Thaís Aparecida Maia

**Desenvolvimento de catalisadores de Ni/CeO₂-ZrO₂ com
adição de promotores para produção de hidrogênio e/ou
gás de síntese a partir da reação de reforma a vapor de
álcoois**

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos, da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**São Carlos
2012**

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais e meus irmãos que sempre estiveram ao meu lado,
apoando em todas as decisões e acreditando sempre na minha vitória.*

AGRADECIMENTOS

Acredito que sem Deus, sem família e sem pessoas amigas, nenhum trabalho é possível, por isso tenho muito que agradecer:

- ✓ *Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado o dom da vida e fé para correr atrás do que quero;*
- ✓ *Aos meus queridos pais, que durante toda minha vida sempre me incentivou a dar o melhor de mim a ir atrás dos meus sonhos e sempre com carinho me apoiar em minhas decisões, sejam elas quais forem;*
- ✓ *Aos meus queridos irmãos Talmo, Telma e José Guilherme que sempre me apoiaram e ajudaram inclusive longe, durante meu estágio em Madri;*
- ✓ *A professora e amiga Elisabete Moreira Assaf, não só pela orientação e disponibilidade, mas também pela dedicação e preocupação comigo;*
- ✓ *Ao professor José Luis Garcia Fierro por me receber com tanta atenção em seu grupo de pesquisa, sempre preocupado com minha adaptação a Madri e disponível a ajudar em meu projeto de pesquisa;*
- ✓ *Ao pesquisador Rufino Navarro que, juntamente ao professor Fierro, abriu as portas de seus laboratórios para que fosse possível o desenvolvimento do meu projeto de “doutorado sanduíche”;*
- ✓ *A pesquisadora e amiga Consuelo Alvarez-Galvan, que durante meu estágio se mostrou disponível desde a montagem de equipamentos até a discussão dos resultados, além de sua grande amizade;*
- ✓ *As amigas Noelia Mota e Laura Barrio, pela grande ajuda e paciência comigo durante minhas análises de DRIFTS, além da amizade que fizemos;*
- ✓ *Aos queridos amigos do grupo de pesquisa do ICP – Madri: Juanma, Rosa, Cristina, a doce Gema, Gofuen, Bárbara, Noelia Alf, Inma, Maria José, Ana Carolina, Maria José (La Wapi!), Silvia, Patri, Maricarmém, Javi, Fran, Aldossari, Beatriz Poceiro, Beatriz Arredondo, Paco e Sérgio. Agradeço pela amizade que tiveram comigo e paciência em me ajudar em diversas coisas durante meu estágio em Madri.*
- ✓ *Aos amigos Luis (México), Cecília (Chile) e Rafa (México), que juntamente comigo, compartilharam a saudade que sentíamos de nossas famílias e amigos;*
- ✓ *Aos amigos de Madri: Nacho, Rosário, Mariano, Alberto, Josias e as senhoras Glória e Martina por me acolherem com tanto carinho;*
- ✓ *A minha amiga Bárbara, brasileira que conheci em Madri, que para mim foi exemplo de persistência;*
- ✓ *A minha amiga e professora de espanhol Grazielli que, mesmo com o tempo tão curto que teve para me preparar para o exame de proficiência em espanhol, sempre acreditou em mim;*
- ✓ *Ao amigo Yvan, por seu apoio e também ajudando muito a melhorar minha conversação em espanhol;*

- ✓ *A amiga Alessandra, um agradecimento especial por sua amizade, companheirismo no nosso grupo de pesquisa e exemplo de determinação e competência;*
- ✓ *Aos amigos Vivian, Flávio e Kariny, pela disponibilidade em me ajudar em assuntos do nosso grupo de pesquisa, principalmente durante o período em que eu estava em Madri;*
- ✓ *A todos os amigos do laboratório Eurico, Alessandra, Vivian, Flavinha, Kariny, Flávio, Yvan, Guilherme, Fran, Patrícia, Paulo e Camila por estarem dispostos a ajudar sempre quando precisei;*
- ✓ *Aos técnicos da CAQI pela ajuda na realização das análises;*
- ✓ *Aos meus queridos amigos Matheus, Flávia, Deborah, Paula e Natália, por todo apoio e amizade durante tanto tempo.*

SUMÁRIO

Página

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Reações apresentadas	
Resumo	
Abstract	
1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Reforma a vapor de etanol (RVE)	24
2.2 Reforma a Vapor de Glicerol (RVG)	29
2.3 Óxidos de cério (CeO_2) e zircônio (ZrO_2) e suas propriedades como suportes	34
3. OBJETIVOS	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Reagentes e Gases Utilizados	42
4.2 Preparação de suportes e catalisadores	43
4.2.1 Preparação dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	43
4.2.2 Preparação dos catalisadores	45
4.2.2.1. Método de impregnação do metal níquel sobre os suporte	45
4.2.2.2. Método de polimerização em única etapa	46
4.2.2.3. Preparação dos catalisadores com adição de metais nobres	47
4.2.3 Tratamentos térmicos	47
4.2.3.1 Calcinação	47
4.2.3.2 Ativação	48
4.3. Caracterização dos suportes e catalisadores	48
4.3.1 Difração de raios X pelo método do pó	48
4.3.2 Espectroscopia Raman	50
4.3.3 Redução a Temperatura Programada com H_2 (RTP – H_2)	51
4.3.3.1 Preparação das amostras para análise de redução a temperatura programada	52
4.3.4 Capacidade de estocagem de oxigênio (OSC)	52
4.3.5 Fisissorção de Nitrogênio	53
4.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa do CO adsorvido – DRIFTS com CO	55
4.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa acoplado a espectroscopia de massas para estudo da reação de reforma a vapor de etanol – DRIFTS/MS - Etanol	56
4.3.8 Absorção de Raios X (XAS) – XANES RTP- H_2	57
4.3.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	58

4.3.10 Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.4. Ensaio catalítico	61
4.4.1. Análise dos produtos líquidos	63
4.4.1.1 Quantificação de etanol/glicerol não reagido	63
4.4.1.2 Identificação dos produtos líquidos da reação de RVG	63
4.4.2. Análise dos produtos da reação – Cálculo da conversão, seletividade e rendimentos	64
4.4.3 Análise do carbono formado	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 Suportes CeO ₂ -ZrO ₂	68
5.1.1 Difração de Raios X	68
5.1.2 Espectroscopia Raman	71
5.1.3 Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	73
5.1.4 XANES – RTP H ₂ na borda Ce L _{III} para os suportes	75
5.1.5 Características estruturais dos suportes CeO ₂ -ZrO ₂	77
5.1.6. Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa – DRIFTS com CO	79
5.2 Catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	83
5.2.1 Difração de Raios X	83
5.2.2 Espectroscopia Raman	84
5.2.3 Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	86
5.2.4 Absorção de Raios X (XAS) – XANES RTP-H ₂	87
5.2.4.1 XANES-RTP H ₂ – Borda K de Ni	87
5.2.4.2 XANES-RTP H ₂ – Borda L _{III} de Ce	89
5.2.5 Características estruturais dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	91
5.2.6 Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa – DRIFTS com CO	92
5.2.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X – Catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	95
5.2.8 Ensaio catalítico sobre os catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	101
5.2.8.1 Reações de Reforma a Vapor de Glicerol	101
5.2.8.2 Reações de reforma a vapor de etanol	107
5.2.8.3 Efeito da temperatura nas reações de reforma a vapor de etanol sobre catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	111
5.3 Catalisadores NiC50Z	114
5.3.1 Difração de raios X pelo método do pó	114
5.3.2 Espectroscopia Raman	116
5.3.3 Redução a temperatura programada com H ₂ (RTP-H ₂) para os catalisadores NiC50Z	118
5.3.4. Fisissorção de N ₂ – Catalisadores NiC50Z	121
5.3.5. Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa (DRIFTS com CO) – Catalisadores NiC50Z	122

5.3.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) – Catalisadores NiC50Z	124
5.3.7 Ensaios catalíticos sobre os catalisadores NiC50Z	132
5.3.7.1 Reações de Reforma a Vapor de Glicerol	132
5.3.7.2. Reações de Reforma a Vapor de Etanol – efeito da temperatura	139
Reação de Reforma a Vapor de Etanol para o suporte C50Z	139
Reação de Reforma a Vapor de Etanol para os catalisadores NiC50Zimp e NiC50Zpol	141
5.4 Catalisadores de M10%NiC50Zpol (M = Rh, Ru, Pt e Au)	147
5.4.1 Difração de Raios X pelo método do pó – catalisadores M10%NiC50Z _{pol}	147
5.4.2 Características estruturais dos catalisadores M10%NiC50Z _{pol}	149
5.4.3 Espectroscopia Raman	149
5.4.4 Redução a Temperatura Programada com H ₂ (RTP-H ₂)	151
5.4.5 Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa (DRIFTS com CO) – Catalisadores M10%NiC50Z _{pol}	155
5.4.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) - Catalisadores M10%NiC50Z _{pol}	159
5.4.7 Ensaios catalíticos sobre os catalisadores M10%NiC50Z _{pol}	167
5.4.7.1 Reações de Reforma a Vapor de Glicerol	167
5.4.7.2. Reações de Reforma a Vapor de Etanol	173
5.5 Reações de reforma a vapor de etanol acompanhadas por DRIFTS e espectrometria de massas (MS)	179
5.6 Análise dos catalisadores após a reação de reforma a vapor de glicerol – Formação de carbono sobre os catalisadores	198
5.6.1 Análise de Difração de Raios X após a reação de RVG	198
5.6.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) dos catalisadores antes e após reação	200
6 CONCLUSÕES	206
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	209
ANEXO A – Padrões do JCPDS para identificação das estruturas cristalinas	230
ANEXO B: Cálculo do consumo de H ₂ e redutibilidade nas análises de RTP	231
ANEXO C: Dados obtidos por Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)	233
ANEXO D: Principais bandas identificadas através das análises de DRIFTS – CO e de DRIFTS/MS para a reação de Reforma a Vapor de Etanol	237

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. O aumento na produção de biodiesel e conseqüente produção de glicerol bruto leva a diminuição no preço do glicerol.	22
Figura 2: Projeção global da produção de glicerol.	23
Figura 3: Principais aplicações industriais da glicerina.	23
Figura 4. Número de publicações sobre o tema Reforma a Vapor de Etanol decorrente na literatura, no período de 1982-2012.	25
Figura 5. Número de publicações sobre o tema Reforma a Vapor de Glicerol decorrente na literatura, no período de 2002-2011.	29
Figura 6 - Esquema de reação proposto de acordo com os intermediários identificados.	30
Figura 7. Estrutura cúbica fluorita de CeO_2 estequiométrica - grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.	35
Figura 8: Estrutura do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.	36
Figura 9: Diagrama de fase experimental do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	37
Figura 10: Redução de CeO_2 .	39
Figura 11. Mecanismo reacional ocorrente durante o processo de polimerização – Método Pechini	44
Figura 12: Linha de reação utilizada para testes catalíticos.	62
Figura 13: Reator utilizado na reação catalítica.	62
Figura 14 - Esquema de formação de C filamentosos em um catalisador de Ni.	66
Figura 15. (A) Difratomogramas dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. (B) Deslocamento do pico principal de difração de CeO_2 com a adição de Zr. (C) Presença da fase tetragonal na estrutura do suporte C25Z.	69
Figura 16: Espectros Raman dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ estudados.(A) Espectros Raman dos cinco suportes estudados. (B) Espectros Raman dos suportes de óxidos mistos e suporte puro Z.	71
Figura 17: Perfis de redução dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ estudados.	74
Figura 18. Espectros XANES- RTP H_2 para o suporte C na borda Ce L_{III} .	76
Figura 19. Espectros XANES de referencia para borda Ce L_{III} .	76
Figura 20. Espectros XANES- RTP H_2 para o suporte C50Z na borda Ce L_{III} .	77

Figura 21. Espectros DRIFTS registrados durante contato da superfície dos suportes com CO a Tamb e 400°C.	80
Figura 22. Íon correspondente a espécie carbonato bidentado.	81
Figura 23. Difrátogramas dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ .	83
Figura 24. Espectros Raman dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ .	85
Figura 25. Perfis de RTP dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ .	87
Figura 26: Espectro XANES-H ₂ <i>in situ</i> para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z.	88
Figura 27: Espectros XANES dos compostos de referencia (Ni metálico e NiO).	89
Figura 28. Perfis XANES RTP H ₂ <i>in situ</i> na borda Ce L _{III} para os catalisadores 5%NiCeO ₂ -ZrO ₂ .	90
Figura 29. Comparação entre os espectros de redução dos catalisadores a 650°C – influência da adição de Zr ao suporte na redução.	91
Figura 30. Espectros DRIFTS de CO adsorvido sobre os catalisadores a Tamb, em função do tempo de exposição do catalisador em fluxo de CO (5%CO:He).	93
Figura 31: Comparação das intensidades das bandas nos espectros de DRIFTS para os catalisadores estudados.	95
Figura 32. Espectros XPS dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ – calcinados.	96
Figura 33. Espectros XPS dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ – reduzidos.	99
Figura 34. Distribuição dos produtos gasosos do branco da RVG a 700°C, longo de 3h de reação.	101
Figura 35. Influencia da temperatura (400°C a 700°C) na formação de produtos gasosos para os catalisadores 5%NiC, 5%NiC50Z e 5%NiZ.	103
Figura 36. Ensaios catalíticos de RVG para os catalisadores 5%NiCeO ₂ -ZrO ₂ a 700°C.	104
Figura 37. Distribuição dos produtos gasosos nos ensaios catalíticos de reforma a vapor de etanol a 600°C.	109
Figura 38. Distribuição dos produtos gasosos para 5%NiZ e 5%NiC50Z na RVE a 400°C e 500°C, durante 3h.	111

