F. **Microscopy Handbooks**: An introduction to surface analysis by electron spectroscopy. Oxford: Oxford Science, 1990. 85 p.