Figura 39. Difratoograma dos catalisadores nos quais se varia o teor metálico e o método de preparação (A): método de impregnação; (B) polimerização em única etapa.	114
Figura 40. Espectros Raman dos catalisadores nos quais foi variada a carga metálica e o método de preparação. (A) catalisadores preparados por impregnados; (B) catalisadores preparados por polimerização em única etapa.	117
Figura 41. Perfis de redução dos catalisadores NiC50Z preparados pelos métodos de impregnação e polimerização em única etapa.	119
Figura 42. Espectros DRIFTS de CO adsorvido a Tamb, sobre os catalisadores NiC50Z preparados por impregnação e polimerização em única etapa, em função do tempo de exposição do catalisador em fluxo de CO (5%CO:He).	123
Figura 43. Espectros de XPS dos catalisadores NiC50Z _{imp} na região Ni2pCe3d na forma calcinada.	125
Figura 44. Espectros de XPS dos catalisadores Ni/C50Z _{imp} na forma reduzida (reduzidos <i>in situ</i> a 650°C).	128
Figura 45. Espectros de XPS dos catalisadores NiC50Z _{pol} na região Ni2pCe3d na forma calcinada.	129
Figura 46. Espectros de XPS dos catalisadores Ni/C50Z _{pol} na forma reduzida (reduzidos <i>in situ</i> a 650°C).	130
Figura 47. Influencia da temperatura (500°C a 700°C) na formação de produtos gasosos para os catalisadores 5%NiC50Z, 10%NiC50Z e 10%NiC50Z preparados pelo método de impregnação.	132
Figura 48. Influencia da temperatura (500°C a 700°C) na formação de produtos gasosos para os catalisadores 5%NiC50Z, 10%NiC50Z e 10%NiC50Z preparados pelo método de polimerização em única etapa.	134
Figura 49. Ensaio catalítico de RVG para o suporte C50Z a 700°C e 3h de reação.	135
Figura 50. Ensaios catalíticos de RVG para os catalisadores NiC50Z _{imp} e NiC50Z _{pol} durante 6h de reação a 700°C.	137
Figura 51. Estudo do efeito da temperatura na RVE sobre o suporte C50Z a 400°C, 500°C e 600°C durante 2h em cada temperatura.	140

Figura 52. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador 15%NiC50Z _{imp} a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.	141
Figura 53. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador 10%NiC50Z _{pol} a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.	144
Figura 54. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador 15%NiC50Z _{pol} a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.	145
Figura 55. Difratoograma dos catalisadores 10%NiC50Z _{pol} e M10%NiC50Z _{pol} (M=Au, Pt, Ru e Rh).	148
Figura 56. Espectros Raman dos catalisadores 10%NiC50Z _{pol} (não promovido) e M10%NiC50Z _{pol} (promovidos, M = Au, Pt, Ru e Rh).	150
Figura 57. Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com metais nobres.	151
Figura 58. Espectros DRIFTS de CO adsorvido a T _{amb} , sobre os catalisadores M10%NiC50Z _{pol} em função do tempo de exposição do catalisador em fluxo de CO (5%CO:He).	156
Figura 59. (A) Influência do metal nobre na interação entre CO e Ni. (B) Comparação entre os catalisadores para análise da interação entre metal nobre e CO.	159
Figura 60. Espectros de XPS para o catalizador Au10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Au4f.	161
Figura 61. Espectros de XPS para o catalizador Pt10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Pt4d _{5/2} .	162
Figura 62. Espectros de XPS para o catalizador Rh10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Rh3d.	163
Figura 63. Espectros de XPS para o catalizador Ru10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Ru3d.	164
Figura 64. Ensaios catalíticos de RVG para os catalisadores M10%NiC50Z _{pol} com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a 600°C.	168
Figura 65. Ensaios catalíticos de RVG para os catalisadores M10%NiC50Z _{pol} com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a 700°C.	171

Figura 66. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ com razão molar água:etanol de 3:1, a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.	174
Figura 67. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador $Au10\%NiC50Z_{pol}$ com razão molar água:etanol de 3:1, a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.	176
Figura 68. Espectros de DRIFT durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z _{imp} Tamb até 400°C.	181
Figura 69. Espectros de DRIFT durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z _{imp} T=400°C.	182
Figura 70: Perfis de espectrometria de massas durante as reações de reforma a vapor de etanol em função da temperatura sobre os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z _{imp} .	184
Figura 71. Espectros de DRIFT durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre o catalisador 10%NiC50Z _{pol} . Tamb até 400°C.	185
Figura 72. Espectros DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre o catalisador 10%NiC50Z _{pol} . T = 400°C.	187
Figura 73: Perfis de espectrometria de massas durante as reações de reforma a vapor de etanol em função da temperatura sobre o catalisador 10%NiC50Z _{pol} .	189
Figura 74. Espectros DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ e $Au10\%NiC50Z_{pol}$. Espectros de Tamb a T=400°C.	190
Figura 75. Espectros DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ e $Au10\%NiC50Z_{pol}$. T = 400°C.	193
Figura 76: Perfis de espectrometria de massas durante as reações de reforma a vapor de etanol em função da temperatura sobre os catalisadores $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ e $Au10\%NiC50Z_{pol}$	195
Figura 77. Difratomogramas dos catalisadores 5%NiC50Z _{imp} , 10%NiC50Z _{pol} e $Au10\%NiC50Z_{pol}$ após reação ensaios catalíticos de RVG a 700°C durante 6h.	199

Figura 78. Micrografias do catalisador 5%NiC50Z _{imp} com ampliação de 10 mil vezes (em detalhe é apresentada ampliação de 25 mil vezes): (A) catalisador fresco, antes da reação; (B) catalisador após reação de RVG a 700°C durante 6h.	201
Figura 79. Micrografias do catalisador 10%NiC50Z _{pol} com ampliação de 10 mil vezes (em detalhe é apresentada ampliação de 25 mil vezes): (A) catalisador fresco, antes da reação; (B) catalisador após reação de RVG a 700°C durante 6h.	203
Figura 80. Micrografias do catalisador Au10%NiC50Z _{pol} com ampliação de 10 mil vezes (em detalhe é apresentada ampliação de 25 mil vezes): (A) catalisador fresco, antes da reação; (B) catalisador após reação de RVG a 700°C durante 6h.	205
Figura 81: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H ₂ nas análises de redução a temperatura programada dos suportes.	231
Figura 82: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H ₂ nas análises de redução a temperatura programada dos catalisadores.	231

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de rede calculados para os suportes CeO ₂ -ZrO ₂ .	69
Tabela 2. Propriedades estruturais dos suportes CeO ₂ -ZrO ₂ .	78
Tabela 3. Propriedades estruturais dos catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ .	92
Tabela 4. Energias de ligação (eV) e razões atômicas na superfície para os catalisadores 5%NiCeO ₂ -ZrO ₂ . calcinados.	97
Tabela 5. Energias de ligação (eV) e razões atômicas na superfície para os catalisadores 5%NiCeO ₂ -ZrO ₂ reduzidos.	100
Tabela 6. Conversão do glicerol, carbono formado e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores 5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ .	107
Tabela 7. Líquidos formados, carbono e conversão de etanol a 600°C (6h de reação).	108
Tabela 8. Distribuição dos produtos gasosos formados (seletividade em %mol.).	110
Tabela 9. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e produtos gasosos formados (seletividade em %mol.) para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z a 400°C e 500°C.	112
Tabela 10. Parâmetro de rede e tamanho de cristalito para os catalisadores NiC50Z preparados pelos métodos de impregnação e polimerização em única etapa.	116
Tabela 11. Dados de redução obtidos a partir dos perfis de RTP-H ₂ apresentados na Figura 40 – catalisadores preparados por impregnação e polimerização em única etapa.	121
Tabela 12. Valores de área superficial determinados para os catalisadores preparados por impregnação e polimerização em única etapa.	121
Tabela 13. Energia de ligação e razões atômicas superficiais nos catalisadores NiC50Z _{imp} (calcinados).	125
Tabela 14. Energia de ligação e razões atômicas superficiais nos catalisadores NiC50Z _{imp} reduzidos) <i>in situ</i> com H ₂ a 650°C.	127
Tabela 15. Energias de ligação e relações atômicas para os catalisadores NiC50Z _{pol} (calcinados).	128
Tabela 16. Energias de ligação (eV) e relações atômicas nos catalisadores NiC50Z _{pol} reduzidos <i>in situ</i> com H ₂ a 650°C.	131
Tabela 17. Conversão do glicerol, carbono formado e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores NiCZ _{imp} e NiCZ _{pol} na reação de RVG a 700°C.	136

Tabela 18. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para o suporte C50Z na RVE a 400, 500 e 600°C.	140
Tabela 19. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores NiC50Z _{imp} na RVE a 400, 500 e 600°C.	142
Tabela 20. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores NiC50Z _{pol} na RVE a 400, 500 e 600°C.	146
Tabela 21. Propriedades estruturais dos catalisadores de Ni com adição de promotores (M10%NiC50Z _{pol}).	149
Tabela 22. Dados de redução obtidos a partir dos perfis de RTP-H ₂ apresentados na Figura 56 – catalisadores M10%NiC50Z _{pol} (M = Au, Rh, Ru e Pt.	154
Tabela 23. Energia de ligação dos níveis eletrônicos para os elementos dos catalisadores M10%NiC50Z _{pol} .	166
Tabela 24. Razões atômicas na superfície dos catalisadores M10%NiC50Z _{pol} .	167
Tabela 25. Conversão do glicerol, formação de carbono e porcentagem molar dos produtos gasosos analisados para os catalisadores M10%NiC50Z _{pol} com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a 600°C.	170
Tabela 26. Conversão do glicerol, formação de carbono e porcentagem molar dos produtos gasosos analisados para os catalisadores M10%NiC50Z _{pol} com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a 700°C.	172
Tabela 27. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para o catalisador Pt10%NiC50Z _{pol} na RVE a 400, 500 e 600°C.	176
Tabela 28. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para o catalisador Au10%NiC50Z _{pol} na RVE a 400, 500 e 600°C.	177

REÇÕES APRESENTADAS

$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 3\text{H}_2$	Reação 28
$\text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$	Reação 29
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 30
$\text{CH}_3\text{COH}_{(a)} + \text{OH}_{(a)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_{(a)} + \text{H}_2$	Reação 31
$\text{CH}_3\text{CHO}_{(a)} \rightarrow \text{CH}_{3(a)} + \text{CO}_{(a)}$	Reação 32
$\text{CH}_{3(a)} + \text{H}_{(a)} \rightarrow \text{CH}_4$	Reação 33
$\text{CH}_3\text{COO}_{(a)} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_{3(a)}$	Reação 34
$\text{Pt} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Pt-CO}$	Reação 35
$\text{Pt-CO} + \text{S-OH} \rightleftharpoons \text{S-HCOO} + \text{Pt}$	Reação 36
$\text{H}_2\text{O(g)} + \text{S} \rightleftharpoons \text{S-H}_2\text{O}$	Reação 37
$\text{S-HCOO} + \text{S-H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{S-OH} + \text{S}$	Reação 38
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 39
$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 40
$\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 41

EQUAÇÕES APRESENTADAS

		Página
$n \lambda = 2d \sin \theta$	(Equação 1)	49
$D_{\text{suporte}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$	(Equação 2)	49
$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)}{V_m C p_0} p$	(Equação 3)	53
$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g)$	(Equação 4)	53
$v^{1/2} \propto Z$	(Equação 5)	60
$(E/h)^{1/2} = ZC$	(Equação 6)	60
$\frac{1}{d_{(111)}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$	(Equação 7)	68
$N_{H_2} = \frac{A_e \times n}{Ac}$	(Equação 8)	232
$N_T = n_{\text{óxido}} \times n_{H_2 \text{ reação}}$	(Equação 9)	232

RESUMO

A crescente busca por fontes alternativas de energia tem despertado o interesse no uso do hidrogênio e do gás de síntese obtidos a partir de fontes renováveis. Dentre essas fontes destacam-se o etanol, produzido no Brasil a partir da cana-de-açúcar e com uma rede de abastecimento já desenvolvida, e o glicerol, obtido como subproduto na produção do biodiesel. Hidrogênio e gás de síntese podem ser obtidos a partir da reação de reforma a vapor de etanol e glicerol (RVE e RVG), levando assim a crescente interesse no desenvolvimento de catalisadores eficientes no processo de produção de H_2 e gás de síntese a partir desses álcoois.

Na presente tese foram estudados catalisadores de níquel suportados em soluções sólidas de $Ce_xZr_{1-x}O_2$, visando avaliar o desempenho dos mesmos nas reações de RVE e RVG. Os suportes foram preparados através do método *Pechini* e os catalisadores foram preparados por impregnação e polimerização em única etapa, variando-se o teor metálico em 5, 10 e 15% em massa. Sobre o catalisador com melhor desempenho catalítico foram adicionados, por impregnação, os seguintes metais nobres (promotores): Rh, Ru, Pt e Au (1% em massa).

Os suportes e catalisadores foram caracterizados por difração de Raios X (DRX); espectroscopia Raman, redução a temperatura programada com H_2 (RTP H_2), capacidade de estocagem de oxigênio (OSC); fisissorção de N_2 (método B.E.T.); espectroscopia na região do infravermelho com reflectância difusa com CO (DRIFTS – CO), espectroscopia de absorção de Raios X (XAS – XANES RTP- H_2), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectroscopia dispersiva de Raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os ensaios catalíticos foram realizados nas temperaturas de 600 e 700°C para a RVG e a 400, 500 e 600°C para a RVE, utilizando uma razão água:álcool de 3:1. Foram realizados também análises de DRIFTS acoplado a um espectrômetro de massas visando identificar os intermediários formados durante a reação de RVE. A partir dos ensaios catalíticos observou-se que a composição do suporte, o teor metálico e o método de preparação influenciam na seletividade em produtos gasosos devido a mudanças estruturais causadas, principalmente na dispersão da fase ativa sobre o suporte. Além disso, observou-se que a adição de metais nobres favoreceu uma menor deposição de carbono sobre os catalisadores.

ABSTRACT

The growing interest for alternative energy sources has stimulated the interest in the use of hydrogen and syngas obtained from renewable sources. Among these sources, the use of ethanol produced in Brazil from sugar cane and with a supply network already developed, and glycerol obtained as a byproduct in the biodiesel production have been highlighted in the last years.

Hydrogen and syngas can be produced from steam reforming of ethanol and glycerol reactions (SRE and SRG), leading to a growing interest in the development of efficient catalysts for the production of H_2 and syngas from these alcohols.

In the present thesis, catalysts of nickel supported on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solution were studied, with the goal of evaluating the performance of those in the SRE and SRG reactions. The supports were prepared by Pechini method and the catalysts were synthesized by impregnation and polymerization method in one step, with nickel loads of 5 wt.%, 10 wt.% and 15 wt.%. On the catalyst with better catalytic performance, it was impregnated 1wt% of Rh, Ru, Pt or Au as promoter.

Supports and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, temperature-programmed reduction (TPR), oxygen storage capacity (OSC), N_2 physisorption (B.E.T. method), Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy with CO (DRIFTS - CO), X-ray absorption near edge structure (XANES - TPR H_2), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Scanning electron microscopy (SEM).

The catalytic tests of SRG were performed at 600 and 700°C and for SRE at the tests were carried out at 400, 500 and 600°C. The feed of water:alcohol was in the molar ratio of 3:1. DRIFTS coupled to a mass spectrometer analyzes was also carried out to identify the intermediates formed during the SRE. From the catalytic tests it was possible to observe that the support composition, metal load and preparation method influenced the selectivity to gaseous products, probably due to structural changes caused, mainly in the dispersion of the active phase on the support. Also, it was observed that the addition of noble metals favored a lower carbon deposition on the catalysts.

1 INTRODUÇÃO

A geração e distribuição de energia se tornaram essenciais para a obtenção de resultados satisfatórios no setor industrial, pois o trabalho executado pelas máquinas, que são cada vez mais comuns no processo produtivo, só é possível através de energia. Portanto, esse processo intensificou a dependência da utilização de combustíveis, em especial os de origem fóssil: petróleo, carvão mineral e gás natural. Porém, essas fontes de energia não renováveis são questionáveis do ponto de vista ambiental, por liberarem alta concentração de CO₂ na atmosfera, o que é associado diretamente ao aquecimento global (MIDILLI; DINCER, 2008).

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis e a poluição causada pela demanda contínua de energia nos leva a buscar soluções diversificadas baseadas em fontes renováveis de energia. Entre elas, a geração de combustíveis que não produzam poluentes atmosféricos ou que produzam em pequena quantidade, além de diminuir a dependência econômica de fontes externas de energia (IRIONDO *et al.*, 2011).

Neste contexto, surgem os combustíveis obtidos a partir de plantas ou resíduos orgânicos, chamados biocombustíveis, que podem ajudar a minimizar a emissão de CO₂ (MIGUEL; ANDRADE, 1990). Dentre estes, destacam-se o etanol e o biodiesel.

O emprego de metanol e etanol derivados de biomassa, vem encontrando um mercado crescente como consequência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, causada por emissões veiculares (MIGUEL; ANDRADE, 1990). No caso específico do Brasil, a tradição em cultura de cana de açúcar, aliada a uma conjuntura econômica surgida com o aumento do preço do petróleo no início dos anos 70, levaram o país a utilizar, a partir daquela década, etanol produzido a partir da cana de açúcar, na forma hidratado puro e etanol anidro em mistura (22±2 % v/v) com gasolina, como combustíveis para a sua frota veicular leve (PEREIRA; ANDRADE, 1998).

A obtenção industrial de etanol se dá pela síntese a partir do etileno, como sub-produto de determinados processos, ou por fermentação do açúcar, amido ou celulose. No caso do Brasil, o principal método para obtenção de etanol baseia-se na fermentação de açúcar de cana (Reação 1):

Comparado ao metanol, o etanol não é considerado tóxico, de tal forma que em um ambiente apropriadamente ventilado, a probabilidade de intoxicação por inalação é baixa

(PEREIRA;ANDRADE, 1998). O etanol não tem efeito cumulativo no corpo, já que é completamente oxidado a CO₂ e água em um breve intervalo de tempo.

O desenvolvimento comercial do biodiesel tem recebido muito investimento, tanto no Brasil como Europa e Estados Unidos, nos últimos 10 anos. A superioridade do biodiesel comparado ao diesel proveniente do petróleo, quando se considera os benefícios ambientais (livre de enxofre e baixa emissão de gases nocivos), bem como o melhor desempenho do motor (melhora a lubricidade e maior concentração de cetanos que favorecem a combustão completa), tem levado diversas nações a usar o biodiesel como combustível alternativo, visando minimizar a poluição do ar atmosférico, provocada pelo aumento da frota de veículos (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED,2010).

O biodiesel é produzido a partir da reação de transesterificação (Reação 2). A reação de transesterificação é uma alcoólise catalítica da biomassa derivada de ésteres metílicos de ácidos graxos, na qual a razão glicerol:biodiesel é de 1:10

A demanda e produção de biodiesel têm crescido nos últimos anos, porém, essa produção tem alto custo, quando comparada a produção do diesel convencional. Esta diferença no preço é devida a uma série de fatores, entre eles a formação de glicerol como subproduto no processo de transesterificação (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED,2010).

Estequiometricamente, a produção de glicerol corresponde a 10% em massa da produção total de biodiesel. A produção de biodiesel na Europa aumentou 28% entre 2000 e 2006, enquanto nos Estados Unidos a produção dobrou no mesmo período. O governo do Canadá também investiu na produção de 500 milhões de toneladas de biodiesel para atender ao protocolo de Kyoto (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED,2010; SMITH,2012). As Figuras 1 e 2 apresentam a evolução da produção de biodiesel nos últimos anos e a sua influência na produção e no preço do glicerol.

Figura 1. O aumento na produção de biodiesel e conseqüente produção de glicerol bruto leva a diminuição no preço do glicerol.

FONTE: RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.987-1000, 2010.

A produção de biodiesel implica em uma produção de glicerol com 80-88% de pureza. Para as atuais aplicações comerciais do glicerol, indústrias químicas, farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, não é possível lidar com esse excesso de produção, além da necessidade de purificar esse glicerol para satisfazer ao grau de pureza exigido para utilização em escala industrial (98%) (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). O termo glicerol aplica-se apenas ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente com 95% de glicerol. Vários níveis e designações são utilizados, de acordo com o conteúdo de glicerol. A chamada “glicerina loira” é normalmente designada para a glicerina proveniente dos processos de produção de biodiesel, nos quais a fase glicerínica passa por um tratamento ácido para neutralização do catalisador utilizado e remoção de possíveis ácidos graxos formados. Em geral esta glicerina contém 80% de glicerol, além de água, metanol, e sais (MIGUEL; ANDRADE, 1990).

Desta maneira, a grande produção de glicerol (Figura 2) tem se tornado um problema para a produção de biodiesel, tornando-se necessário encontrar novas aplicações para o glicerol, bem como a redução dos custos de produção, estocagem e manuseio do mesmo (IRIONDO *et al.*, 2011). Assim, atentos ao volume extra de glicerol produzido, vários pesquisadores voltaram seus estudos para essa interessante molécula. A Figura 3 apresenta a distribuição percentual de aplicações habituais da glicerina, considerando como base o ano 2000 (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 2: Projeção global da produção de glicerol.

FONTE: RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.987-1000, 2010.

Figura 3: Principais aplicações industriais da glicerina.

FONTE: MOTA, C. J. A.; SILVA, C.X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina obtida da produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

A partir de diversos estudos, foram propostas alternativas para agregar valor ao glicerol. Dentre estas alternativas, destaca-se a oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação, pirólise e a reação de reforma a vapor de glicerol, onde se podem obter vários compostos que vão desde monômeros para produção de materiais poliméricos até combustíveis alternativos tais como hidrogênio e gás de síntese. Da mesma maneira, considera-se interessante também utilização do etanol produzido a partir da biomassa na produção de combustíveis com maior valor agregado. Considerando estes aspectos, uma das possibilidades para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese seria a reação de reforma a vapor de glicerol e de etanol (SANCHEZ;COMELL,2012).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reforma a vapor de etanol (RVE)

A reação de Reforma a Vapor do Etanol (RVE) utiliza energia para decompor esse combustível em hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2). A reação ocorre em dois passos. Em uma primeira etapa, o etanol reage com água, levando à formação de monóxido de carbono (CO) e H_2 (Reação 3). Em seguida, o CO é convertido a CO_2 através da reação de deslocamento gás-água (Reação 4). Desta forma, aproveita-se o CO produzido durante a reforma para a produção de uma quantidade adicional de H_2 (FARRAUTO, 2003).

A reação global de produção de hidrogênio a partir da RVE (Reação 5) leva a formação de 6 mols de H_2 .

A RVE foi pouco estudada até o ano 2000, porém a partir de 2002 vários grupos têm dedicado suas pesquisas a esse tema. A Figura 4 apresenta uma estimativa no número de publicações sobre o assunto da reforma a vapor de etanol, obtido a partir do site “scopus”, (utilizando como palavras chave: *steam*, *reforming*, *ethanol*). A partir do gráfico, é possível observar o crescimento da pesquisa sobre o tema.

Figura 4. Número de publicações sobre o tema Reforma a Vapor de Etanol decorrente na literatura, no período de 1982-2012.

FONTE: SCOPUS Base de referências bibliográficas. Disponível em <<http://www.scopus.com/home.url>> Acesso em 31 mar. 2012.

Um mecanismo de reação, proposto por alguns pesquisadores para a RVE inclui as reações 6 e 7 seguidas das reações de reforma a vapor de CH_4 (Reação 8) e de deslocamento gás-água (Reação 4) (FRENI *et al.*, 2002) Este mecanismo ocorre via formação de acetaldeído, o qual é decomposto em metano e monóxido de carbono. O metano é reformado com vapor d'água e o monóxido de carbono também reage com a água (reação de deslocamento gás-água, Reação 4). Se a reação ocorrer com alta razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, a reação de deslocamento é favorecida, reduzindo a quantidade de CO e aumentando o H_2 .

Outra possibilidade é o etanol ser decomposto diretamente para metano, monóxido de carbono e hidrogênio, conforme a Reação 9.

Dos trabalhos desenvolvidos sobre reação de reforma a vapor de etanol, destaca-se o publicado por Yee *et al.* (2000), que estudaram as reações de etanol sobre Rh/CeO₂ e atribuem ao metal ródio a capacidade de quebrar a ligação C-C da molécula de etanol. Foi

proposto um mecanismo reacional onde ocorre a dissociação da ligação C-C, formando etóxido e H₂ adsorvido, com posterior formação de acetaldeído ou um intermediário (-OCH₂CH₂-), que sofre decomposição, formando CH₃ adsorvido e crotonaldeído (CH₃CH=CHCHO), que se decompõem levando a CO e CH₄. Essas observações foram feitas a partir de estudos de espectroscopia no infravermelho e dessorção a temperatura programada.

Zhang *et al.* (2006) estudaram catalisadores de Co, Ir e Ni suportados em CeO₂, preparados pelo método da deposição-precipitação, para a RVE com respeito à atividade do metal e a estabilidade catalítica. Os ensaios catalíticos foram realizados nas temperaturas de 300°C a 700°C com razão molar água/etanol igual a 3. Os autores observaram que a conversão de etanol aumenta rapidamente com o aumento da temperatura de reação e a completa conversão de etanol em CH₄, CO, CO₂ e H₂ foi atingida a 450°C sobre os catalisadores Ir/CeO₂ e Ni/CeO₂, enquanto que para o catalisador Co/CeO₂ foi necessário um aumento de temperatura, para 500°C para converter o etanol e outros produtos intermediários, como acetaldeído e acetona em produtos com um átomo de carbono. Os autores concluíram que, em baixas temperaturas, a reação de reforma a vapor do etanol depende fortemente da capacidade do metal em quebrar a ligação C-C.

Lui *et al.* (2011) estudaram catalisadores de Cu e Ni suportados em CeO₂ de alta área superficial para reações de RVE para a produção de H₂. O metal cobre foi usado como promotor, com uma porcentagem mássica de 0 a 3%, e 10% de Ni. A atividade e a distribuição dos produtos foram afetadas pelo conteúdo de cobre, e de acordo com os autores, o metal cobre promove a dispersão das partículas de NiO. Um significativo aumento na conversão de etanol e na seletividade para hidrogênio foi obtido para o catalisador com 1,5%Cu, com mais de 80% de conversão de etanol e 60% de seletividade em H₂ a 450°C.

Akiyama *et al.* (2011) estudaram a reação de RVE sobre catalisadores de níquel, dopados com Li, K, Cs, La e Ce, depositados em diferentes suportes. Os autores avaliaram que catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/V₂O₅ a 550°C apresentaram melhor atividade, quando comparados aos catalisadores de níquel suportados em CeO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e MgO. O catalisador suportado em ZrO₂ e dopado com cério promoveu maior formação em hidrogênio que os catalisadores dopados com Li, K, La e Ce. As análises de dessorção a temperatura programada (TPD) acoplada a DRIFTS (espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e reflectância difusa) após adsorção de etanol sobre o catalisador Ni/ZrO₂ (com e sem dopagem com cério), mostraram que o catalisador dopado promove a melhor a quebra da ligação C-H através de espécies CH₃CO que o catalisador não promovido.

Maia *et al.* (2007) estudaram catalisadores de Cu/Ni/ γ -Al₂O₃ com teores de cobre de 2,5 e 5% e teores de níquel de 5 e 15%, preparados pelo método da impregnação, para aplicação na reação de reforma a vapor de etanol. As reações foram realizadas na temperatura de 400°C com razão água/etanol igual a 3, sendo analisado também o efeito da ordem de impregnação dos metais. Os autores verificaram que o catalisador 5Cu/5Ni/Al apresentou a melhor seletividade para hidrogênio dentre os catalisadores estudados. Quando seu desempenho é comparado com o do catalisador 5Ni/5Cu/Al, observa-se uma mudança nas concentrações dos produtos finais, apresentando este último uma menor seletividade para formação de H₂, indicando que a ordem de impregnação dos metais modifica o comportamento catalítico frente à reforma de etanol.

Maia, Assaf e Assaf (2012), em outro trabalho, estudaram catalisadores de cobalto suportados em CeO₂-ZrO₂ para a reação de RVE. Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS – XANES RTP-H₂), espectroscopia Raman e espectroscopia no UV-vis e ensaios catalíticos entre 400° e 600°C. Os autores observaram conversão total do etanol e maior seletividade em H₂ na temperatura de 600°C. Porém, a alta temperatura não favoreceu a reação de deslocamento gás-água, o que foi evidenciado pela menor formação de CO₂, comparada a CO.

Busca *et al.* (2010) estudaram catalisadores Ni-Co-Zn-Al para a reação de RVE e observaram que todos os catalisadores foram ativos. Em 545°C, a seletividade para H₂ aumentou com o aumento do teor de cobalto e o mais seletivo foi o catalisador que não continha níquel, ou seja o Co-Zn-Al de estrutura espinélica. Os autores observaram que o passo mais relevante para a reação é a evolução de espécies acetato como intermediário. A alta seletividade para H₂ e CO₂ obtida entre 500° e 600°C é atribuída ao estado de cobalto menos reduzido, seguido da evolução de espécies acetato a CO₂ e H₂. Em superfícies mais reduzidas (com Ni e/ou menos água na alimentação) as espécies acetato se decompõem preferencialmente produzindo CH₄ ou CO_x.

Vizcaíno *et al.* (2012) estudaram catalisadores de níquel baseado em misturas de óxido NiMAl (M= Mg, Ca, Zn) e NiMgN (N= La, Ce) preparados pelo método de coprecipitação. As caracterizações realizadas evidenciaram diferentes espécies Ni encontradas em cada amostra. Os catalisadores se mostraram muito ativos e seletivos na reação de RVE, porém os catalisadores NiMgLa e NiMgCe levaram a uma formação de considerável quantidade de produtos intermediários, principalmente acetaldeído, desativando mais rápido que NiMAl, por

terem menores tamanhos de cristalitos. A presença de Ca levou a uma dispersão mais efetiva das espécies Ni, favorecendo a produção de H₂, mantendo uma baixa formação de carbono.

Comas *et al.* (2004) estudaram a reação de RVE sobre catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ com 35% em massa de metal, avaliando a influência da temperatura entre 300°C e 500°C e o efeito da razão água/etanol na conversão do etanol e na seletividade dos produtos. Eles observaram que o etanol foi completamente convertido em toda a faixa de temperaturas estudada e a seletividade em H₂ aumentou com o aumento da razão água/etanol. Os autores verificaram que o aumento da razão água/etanol de 1 para 3,3 levou a um decréscimo na formação de carbono, sendo que acima da razão molar 3,3, a formação de carbono permaneceu constante. O aumento da razão molar água/etanol de 3,3 para 6 promoveu a reforma a vapor do CH₄.

Barroso, Galetti e Abello (2011) estudaram catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄, modificados com Pr, preparados por impregnação. A presença de Pr não leva a mudanças morfológicas nos catalisadores e a redutibilidade de Ni²⁺ não sofreu grandes modificações com adição de Pr. Porém, a habilidade do praseodímio de sofrer processos redox foi uma importante característica das amostras com Pr. A adição de Pr diminuiu a velocidade de desativação, afetando a quantidade e o tipo de carbono depositado. O sistema com 2,6%Pr mostrou o melhor desempenho e apesar da presença de carbono filamentosos, este sistema catalítico manteve uma conversão de etanol de 80% durante 40h de reação. A alta resistência a desativação foi atribuída às propriedades redox do óxido de praseodímio.

Choong *et al.* (2011) estudaram catalisadores Ni/Al₂O₃ modificados com cálcio para a reação de RVE. O catalisador com 3% Ca se mostrou mais estável a 400°C durante 24h, enquanto que os catalisadores desativaram facilmente com maiores teores de Ca. A adição de cálcio aumentou o tamanho de partícula de Ni, promovendo a formação de carbono encapsulado, diminuindo a estabilidade do catalisador com 7%Ca. Os autores atribuíram essa desativação ao aumento da densidade da banda de elétrons 3d do Ni (Espectroscopia fotoeletrônica de raios X – XPS), o que promove a dissociação de CH₄ a carbono, favorecendo a desativação. O excelente desempenho do catalisador Ni/3%Ca-Al₂O₃ foi atribuído à efetiva remoção de carbono e a natureza amorfa do carbono depositado. Os autores concluíram, portanto que uma baixa quantidade de Ca foi fundamental para remoção de carbono, através do seu efeito no tamanho de partícula de Ni, banda de valência do catalisador e gaseificação do carbono.

2.2 Reforma a Vapor de Glicerol (RVG)

A reação de Reforma a Vapor de Glicerol (RVG) tem sido recentemente estudada e tem se apresentado como um processo interessante para a produção de H_2 e gás de síntese.

O processo de RVG foi pouco estudado até 2007, porém tem recebido grande atenção de pesquisadores nos últimos anos, como pode ser observado na Figura 5, que ilustra o número de publicações disponíveis no *scopus* entre 2002 e 2011 (considerando as palavras chave: *steam, reforming, glycerol*).

Figura 5. Número de publicações sobre o tema Reforma a Vapor de Glicerol decorrente na literatura, no período de 2002-2011.

FONTE: SCOPUS Base de referências bibliográficas. Disponível em <<http://www.scopus.com/home.url>> Acesso em 31 mar. 2012.

De acordo com a Reação 10, pode se formar até 7 moles de hidrogênio por mol de glicerol através da reação de reforma a vapor de glicerol:

A Reação 10 pode ser vista como a combinação da decomposição do glicerol (Reação 11) e a reação deslocamento gás-água (Reação 4):

As reações 10 e 11 podem ser acompanhadas por outras reações, tais como as apresentadas pelas equações 12 a 18:

Considerando o mecanismo da reação de reforma a vapor de glicerol, Pompeo, Santori e Nichio (2010) estudaram catalisadores de Pt e Ni preparados sobre SiO_2 frente a reação de reforma a vapor do glicerol em temperaturas abaixo de 450°C . A análise dos produtos líquidos nos ensaios catalíticos permitiu identificar intermediários da reação e propor um esquema de reação, apresentado na Figura 6, o qual envolve etapas sucessivas de desidrogenação e ruptura da ligação C-C por dois caminhos diferentes, levando por fim, às emissões de CO e H_2 . Os sistemas baseados em Pt apresentaram uma maior atividade e estabilidade do que os sistemas baseados em Ni. No entanto, o Ni apresentou uma maior seletividade em H_2 e CO_2 , mesmo com uma baixa conversão do glicerol.

Figura 6 - Esquema de reação proposto de acordo com os intermediários identificados.

FONTE: POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Vaporeformación de glicerol. Estudio de catalizadores de Pt y Ni soportados sobre SiO_2 . In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. **Anais...**CD-ROM.

Dentre os trabalhos publicados sobre a reação de RVG destaca-se a análise termodinâmica dessa reação realizada por Adhikari *et al.* (2001,2007). De acordo com os autores, os resultados desse sistema são muito semelhantes aos obtidos na reação de reforma a vapor de etanol, ocorrendo formação de subprodutos tais como hidrogênio, metano, monóxido de carbono e carbono. A produção de H_2 depende de diferentes variáveis de processo, tais

como pressão do sistema, temperatura e razão molar dos reagentes. Nesse estudo, a análise de equilíbrio termodinâmico foi feita a partir das seguintes condições: pressão de 1-5 atm, temperatura de 327°C a 727°C e razão água/ glicerol variando de 1 a 9. O estudo revelou que as melhores condições para a produção de hidrogênio foram: temperatura maior que 627°C, pressão atmosférica e razão molar água/glicerol igual a 9, minimizando dessa forma, a formação de CH₄ e inibindo a formação de carbono.

Outro estudo termodinâmico da reação de RVG visando a produção de hidrogênio, realizado por Chen *et al.* (2009), baseou-se no princípio da minimização da energia livre de Gibbs. Nesse estudo, foi avaliada a variação da temperatura (entre 327 e 727 °C), pressão (1-4bar), razão molar água:glicerol (3:1 – 12:1) e adição de CO₂ ao meio reacional, além de analisarem a formação de carbono na reação de reforma. Os resultados sugeriram que a temperatura mais favorável para a RVG está entre 527 e 577°C, na presença de CO₂, e entre 427 e 477°C, na ausência de CO₂. A melhor razão água/glicerol observada foi aproximadamente 9. A formação de carbono foi verificada em baixas razões água/glicerol e concluiu-se que, a adição de CO₂ pode diminuir essa formação.

Chen *et al.*, em outro trabalho (2011), realizaram um estudo comparativo entre a análise termodinâmica e experimental para a reação de RVG visando a produção de hidrogênio, analisando o efeito da temperatura, pressão e razão água/glicerol. Os resultados mostraram que, tanto a análise termodinâmica, quanto a experimental concordam entre si. A formação de hidrogênio obtida experimentalmente é um pouco menor que a calculada, o que é atribuído ao fato da conversão do vapor ser incompleta. Novamente foi verificado que a RVG é fortemente dependente da razão água:glicerol.

Slinn *et al.* (2007) estudaram a viabilidade da reação de reforma a vapor de glicerol utilizando catalisador de platina em alumina. Para efeito de comparação foram estudados o glicerol puro e o glicerol obtido a partir da produção de biodiesel. Os resultados mostraram que em altas temperaturas, acima de 700°C, a conversão foi de aproximadamente 100% com seletividade de 70% para H₂. Além desse fato, foi verificada também uma mínima degradação do catalisador durante testes de vários dias com baixa deposição de carbono.

Soares *et al.* (2007) estudaram um processo de obtenção de gás de síntese ou H₂ à pressão atmosférica e em temperaturas inferiores a 350°C usando somente glicerol e água como reagentes. Os autores verificaram que uma vez obtido o gás de síntese, após conversão total do glicerol sobre um leito catalítico de Pt/C, pôde-se obter facilmente H₂, com menos

CO, na mesma temperatura e pressão, usando um segundo leito contendo 1,0% Pt/CeO₂/ZrO₂, que contém sítios com propriedades redox, efetivos para a reação de deslocamento gás-água.

Alguns estudos afirmam que catalisadores utilizados para a reação de reforma a vapor de etanol também podem ser ativos para a reforma a vapor de glicerol. Zhang *et al.* (2006) estudaram a produção de H₂ a partir da reação de RVE e RVG sobre catalisadores de Ir, Co e Ni suportados em CeO₂, analisando a atividade dos metais frente à reação e o mecanismo de reação nas temperaturas de 260-600°C. O catalisador Ir/CeO₂ apresentou-se mais seletivo para a produção de H₂, sendo esse melhor desempenho atribuído a maior interação entre partículas de Ir e CeO₂, além do efeito das propriedades redox do suporte CeO₂. Na RVG, foi verificado que a decomposição de glicerol e a formação de CH₄ são favorecidas durante o processo. Novamente, o catalisador Ir/CeO₂ se mostrou mais seletivo para H₂ e apresentou total conversão de glicerol a partir de 400°C.

Cui *et al.* (2009) estudaram a RVG sobre catalisadores La_{1-x}Ce_xNiO₃ (x= 0; 0,1; 0,3 ou 0,7). O Ni foi facilmente reduzido na estrutura La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃. Esta série de catalisadores foi comparada aos catalisadores de Pt. Os resultados experimentais foram também comparados com dados termodinâmicos teóricos. O catalisador La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃ foi altamente ativo para a RVG, com conversões próximas do equilíbrio entre 500° e 700°C. A formação de depósitos carbonáceos sobre este catalisador foi menor, comparada aos outros catalisadores estudados. A área superficial deste catalisador, que não sofre alteração durante a reação, e a baixa deposição de carbono foram comparáveis aos catalisadores de metais nobres, tornando este sistema muito promissor para RVG.

Recentes estudos têm mostrado que catalisadores de Ni suportados exibem uma boa atividade na RVG. Cheng *et al.* (2011a) estudaram catalisadores Ni/Al₂O₃ na RVG, em temperaturas entre 450°C e 550°C. Os principais produtos obtidos foram H₂, CO₂ e CO com H₂:CO₂ de aproximadamente de 2,15 e razão H₂:CO variando entre 6,0 e 16,0, dependendo da composição de reagente. As análises de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂ e NH₃ revelaram que a superfície catalítica foi principalmente povoada com sítios ácidos fortes. Considerações mecanísticas indicam que a adsorção do glicerol e a quimissorção dissociativa do vapor ocorrem em dois tipos diferentes de sítios (sítios ácidos e básicos fortes). Os mesmos autores, em outro trabalho (2011b), estudaram a natureza e a cinética da deposição de carbono sobre catalisadores Co-Ni/Al₂O₃ durante a RVG. A reação foi realizada com excesso de água, entre 500°C e 750°C. Análises térmicas de redução a temperatura programada e dessorção a temperatura programada (TPR e TPD) revelaram a presença de dois tipos de

grupos carbonáceos na superfície do catalisador. Um tipo, relativamente pouco reativo com H_2 e O_2 e um segundo tipo, o qual somente pode ser gaseificado com O_2 . Análises de espectrometria de massas dos efluentes gasosos confirmaram CH_4 e H_2O como componentes na análise de TPR- H_2 , enquanto que CO_2 e H_2O foram produzidos nas análises de oxidação a temperatura programada (TPO).

Manfro *et al.* (2011) estudaram catalisadores de Ni suportados em CeO_2 , preparados via impregnação, co-precipitação e combustão, e avaliaram os mesmos na RVG. A reação foi realizada com uma solução água/glicerol variando entre 1 a 10% em massa de glicerol, com temperatura entre 250°C e 270°C. A conversão máxima de glicerol obtida foi de 30% a 270°C, para o catalisador preparado pelo método de combustão. Considerando os produtos em fase gasosa, a fração molar de H_2 foi maior que 70%, em todos os catalisadores, sendo a formação de CH_4 bem inferior (<1%). Foi verificado que o aumento na concentração do glicerol desfavorece a formação de H_2 .

Buffoni *et al.* (2009) estudaram catalisadores de Ni suportados em $\alpha-Al_2O_3$ modificada com adição de ZrO_2 e CeO_2 , para a reação de RVG, entre 450° e 600°C. Os autores verificaram que os catalisadores foram ativos e seletivos para a reação, sendo a conversão do glicerol fortemente dependente da temperatura, sendo 550°C a temperatura mínima para obtenção de uma alta seletividade para H_2 . O efeito do suporte foi verificado através de avaliação da estabilidade. Observou-se que a presença de Ce leva a uma menor formação de carbono e alta estabilidade, devido ao caráter básico desse suporte, o que desfavorece reações que levam a formação de compostos intermediários na formação de carbono.

Sanchez e Comelli (2012) estudaram catalisadores de Ni impregnado sobre Al_2O_3 para a reação de RVG. Processos de desativação foram analisados em sucessivos ciclos a 700°C, pressão atmosférica, velocidade espacial $WHSV = 5h^{-1}$ e razão água:glicerol=3:1, usando He como gás de arraste. Hidrogênio foi o principal produto no início de cada ciclo de reação, seguido por CO e CH_4 , o que pode ser devido à alta temperatura, a qual favorece a conversão de CO_2 e CH_4 em H_2 , CO e H_2O . Durante cada ciclo de reação, a fração de H_2 diminui, enquanto que as frações em CO e CH_4 aumentam o que pode ser relacionada à formação de depósitos carbonáceos os quais favorecem a desativação do catalisador. Os autores observaram por TPO que a recuperação da atividade catalítica é possível, porém uma pequena proporção do carbono formado e que está fortemente adsorvido pode permanecer na superfície do catalisador.

Nichele *et al.* (2012) estudaram a atividade de catalisadores de Ni na produção de H_2 através da RVG, analisando, além da atividade do Ni, o efeito de diferentes suportes, tais como TiO_2 , SBA-15 e ZrO_2 . De acordo com os resultados, o suporte afeta a estabilidade da fase ativa. O catalisador Ni/ TiO_2 mostrou uma baixa atividade, principalmente devido a baixa influência da fase anatase em manter o níquel em estado reduzido, devido a inserção de íons Ni^{2+} na rede de nano anatase e também devido a oxidação da fase NiO sobre esse suporte nas condições de reação estudadas. O catalisador Ni/SBA-15 também sofreu desativação. Já o sistema Ni/ ZrO_2 não sofreu desativação apresentando, após 20h de reação, uma conversão de glicerol de 72% e seletividade em H_2 de 65%. Os autores atribuíram este melhor desempenho do catalisador suportado em ZrO_2 a fatores como: alta área superficial, alta estabilidade nas condições de reação e forte interação com a fase metálica. Além disso, foi verificado um forte efeito da temperatura, sendo que $NiZrO_2$ se apresentou muito estável e com alta seletividade em H_2 a $650^\circ C$, concluindo-se portanto que este sistema é promissor para a reação de RVG, podendo-se obter bons resultados, de acordo com as condições de reação utilizadas.

2.3 Óxidos de cério (CeO_2) e zircônio (ZrO_2) e suas propriedades como suportes

Catalisadores de metais suportados em CeO_2 e em ZrO_2 têm recebido muita atenção devido as interessantes propriedades desses suportes, como atividade, estabilidade térmica e existência de vacâncias aniônicas e catiônicas. Atualmente esses óxidos são de grande interesse como suportes catalíticos em reações de reforma, considerando que participam das reações de oxidação de CO e hidrocarbonetos (RAO; MISHRA, 2003).

O dióxido de cério (CeO_2 ou céria) tem se tornado um importante material em vários campos da tecnologia, tais como catálise, microeletrônica, optoeletrônica, dispositivos eletroquímicos, bloqueadores ultravioletas, etc. Suas diferentes funções estão principalmente relacionadas a existência de dois estados de oxidação, trivalente e tetravalente para o elemento Ce, e a transferência de carga entre Ce^{4+} - O^{2-} (ZEC *et al.*, 2009). O CeO_2 tem a habilidade de estocar excesso de oxigênio em condições pobres e liberar oxigênio em atmosferas ricas para oxidação de CO e hidrocarbonetos. Isso acontece devido à habilidade para se manter nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , dependendo das condições de oxigênio presentes. A mobilidade de oxigênio em CeO_2 é muito maior que a encontrada em óxidos convencionais tais como SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 . As espécies oxigênio presentes na superfície do óxido de cério podem ser removidas facilmente sob atmosfera redutora levando a formação de

CeO₂ não estequiométrico, CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0,5$). Os óxidos não estequiométricos, CeO_{2-x}, os quais apresentam defeitos na estrutura fluorita, são muito estudados devido a sua capacidade redox e condutividade iônica (ZINKEVICH; DJUROVIC; ALDINGER, 2006). Defeitos pontuais são formados na estrutura, devido à perda de oxigênio e a formação de vacâncias, bem como a redução de íons Ce⁴⁺ a Ce³⁺, sendo que os íons Ce³⁺ formam os principais centros de defeitos, e a carga não balanceada é neutralizada por vacância de íons O²⁻. O óxido de cério apresenta a estrutura fluorita quando reduzido em temperaturas abaixo de 900K. A estrutura fluorita de CeO₂ é apresentada na Figura 7. Nessa estrutura, íons Ce⁴⁺ formam um cubo de arranjo empacotado e todos os sítios tetraédricos são ocupados por íons oxigênio enquanto que os sítios octaédricos permanecem vazios. A célula unitária pode ser considerada um cubo simples no qual os centros das faces e as extremidades são ocupados por íons Ce⁴⁺. Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo o cubo em oito pequenos cubos. As posições centrais de todos os pequenos cubos são ocupadas por íons oxigênio enquanto que as extremidades alternadas são ocupadas por Ce⁴⁺ (RAO; MISHRA, 2003).

Figura 7. Estrutura cúbica fluorita de CeO₂ estequiométrica - grupo espacial Fm3m.

FONTE: HULL, S.; NORBERG, S. T.; LAHMEDA, I.; ERIKSSON, S. G.; MARROCCELLI, D.; MADDEN, P.A. Oxygen vacancy ordering within anion-deficient Ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 2815–2821, 2009.

O ZrO₂ é incorporado ao CeO₂ a fim de aumentar a concentração de defeitos necessária à mobilidade do oxigênio e a estabilidade térmica. Essa última propriedade é muito importante uma vez que os catalisadores automotivos devem suportar altas temperaturas sem

perder suas propriedades reacionais. (LETICHEVSKY *et al.*, 2004,2005). A Figura 8 apresenta uma ilustração da célula unitária do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Figura 8: Estrutura do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

FONTE: FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; DI MONTE, R.; KASPAR, J.; SERGO, V.; GUBITOSA, G.; FERRERO, A.; GRAZIANI, M. Modification of the Redox Behaviour of CeO_2 Induced by Structural Doping with ZrO_2 . **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 173–183, 1996.

As propriedades redox dos óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ têm atraído muita atenção desde o início da década de 1990. Estudos iniciais reportam a notável habilidade do ZrO_2 inserido no retículo do CeO_2 para promover a redução do CeO_2 . O efeito do conteúdo de ZrO_2 na estabilidade térmica mostra que óxidos de composição $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com rica composição de ZrO_2 se mostram mais estáveis termicamente do que os óxidos com composição rica em CeO_2 (MONTE; KASPAR, 2005) Uma das propriedades mais marcantes dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ comparado com CeO_2 puro é a habilidade de remover mais facilmente espécies oxigênio da região do “bulk” em temperaturas moderadas em amostras altamente sinterizadas (KASPAR et al., 2003).

Segundo Kaspar, Fornasiero e Graziani (1999), de acordo com a composição dos óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ocorre a formação de diferentes estruturas cristalinas. Como mostrado na Figura 9, abaixo de 1273K o diagrama de fases mostra uma região de monofase de simetria monoclinica (*m*) para concentração molar de CeO_2 menor que 10%, enquanto que para alto conteúdo de CeO_2 (maior que 80%) a fase cúbica (*c*) é observada. Na região de composição intermediária a verdadeira natureza da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ainda não é clara. Nessa região observa-se um número de fases estáveis e metaestáveis de simetria tetragonal. Três

diferentes fases tetragonais, t , t' e t'' , podem ser distinguidas por DRX e Raman. A forma t é estável, t' consiste em uma fase de transição e é metaestável e a forma t'' é uma forma intermediária entre t' e c . A fase t'' é muitas vezes referida como cúbica pois seu padrão de DRX é incluído na estrutura cúbica.

Figura 9: Diagrama de fase experimental do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

FONTE: KASPAR, J.; FORNASIERO, P., GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, v. 50, p. 285-298, 1999.

Fu, Hu e Liu (2009) realizaram estudos sobre sistemas cerâmicos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados por combustão induzida por micro-ondas, avaliando os parâmetros de rede, microestruturas e as propriedades mecânicas dos óxidos. Através das análises de DRX foi possível observar para os óxidos $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$; nos quais $0,00 < x < 0,50$; que nenhuma fase secundária nessa série de substituições foi formada. Entretanto, quando a substituição de Zr atingiu 0,75; tanto a fase tetragonal de ZrO_2 , quanto a cúbica de CeO_2 apareceram na cerâmica $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$. Estes resultados demonstram que a estrutura formada para os óxidos $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ depende de x . Para x com valores até 0,50 a fase existente é somente a de CeO_2 (solução sólida de estrutura cúbica), enquanto que se $x = 0,75$ a estrutura predominante é a característica de CeO_2 , e uma pequena parte da fase ZrO_2 (solução sólida de estrutura tetragonal). Estes resultados são consistentes com os valores do diagrama de fases $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, considerando que pelo diagrama, sistemas $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ contêm duas fases (tetragonal + cúbica) com solubilidade de até 82% de CeO_2 em ZrO_2 a temperatura ambiente.

De acordo com Letichevsky *et al.* (2005), a incorporação de zircônio no retículo cristalino da CeO_2 cria uma alta concentração de defeitos melhorando assim a mobilidade de O^{2-} , e tal mobilidade pode explicar a excelente habilidade de estocar e liberar oxigênio. Essa propriedade permite a oxidação de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono. Os autores observaram que a utilização de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, como sal precursor na etapa de preparação do suporte misto, leva a uma mudança no parâmetro de rede e tem sido apontada como responsável pela formação da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Através da análise de difração de raios X, observaram pequenos valores para os parâmetros de rede, comparados a CeO_2 pura. Esses valores pequenos foram explicados como consequência da inserção de Zr^{4+} ($0,84\text{\AA}$) com raio menor que Ce^{4+} ($0,97\text{\AA}$) no retículo da CeO_2 . De acordo com Shannon e Prewitt (1969) os raios iônicos de Ce^{4+} e Zr^{4+} para uma coordenação de 6 são $0,80\text{\AA}$ e $0,72\text{\AA}$, respectivamente, enquanto que para um número de coordenação 8, os valores são $0,97\text{\AA}$ e $0,84\text{\AA}$, respectivamente. Para a solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ o número de coordenação é equivalente a 8.

Nelson e Schulz (2003) estudaram óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para utilização como catalisadores automotivos de três vias avaliando a composição química e a superfície dos materiais. As análises de XPS dos catalisadores indicaram que não há uma segregação significativa de espécies na superfície, confirmando que a composição da superfície é representativa do *bulk*, além disso, a concentração de defeitos superficiais correspondentes a Ce^{3+} é constante e independente da composição, sugerindo que a incorporação de zircônio no retículo da céria não cria defeitos adicionais. A superfície química dos óxidos também não foi afetada pela exposição prolongada em ultra-vácuo ou por bombardeamento de elétrons. Além disso, as análises de DRX não indicaram a presença de fases cristalinas adicionais, além da fase cúbica para estruturas com composição entre 100% e 25% de Ce, embora os autores consideraram também a existência de uma fase adicional. Esta análise é um passo inicial importante para a determinação de reações superficiais e os intermediários formados, considerando catalisadores automotivos de três vias.

Fornasiero, Kaspar e Graziani (1999b), estudaram os óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por redução à temperatura programada. Eles observaram que a redução de CeO_2 puro apresenta dois picos: um em 770K e outro em 1100K atribuídos a redução de cério superficial e a cério da região do “bulk”, respectivamente. A redução de CeO_2 proposta pelos autores é apresentada na Figura 10. A mobilidade de oxigênio da região do “bulk” de CeO_2 é relativamente pequena. No caso

dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, a alta mobilidade de oxigênio do “bulk” leva a observação de um pico de redução para uma única fase.

Figura 10: Redução de CeO_2 .

FONTE: FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANI, M. On the rate determining step in the reduction of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. L11-L14, 1999.

Fally *et al.* (2000) estudaram a capacidade de armazenamento de oxigênio dos óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ após ciclos de redução e oxidação. Foram utilizados métodos para caracterizar essa propriedade redox como redução a temperatura programada com H_2 , oxidação a temperatura programada (TPO) e espectroscopia na região do infravermelho. Comparado ao CeO_2 puro, os óxidos mistos mostraram melhor redutibilidade, particularmente em condições brandas de redução ($T < 500^\circ\text{C}$).

Diante das propriedades dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, estes óxidos têm sido estudados nas reações de reforma tanto de etanol, como de glicerol.

Srinivas *et al.* (2003) estudaram o efeito da razão Ce/Zr em catalisadores $\text{NiO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para a reação de reforma a vapor do etanol. O catalisador de NiO/CeO_2 mostrou comportamento catalítico superior aos catalisadores convencionais de $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 ou MgO . Os catalisadores contendo a mistura $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentaram um comportamento superior ao obtido com a CeO_2 , mantendo suas propriedades redox após consecutivos ciclos

de redução a alta temperatura seguida por re-oxidação. Segundo os autores, o papel da zircônia, quando incorporada na céria, é retardar a sinterização dos cristalitos de céria, facilitar a redução do Ce^{+4} para Ce^{+3} e aumentar e preservar as vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pela capacidade de estocagem de oxigênio. Quando Ce^{+4} , que tem número de coordenação igual a 8, é substituído por Zr^{+4} , com número de coordenação igual a 6, defeitos estruturais são gerados.

Birot *et al.* (2008) estudaram catalisadores de Rh suportados em óxidos mistos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ para a reação de RVE. Os autores observaram que o melhor desempenho, considerando a formação de hidrogênio e menor deposição de carbono, foi o catalisador Rh/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ com uma formação de 3,63 mol H_2 /mol de etanol. Este catalisador foi exposto a diferentes condições de reação, levando a uma grande produção de metano em todas elas. Os autores observaram que este catalisador pode favorecer a formação de CH_4 através da hidrogenação de CO, enquanto a reação deslocamento gás-água reversa leva a CO e H_2O à medida que CO_2 e H_2 são formados.

Laosiripojana, Assabumrungrat e Charojrochkul (2007) estudaram catalisadores de Ni suportados em CeO_2 de alta área superficial para a reação de RVE. Os catalisadores se mostraram altamente ativos e com excelente resistência a deposição de carbono, quando comparado a um catalisador de Ni suportado em Al_2O_3 ou mesmo a um catalisador de Ni suportado em CeO_2 de baixa área. A 800°C , os principais produtos obtidos através do processo de reforma para Ni/ CeO_2 de alta área foram H_2 , CO e CO_2 e uma pequena fração de CH_4 . Ao contrário do catalisador Ni/ CeO_2 de alta área, os catalisadores Ni/ CeO_2 de baixa área e Ni/ Al_2O_3 apresentaram formação de C_2H_4 . Os autores concluíram que a grande vantagem do catalisador Ni/ CeO_2 considerando a estabilidade e reatividade frente a RVE é devido a grande propriedade redox do suporte CeO_2 .

Araque *et al.* (2010) estudaram a reação de RVG sobre óxidos mistos de estrutura fluorita do tipo Ce-Zr-Co-(Ru/Rh). Foi analisado o efeito da fase ativa, comparando o catalisador de cobalto com os catalisadores de cobalto associados aos metais nobres Rh e Ru, além da relação mássica $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (0,65/0,35, 0,8/0,2, 0,2/0,8). Os ensaios catalíticos mostraram que a adição de metal nobre melhora a estabilidade e atividade do catalisador, comparado ao catalisador que somente possui cobalto. Os autores concluíram que o aumento de Ce na composição favoreceu a estabilidade e a seletividade em H_2 , sendo o catalisador de composição $\text{Ce}_{2,59}\text{Zr}_{0,91}\text{Co}_{0,47}\text{Rh}_{0,03}\text{O}$ o que apresentou melhores resultados para a reação de RVG.

3 OBJETIVOS

Considerando o atual interesse na obtenção de combustíveis alternativos, provenientes de fontes renováveis, que levem a uma boa eficiência energética e menores danos ambientais, o objetivo deste projeto foi desenvolver catalisadores de níquel suportados em soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para aplicação nas reações de reforma a vapor de etanol e glicerol para produção de hidrogênio ou gás de síntese.

Sabendo-se que os catalisadores baseados em níquel são ativos para as reações de reforma a vapor, neste trabalho foi estudado o efeito do teor de níquel, do suporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e da interação metal-suporte sobre o desempenho reacional dos catalisadores. Além disso, a adição de metais nobres, como promotores, aos catalisadores de níquel também foi objeto de estudo visando aumentar a seletividade dos catalisadores e diminuir a desativação por formação de carbono.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Gases Utilizados

Carbonato de Zircônio	(Alfa Aesar)
Ácido Cítrico (anidro P.A.)	(Nuclear)
Ácido Nítrico – HNO_3 – 65% (P.A)	(Synth)
Etilenoglicol	(Synth)
Nitrato de Cério Amoniacal	(Alfa Aesar)
Nitrato de Níquel hexaidratado	(Alfa Aesar)
Cloreto hidratado de rutênio	(Alfa Aesar)
Cloreto de ródio	(Alfa Aesar)
Cloreto de platina	(Alfa Aesar)
Cloreto de ouro	(Alfa Aesar)
Etanol – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – PA	(Synth)
Glicerol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (1,2,3-propanotriol)	(Synth)
Ar sintético (ultrapuro)	(AGA)
Hidrogênio (ultrapuro)	(AGA)
Nitrogênio (ultrapuro)	(AGA)
Ar sintético	(AGA)
Mistura para RTP (H_2 = 1,96%; Ar: balanço)	(AGA)
Mistura para DRIFTS (CO = 5%; He: balanço)	
Água Mili-Q	

4.2 Preparação de suportes e catalisadores

4.2.1 Preparação dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Os suportes de CeO_2 e ZrO_2 foram preparados pelo método baseado na patente de Pechini (SPRAGUE ELECTRIC CO, 1963), conhecido como método dos precursores poliméricos (ou método de polimerização) ou simplesmente método “Pechini”. Trata-se de um método interessante, pois pode favorecer a formação de materiais homogêneos, cristalinos, com tamanho de cristalito controlado e em escala nanométrica.

Este método baseia-se na capacidade que alguns ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Uma resina polimérica é produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético, ácido maleico ou ácido cítrico) e um álcool polihidróxi, como o etilenoglicol. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Entre as vantagens desse método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, baixo custo e permite a obtenção de pós com alta pureza (MARCOS; GOUVÊA, 2004; COSTA *et al.*, 2007).

Quando comparado com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais largamente utilizado na síntese de materiais cerâmicos utilizando precursores orgânicos. O típico complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila, como mostra a Figura 11 (VIEIRA, 1998).

Figura 11. Mecanismo reacional ocorrente durante o processo de polimerização – Método Pechini

FONTE: VIEIRA, Fagner Ticiano Gomes. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO₂**. Cr. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2007.

Além do ácido cítrico, o etilenoglicol também é bastante utilizado, nesse caso, como agente polimerizante. Estas substâncias são muito utilizadas devido ao fato de que muitos cátions metálicos formam estruturas estáveis em complexos quelados com o ácido cítrico. Além disso, o complexo metal-ácido cítrico pode ser estabilizado em etilenoglicol, já que possui dois grupos hidroxilas com uma grande afinidade de complexação com átomos metálicos. Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos e o etilenoglicol duas hidroxilas, reações sucessivas de esterificação ocorrem para formar a resina poliéster (VIEIRA, 2007).

No caso da preparação de pós de ZrO₂, a resina foi preparada pela adição de carbonato de zircônio a uma solução de etilenoglicol e ácido cítrico na proporção de 1 mol de cátion para cada 3 moles de ácido cítrico, com uma relação mássica de 60:40 entre ácido cítrico e etilenoglicol. A adição do carbonato de zircônio à mistura de ácido cítrico e etilenoglicol não pode ser feita de maneira direta, pois esse precursor catiônico não se solubiliza na mistura, o que promove a formação de uma resina turva. A alternativa encontrada foi a dissolução prévia do carbonato de zircônio em ácido nítrico concentrado. A solução resultante foi, então, adicionada à mistura de etilenoglicol/ácido cítrico, gerando uma resina translúcida (Marcos e Gouvêa, 2004).

Após esse procedimento, foi realizada a inclusão do aditivo (CeO_2). Nesse caso, foi adicionada uma solução de nitrato de cério amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, nas seguintes proporções molares em relação a ZrO_2 : 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1.

Após a adição do nitrato de cério amoniacal, a resina foi colocada em banho de areia em temperatura constante de 120°C , durante 24h, para que ocorresse o processo de polimerização. Em seguida, a resina foi mantida em estufa em temperatura constante de 110°C por 12h. Após esse tratamento, foi realizada a calcinação em dois ciclos de tratamento térmico: 500°C por 2h (2°C min^{-1}) e 700°C por 3h (2°C min^{-1}), obtendo-se finalmente os pós de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Os suportes preparados foram nomeados da seguinte maneira:

CeO_2	C
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	C75Z
$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	C50Z
$\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	C25Z
ZrO_2	Z

4.2.2 Preparação dos catalisadores

4.2.2.1. Método de impregnação do metal níquel sobre os suportes

Visando analisar o efeito do método de preparação nas características estruturais e na atividade e estabilidade dos catalisadores frente às reações estudadas, os catalisadores estudados foram divididos em grupos: no primeiro grupo, foram preparados catalisadores nos quais se manteve a porcentagem mássica de níquel e variou-se a composição do suporte; a partir deste primeiro conjunto foi determinado o catalisador com melhor desempenho e sobre este foram realizadas modificações no teor metálico e no método de preparação (segundo conjunto). Finalmente foi selecionado o melhor catalisador deste segundo conjunto, e adicionado uma série de metais nobres (terceiro conjunto).

Desta maneira, para estabelecer a composição dos catalisadores, baseou-se em um grupo inicial (primeiro conjunto) no qual foi mantido constante o teor de níquel em 5% e variou-se a composição molar dos suportes, como apresentado a seguir:

5%NiCeO ₂	(5%NiC)
5%NiCe _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	(5%NiC75Z)
5%NiCe_{0,50}Zr_{0,50}O₂	(5%NiC50Z)
5%NiCe _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	(5%NiC25Z)
5%NiZrO ₂	(5%NiZ)

Para obtenção das amostras citadas, preparou-se uma solução com a quantidade necessária do sal precursor do metal, Ni(NO₃)₂.6H₂O. O metal foi impregnando nos suportes através de rotaevaporador a baixa pressão, mantido a 70°C até remoção do solvente, seguido de secagem. A secagem do precursor foi feita em estufa a 80 °C, por 24h. Ela teve como finalidade eliminar o excesso de solvente utilizado.

A partir deste conjunto de amostras, sobre o suporte do catalisador com melhor desempenho catalítico, foram preparadas amostras com 10 e 15% em massa de níquel metálico, também através de impregnação, para estudo do teor metálico. O procedimento utilizado para a impregnação foi o mesmo citado anteriormente.

4.2.2.2. Método de polimerização em única etapa

Visando comparar o efeito do método de preparação sobre as propriedades estruturais dos catalisadores, as amostras em que se variou o teor de níquel foram preparadas por um segundo método, que foi o método de polimerização em única etapa. Esse método consiste do mesmo procedimento adotado para a preparação dos suportes, apresentada no item 4.2.1., mas adicionando juntamente aos precursores de cério e zircônio, o precursor de níquel. A polimerização em única etapa foi escolhida visando obter uma fase NiO mais dispersa e homogênea, e comparar esse efeito com os catalisadores nos quais somente o suporte é preparado pelo método Pechini e o níquel é adicionado através de impregnação. Desta maneira, foram preparadas as seguintes amostras, variando-se o teor de níquel em 5%, 10% e 15%:

	Impregnação	Polimerização única etapa
5%NiCe _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	5% NiC50Z _{imp}	5% NiC50Z _{pol}
10%NiCe _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	10% NiC50Z _{imp}	10% NiC50Z_{pol}
15%NiCe _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	15% NiC50Z _{imp}	15% NiC50Z _{pol}

4.2.2.3. Preparação dos catalisadores com adição de metais nobres

Considerando os dois conjuntos de amostras nos quais variou-se a carga metálica de Ni, de cada conjunto foram realizados ensaios catalíticos com os quais se verificou o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico (**10%NiC50Z_{pol}**). A partir desses resultados foi adicionada uma série de metais promotores visando analisar o efeito dos mesmos nas reações de reforma a vapor estudadas. Os metais nobres foram adicionados através do método de impregnação, nas mesmas condições utilizadas para a adição do níquel, apresentadas anteriormente no item 4.2.2.1. Os metais nobres adicionados foram: ródio, rutênio, platina e ouro.

Os catalisadores preparados foram os seguintes:

1%Au10%NiC50Z_{pol}

1%Rh10%NiC50Z_{pol}

1%Ru10%NiC50Z_{pol}

1%Pt10%NiC50Z_{pol}

4.2.3. Tratamentos térmicos

Após a impregnação do agente ativo na forma de sal metálico, e do processo de polimerização (no caso dos suportes e das amostras preparadas em polimerização em única etapa), as amostras sofreram dois tratamentos térmicos, calcinação e ativação, para a obtenção do catalisador na forma óxida e, posteriormente, na forma reduzida (que é a forma ativa utilizada nos ensaios catalíticos).

4.2.3.1 Calcinação

É uma etapa muito importante na preparação do catalisador, pois as condições deste tratamento térmico (natureza da atmosfera, rampa de aquecimento, temperatura final) influenciam as propriedades texturais do catalisador, como porosidade e área específica, e também a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador.

A finalidade deste tratamento térmico é obter o catalisador na sua forma óxida. No caso dos catalisadores impregnados, a calcinação é responsável pela decomposição dos sais precursores para a obtenção dos óxidos metálicos. No caso do método *Pechini*, é no processo de calcinação onde ocorre a decomposição de materiais orgânicos provenientes da polimerização, além de crescimento dos cristais óxidos. Para isso é necessário um controle da

rampa de aquecimento para favorecer a formação de partículas mais homogêneas e com tamanho controlado.

Para os catalisadores preparados por impregnação (tanto níquel como metal nobre), realizou-se a calcinação a 600°C, por 3h (10°C min⁻¹). Para os catalisadores preparados por polimerização em única etapa foi realizada a calcinação nas mesmas condições usadas para os suportes, 500°C por 2h (2°C min⁻¹) e 700°C por 3h (2°C min⁻¹).

4.2.3.2 Ativação

É a etapa final do processo de preparação do catalisador. Nela ocorre a redução dos óxidos presentes, obtendo-se o catalisador na forma metálica, tornando-o ativo para a reação química (CIOLA, 1981). A ativação dos catalisadores ocorreu *in situ*, antes da reação, sob fluxo de hidrogênio de 30mL.min⁻¹, durante 1h. A temperatura de redução utilizada foi determinada através dos perfis de redução obtidos a partir da técnica de redução a temperatura programada. A temperatura de redução utilizada para os catalisadores de níquel preparados por impregnação e polimerização foi de 650°C (Rampa de 10°C min⁻¹). Já os catalisadores com metais nobres foram reduzidos a 500°C (Rampa de 10°C min⁻¹).

4.3. Caracterização dos suportes e catalisadores

4.3.1 Difração de raios X pelo método do pó

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) sobre os materiais podem fornecer informações sobre a estrutura e o tamanho das partículas. Os raios X são suficientemente energéticos para penetrar nos sólidos, logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna.

Na difração de raios X pelo Método do Pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ . Se a amostra é cristalina ela é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de produzir reflexões e apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A radiação refletida é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos

aparece, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, podendo-se identificá-la. Para isso utiliza-se a Lei de Bragg (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000) (Equação 1).

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

Onde,

θ = ângulo de incidência

λ = o comprimento de onda da radiação

n = ordem de refração

d = distância entre os planos inter-reticulares

Deste modo, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios-X de determinado comprimento de onda e traçando um espectro com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se através dos máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos.

Como os cristais que constituem os diferentes minerais apresentam diferentes distâncias interplanares, é possível identificar os principais minerais presentes comparando com dados de referência na literatura (JCPDS, 1994).

A técnica foi utilizada para identificação das fases cristalinas. As análises foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), utilizando um equipamento RIGAKU ROTAFLEX, Modelo RU200B Camara Multipurpose, nas seguintes condições de análise:

Potência: 40kV/40mA

Tubo de Cu: $\lambda_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$

Intervalo de varredura: 2θ de 5° a 80°

Velocidade de varredura: 2° min^{-1}

A partir dos dados obtidos por difratometria de raios X foi possível calcular o tamanho de cristalito dos suportes (D_{suporte}) e catalisadores (D_{NiO}). Os tamanhos de cristalito foram calculados através da Equação de *Scherrer* (Equação 2) a partir do pico principal da fase cúbica de CeO_2 (plano 111) e do pico principal de NiO ($2\theta = 43,5^\circ$)

$$D_{\text{suporte}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

k : constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica ($k \cong 0,9$)

β = largura de meia altura do pico mais intenso de CeO_2 e da fase tetragonal de ZrO_2 (radianos)

λ = comprimento de onda da radiação incidente (nm)

θ = ângulo correspondente à metade do ângulo de Bragg ($^\circ$)

4.3.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman tem sido muito utilizada para a caracterização de catalisadores heterogêneos.

Esta técnica baseia-se em um feixe de radiação laser (monocromática, portanto de baixa potência), que é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse. Ao incidir sobre a área definida, o feixe é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ($E = h\nu$ ou $E = h.c.\lambda^{-1}$). A intensidade das linhas Raman são, quando muito, 0,001% da intensidade da fonte (SKOOG *et al.*, 2002).

Há três tipos de radiação emitida: espalhamento *Stokes*, espalhamento *anti-stokes* (espalhamento não elástico) e espalhamento *Rayleigh* (ou espalhamento elástico, no qual a interação da molécula com o fóton não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula).

O efeito Raman pode ser explicado pela colisão não elástica entre o fóton incidente e a molécula. Isto muda os níveis das energias vibracional e/ou rotacional da molécula por um incremento ($\pm \Delta E$). Pela lei de conservação de energia, isto significa que as energias dos fótons incidentes e espalhado serão diferentes, ou seja, $\nu_{\text{incidente}} \neq \nu_{\text{espalhada}}$. Se a molécula absorve energia, ΔE é positiva, $\nu_{\text{incidente}} > \nu_{\text{espalhada}}$, estas são as linhas *Stokes* do espectro (regra de *Stokes* de fluorescência, $\nu_{\text{incidente}} > \nu_{\text{fluorescência}}$). Se a molécula perde energia, ΔE é negativa, $\nu_{\text{incidente}} < \nu_{\text{espalhada}}$, linhas *anti-stokes* do espectro. O espectro obtido é apresentado na forma de intensidade *versus* deslocamento do número de onda $\Delta\nu$, definido como a diferença de número de onda (cm^{-1}) entre a radiação observada e a fonte.

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas no Instituto de Catalysis y Petroleoquímica em Madri- Espanha (ICP-CSIC), em um equipamento *Renishaw inVia Raman Microscope spectrometer*, equipado com um laser emitindo em 785/532 nm, uma potência de saída de 300/100 mW e uma lente de capacidade de aumento de

50x. Os fótons espalhados pela amostra foram dispersos por uma grade monocromadora com 1800/1200 linhas/mm e simultaneamente coletada em uma câmera CCD.

4.3.3 Redução a Temperatura Programada com H_2 (RTP – H_2)

A técnica de redução à temperatura programada tem seu fundamento na medida do consumo de hidrogênio, associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua forma mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como agente redutor, o que permite a medida do consumo de H_2 mediante um detector de condutividade térmica (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

A redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2) pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da natureza das espécies óxidas presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução, sendo que o processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes e tem sido largamente aplicada na caracterização de catalisadores metálicos (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

O perfil de RTP- H_2 consiste de um ou uma série de picos, que são obtidos registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura de aquecimento. Cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H_2 . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumida na redução da espécie em questão.

4.3.3.1 Preparação das amostras para análise de redução a temperatura programada

As análises de RTP-H₂ foram realizadas no laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP). Para as análises de RTP-H₂ utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. As análises de RTP-H₂ foram realizadas pela introdução da amostra em um reator tubular de quartzo em forma de “U”, o qual foi colocado no forno que possui um controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. A amostra de catalisador (100 mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

O conjunto foi aquecido a uma taxa de 5°C min⁻¹ sob fluxo gasoso de 30 ml min⁻¹ H₂/Ar (1,96 % v/v). O fluxo foi regulado através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura, com início em 30°C e término a 1000°C sendo que, após chegar a temperatura de 1000°C, o experimento foi mantido nessa temperatura durante 30 min. A análise foi realizada nas mesmas condições para todos os catalisadores.

4.3.4 Capacidade de estocagem de oxigênio (OSC)

Um dos principais papéis dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ é a capacidade de estocagem e liberação de oxigênio (OSC), devido à facilidade pela qual os íons cério mudam seu estado de oxidação, Ce³⁺ e Ce⁴⁺, 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).

Ao contrário do CeO₂, onde a OSC é diretamente proporcional à sua área específica, nos óxidos mistos de cério e zircônio (CZ) o fenômeno da OSC é volumétrico (BUNLUESIN; GORTE; GRAHAM, 1998ab). Segundo Nagai *et al.* (2002), que estudaram óxidos mistos de cério e zircônio, durante a liberação de oxigênio, o volume do composto aumenta na proporção da mudança do estado de oxidação do Ce⁴⁺ (raio iônico = 0,97 Å) para Ce³⁺ (raio iônico = 1,14 Å). A energia de tensionamento que surge desse aumento de volume restringiria qualquer outra mudança de valência do Ce. A introdução de íons zircônio de menor tamanho (raio iônico = 0,84 Å) compensa o incremento de volume, facilitando a mudança de valência.

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.*, 2008).

As análises de OSC foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia do Ministério da Ciência e Tecnologia, localizado na cidade Rio de Janeiro.

Utilizou-se 250mg de amostra, em um reator tubular de quartzo em formato de U, em uma linha de aquecimento acoplada a um Espectrômetro de massas quadrupolar Omnistar QMS200 da Balzers.

Primeiramente, a amostra foi reduzida a 650°C sob fluxo de H₂ (50ml min⁻¹) durante 1h. Após este período, a amostra foi mantida essa temperatura sob fluxo de He (25ml min⁻¹) para limpeza da superfície por um período de 1h. Após estabilização do sinal de O₂ no espectrômetro de massas, o que é feito passando fluxo de O₂ (8% O₂ diluído em He) de 50ml min⁻¹ fora do reator (modo by pass), faz-se passar o fluxo de O₂ pela amostra e observa-se que o sinal de O₂ no equipamento de massas diminui e depois aumenta, voltando a linha base original. Essa diminuição do sinal indica o consumo de oxigênio pelo óxido. As medidas foram realizadas para os cinco suportes estudados para avaliar o efeito da composição dos óxidos de CeO₂-ZrO₂ na capacidade de estocagem de oxigênio dos mesmos.

4.3.5 Fisissorção de Nitrogênio

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular adsorvida na superfície analisada.

A área específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e podem interferir sobre a seletividade de uma reação catalítica.

O número de moléculas necessário para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado através do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura.

Brunauer, Emmett e Teller (1938) elaboraram um método que permite determinar a área específica, considerando que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (Equações 3 e 4):

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1)}{V_m C p_0} p \quad (\text{Equação 3})$$

onde,

V: volume de gás adsorvido na pressão p/p_0 ;

V_m : volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada ($m^3 \cdot g^{-1}$);

p_0 e p : são a pressão de vapor do adsorbato e a pressão do gás.

C: constante física característica do sistema. $C = \exp\left(\frac{L_1 - L_2}{RT}\right)$, onde L_1 é o calor de adsorção e L_2 o calor latente de liquefação.

Logo, a partir do gráfico $\frac{P}{V(p_0 - p)}$ em função de $\frac{P}{p_0}$, determina-se V_m e o valor de

C. Conhecendo-se V_m , a superfície específica (S_{BET}) pode ser calculada pela Equação 4:

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad (\text{Equação 4})$$

onde,

τ : área ocupada por uma molécula de nitrogênio na temperatura de -196°C ;

N: número de Avogadro;

V_M : volume molar de N_2

$\frac{V_m}{V_M}$: correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma monocamada ($\text{mol} \cdot g^{-1}$)).

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) com o equipamento Quantachrome Nova 1000e, no laboratório de Catálise Heterogênea (IQSC-USP).

Para cada análise, a amostra foi colocada em um porta-amostra onde foi tratada a vácuo e à temperatura de 190°C , por 2h, para degaseificação. Após este período, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entrava em contato com o porta-amostra e a análise se iniciava com a passagem do gás nitrogênio dentro da amostra, condensando. As pressões $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ foram variadas e o fenômeno de adsorção foi ocorrendo.

4.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa do CO adsorvido – DRIFTS com CO

A técnica de espectroscopia no infravermelho é de grande utilidade para análise de acidez de suportes, porém possui algumas limitações, tais como impossibilidade de avaliar amostras transparentes a radiação no infravermelho ou amostras na forma de pellets, ou mesmo por falta de resistência mecânica ou de transmissão da amostra (amostras hidratadas ou catalisadores automotivos). O uso de um acessório de refletância difusa pode ajudar e esta técnica que associa espectroscopia no infravermelho com refletância difusa com transformada de Fourier 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), devido ao fato de permitir a detecção de espécies adsorvidas através de condições reais de reação.

A técnica se baseia no princípio de que qualquer radiação focalizada em uma superfície pode, dependendo das características da superfície e de seu ambiente, ser absorvida, diretamente refletida, internamente refletida, ou espalhada em todas as direções. Este último efeito é interessante para a espectroscopia de refletância difusa. Uma das principais vantagens da técnica é a habilidade em obter espectros no infravermelho de materiais sólidos, sem a necessidade de uma preparação muito complicada da amostra (ARMAROLI; BÉCUE; GAUTIER, 2004).

Como regra, algumas propriedades do material a ser analisado podem influenciar na qualidade do espectro DRIFTS, e são as seguintes:

- Índice de refração da amostra;
- Tamanho das partículas;
- Densidade de empacotamento;
- Homogeneidade;
- Concentração;
- Coeficiente de absorção.

As análises de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS) foram realizadas no Instituto de Catalysis y Petroleoquímica em Madrid-Espanha (ICP-CSIC), registradas em um equipamento Jasco modelo FT/IR -6300, com detector MCT utilizando uma célula com janela de ZnSe. Neste equipamento foram realizadas medidas de adsorção de

CO para caracterização da superfície do catalisador. Inicialmente, foi feito um *background* antes de cada análise utilizando KBr como padrão de medida. As análises foram coletadas no intervalo de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, com 258 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . Primeiramente os catalisadores foram reduzidos *ex situ* a temperatura de 650°C em fluxo de H_2 (30 mL min^{-1}) durante 1h. Após essa redução, os catalisadores foram reduzidos novamente *in situ* sob fluxo de H_2 até a temperatura de 400°C durante 1h para certificar que durante o manuseio da amostra não ocorreu oxidação da mesma. Após este segundo processo de redução, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente sob fluxo de He de 20 mL min^{-1} . A adsorção de CO foi realizada a temperatura ambiente com fluxo de 20 mL min^{-1} CO: He (5%CO em He) e cada espectro foi coletado a cada 10 minutos, num total de 30 minutos de adsorção. Após este período, a amostra foi limpa com fluxo de He (20 mL min^{-1}), durante 15 minutos, e novamente foi registrado um espectro para analisar o CO quimissorvido na amostra. Para os suportes catalíticos estudados, após esse processo, a temperatura foi aumentada até 400°C sob fluxo de He (20 mL min^{-1}) e o mesmo procedimento de adsorção de CO foi realizado.

4.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa acoplado a espectroscopia de massas para estudo da reação de reforma a vapor de etanol – DRIFTS/MS - Etanol

Para o estudo das reações de reforma a vapor de etanol através de DRIFTS/MS foi utilizado o mesmo equipamento que o usado nas análises DRIFTS-CO e realizou-se o mesmo processo de redução utilizado para a adsorção de CO. Um equipamento de espectrometria de massas foi acoplado ao equipamento de DRIFTS para análise da evolução dos produtos. Para estas medidas, utilizou-se como *background* o espectro da amostra reduzida na temperatura ambiente. As medidas foram realizadas desta maneira para facilitar a visualização das bandas dos produtos correspondentes. As análises foram realizadas da seguinte maneira: após redução da amostra dentro da célula e limpeza da amostra com He, foi registrado um espectro da amostra a temperatura ambiente, sendo esse espectro considerado o *background* da amostra. Em seguida, iniciou-se a passagem de etanol e água, nas proporções utilizadas nos ensaios catalíticos, a temperatura ambiente até que fosse possível acompanhar os sinais correspondentes a água e etanol no equipamento de massas. Após estabilização desses sinais, foi realizado o aquecimento da célula DRIFTS, em contínuo, até a temperatura de 400°C e, a cada 50°C foi registrado um espectro para acompanhar a evolução das bandas com a

temperatura e acompanhar no massas a evolução dos produtos. A reação foi mantida a 400°C durante 1h e a cada 15 minuto foi registrado um espectro para acompanhar a evolução da reação e, simultaneamente os produtos formados foram analisados no espectrômetro de massas.

4.3.8 Absorção de Raios X (XAS) – XANES RTP-H₂

Os catalisadores foram investigados por análises de Absorção de Raios-X (XAS) na região próxima à borda de absorção dos elementos metálicos (XANES – “X-ray near-edge structure”). As análises *in situ* permitem a aquisição de espectros durante uma rampa de aquecimento sob atmosfera redutora ou reativa. Estas análises permitiram obter informações sobre o estado de oxidação dos catalisadores em função da temperatura e, assim, avaliar o grau de redução e a natureza das espécies formadas. Todas estas propriedades são correlacionadas com a atividade catalítica dos catalisadores. As medidas foram efetuadas utilizando um forno adaptado à linha DXAS. Este forno possui lâmpadas de halogênio para aquecimento e um tubo de quartzo disposto horizontalmente em seu interior. O tubo de quartzo possui janelas de Kapton em suas extremidades para a passagem do feixe através da amostra até o sistema de detecção. Um maior detalhamento da montagem experimental é descrito por MENESES *et al.*, 2006.

A região de XANES corresponde àquela onde ocorre a transição de um fotoelétron ejetado das camadas eletrônicas internas do átomo para um estado eletrônico desocupado localizado nas proximidades do nível de Fermi, e ao múltiplo espalhamento do fotoelétron ejetado pelo átomo excitado. O formato do espectro de XANES fornece informações sobre o tipo e a simetria dos ligantes localizados ao redor do átomo excitado. Além disso, mudanças de energia da borda de absorção causadas por interações do tipo “*core-hole*” indicam mudanças no estado de oxidação do elemento.

As análises de XANES com redução a temperatura programada (RTP H₂ - XANES) na borda K do Ni e na borda L_{III} de Ce foram realizadas na linha de luz D06A – XAS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, em Campinas, Brasil. Um policromador de Si (111) foi utilizado para selecionar o feixe de raios-X através da luz sincrotron produzido pelo anel de armazenamento de elétron de 1,37GeV e uma corrente máxima de 200mA. Os espectros de absorção da borda K de Ni foram registrados em modo de transmissão entre 8200 e 8800eV para Ni e entre 5500 a 6000eV para Ce, usando uma câmara CCD. As amostras oxidadas foram aquecidas, *in situ*, sob fluxo de H₂ (30mLmin⁻¹) entre 25 e 650°C com uma taxa de

aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Os espectros de XANES na borda K do Ni e L_{III} de Ce foram coletados *in situ* em função da temperatura.

4.3.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Para a caracterização da superfície de sólidos inorgânicos, vários métodos espectroscópicos são utilizados, uma vez que o estudo das propriedades superficiais tem grande importância para diversas áreas, tais como catálise heterogênea, semicondutores, atividade de superfícies metálica, etc. Dentre estas técnicas destaca-se a de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS). A técnica fornece informações sobre a composição atômica superficial, além da identificação elementar, estado químico, número de coordenação dos átomos próximos a superfície da amostra.

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico, no qual a energia transportada por um fóton de raios X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, originando o estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo (NASCENTE, 2005). O fotoelétron deixa o átomo alvo com uma determinada energia cinética (E_c) que é dependente da energia do fóton incidente, $h\nu$, determinado pela lei fotoeletrônica de Einstein:

$$E_c = h\nu - E_1 - \phi$$

Onde:

E_1 = energia de ligação (BE) do fotoelétron com relação ao nível de Fermi

ϕ = função-trabalho do espectrômetro (corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido).

Na análise de XPS mede-se a intensidade dos fotoelétrons $N(E)$ em função de suas energias cinéticas (E_c). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual $N(E)$ é uma função de E_1 . Em função da estrutura de bandas ser individual e diferente para cada elemento químico, cada um dos elementos químicos terá um espectro XPS único e diferente dos demais, podendo os espectros ser facilmente utilizados para se identificar a presença ou não de um dado elemento na superfície da amostra (RIBEIRO *et al.*, 2012).

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela energia de ligação dos fotoelétrons do nível fundamental. A intensidade é proporcional a quantidade de átomos no volume detectado, podendo ser considerada uma técnica semi quantitativa. A exata posição do pico do fotoelétron indica o estado químico do átomo, visto que as energias

de ligação dos níveis fundamentais são afetadas pelo ambiente químico. A mudança na energia de ligação é chamada deslocamento químico, e é devido à variações de triagem eletrostática pelos elétrons mais internos quando os elétrons de valência do átomo emitido são atraídos ou repelidos (NASCENTE, 2005).

Basicamente um equipamento de XPS é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo (ultra high vacuum, UHV), uma fonte de raios-X, um canhão de íons, um manipulador de amostra, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados. É necessário utilizar a câmara de UHV (pressão próxima a 10^{-12} Pa) para que a superfície a ser analisada esteja livre de gases adsorvidos e de contaminantes.

As análises apresentadas nesta tese de doutorado foram realizadas no ICP-CSIC a partir de um equipamento espectrômetro Fisons ESCALAB 200R, equipado com um analisador hemisférico de elétrons e uma fonte de raios X de 120W ($h\nu = 1486,6$ eV, sendo $1\text{eV} = 1,6302 \times 10^{-19}\text{J}$). As análises foram feitas para os catalisadores na forma calcinada e reduzida. No caso das análises dos catalisadores reduzidos, o processo de redução antes das medidas foi realizado a 650°C durante 1h com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. As amostras na forma de pó foram pressurizadas em um cilindro de alumínio, e este foi montado sobre porta- amostra, sendo colocada em uma câmara de pré-tratamento. A amostra foi aquecida sob vácuo a 100°C por 1h, antes de ser transferida para a câmara de análise. A pressão na câmara de análise de bombardeamento de íons foi próxima de 3×10^{-9} mbar durante a aquisição de dados. As intensidades foram estimadas pelo cálculo da integral em cada pico após suavização da curva e subtração do *background*, seguida da montagem da curva experimental a partir de uma distribuição de linhas Lorentziana e Gaussiana. Todas as energias de ligação (BE) foram referenciadas a partir do sinal de C 1s, em 284,9 eV.

4.3.10 Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A análise de espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) permite a obtenção de informações superficiais, executando mapeamento da superfície do catalisador, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte.

Na análise de EDX, os raios X após incidirem na amostra, passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si, dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua

energia (E), energia essa que é relacionada com a frequência da onda eletromagnética de raios-X (ν), pela relação $E=h\nu$, sendo h a constante de Planck. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2002)

A equação de Moseley (Equação 5) pode ser reformulada em termos de energia conforme a Equação 6.

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad (\text{Equação 5})$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

E = fótons de energia

h = constante de Planck

Z = número atômico do elemento X

C = constante

Esta carga de energia (E) é transformada em pulsos por um transitor de efeito de campo, sendo esse pulso proporcional à energia do fóton que é amplificado e transferido por um cabo até o processador de pulsos. Portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação. Fótons de energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector de EDX quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra.

Para realização das análises foram feitas pastilhas dos catalisadores. A pastilha foi colada em fita adesiva de dupla face de carbono e em seguida a borda da pastilha foi envolvida com tinta prata.

A microscopia eletrônica por varredura (MEV) é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos e foi utilizada para visualizar os tipos de depósitos carbonáceos e as características do catalisador ao final da reação de reforma a vapor do glicerol. A amostra do catalisador após a reação foi suspensa em etanol, sonicada e disposta sobre uma placa. O aparelho utilizado foi o mesmo já citado, operando com feixes eletrônicos de 20 kV e para a análise, a amostra foi recoberta com ouro por pulverização catódica (*sputtering*).

As micrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com

feixe de elétrons de 20kV. As amostras foram recobertas com 10nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Análise de Energia Dispersiva (EDS) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se um padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 950pA .

4.4. Ensaios catalíticos

Após a caracterização dos catalisadores, estes foram avaliados na reação de reforma a vapor de etanol e de glicerol. Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo com leito fixo, com razão água/álcool de 3/1. Uma bomba de pistão foi utilizada para se obter um fluxo total de $2,5\text{mL.h}^{-1}$ ($\text{WHSV} = 14,855\text{h}^{-1}$) . Para cada reação utilizou-se uma massa de 150mg de catalisador. As reações foram realizadas nas temperaturas de 400 – 600°C nas reações de reforma a vapor de etanol e de 400 – 700°C nas reações de reforma a vapor de glicerol. Antes dos ensaios, os catalisadores foram ativados a 650°C com H_2 (30mL.min^{-1}) durante 1h e, em seguida, o sistema foi mantido sob fluxo de N_2 até atingir a temperatura de reação. Os ensaios catalíticos foram realizados em uma linha de reação acoplada a um cromatógrafo a gás para identificação e quantificação dos gases formados durante a reação. A linha de reação utilizada para os testes catalíticos é apresentada na Figura 12.

Figura 12: Linha de reação utilizada para testes catalíticos.

A mistura água/álcool da alimentação é conduzida por uma bomba de baixa vazão até o vaporizador, que se encontra a 180 °C. Após sair do evaporador, agora na fase gasosa, os reagentes seguem para o reator, que fica situado dentro do forno de aquecimento. Um detalhe do reator pode ser visto na Figura 13.

Figura 13: Reator utilizado na reação catalítica.

A mistura efluente do reator passa por um condensador, onde ocorre a separação da fase líquida e gasosa.

A fase líquida fica retida até o final da reação, quando é coletada para análise dos produtos formados. A fase gasosa atravessa primeiramente um filtro empacotado com zeólita, cuja função é reter possíveis vestígios da fase líquida, e segue para o cromatógrafo acoplado a linha de reação. A análise desta fase gasosa foi realizada em um cromatógrafo a gás

VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800, com dois canais. O primeiro canal possui duas colunas em série, uma Porapak-N de 2 m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3 m de comprimento, ambas de 1/8" de diâmetro interno e utilizavam hélio como gás de arraste. A Porapak-N era destinada a separação do CO₂ e eteno, enquanto que a peneira molecular 13X foi utilizada para a separação de N₂, CO e CH₄. No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e esta foi utilizada exclusivamente para separação do H₂, sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em cada canal, o detector utilizado foi um DCT (detector de condutividade térmica).

O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual através de um software adequado realiza a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.

4.4.1. Análise dos produtos líquidos

4.4.1.1 Quantificação de etanol/glicerol não reagido

O efluente líquido foi analisado por cromatografia a gás em um sistema Shimadzu com um detector FID, utilizando H₂ como gás de arraste, coluna capilar HP5 operando entre 35°C e 250°C para líquidos provenientes da reação de RVG e coluna capilar FFAP, operando entre 35 e 150°C para líquidos provenientes da reação de RVE.

4.4.1.2 Identificação dos produtos líquidos da reação de RVG

Para se obter a composição qualitativa do efluente líquido a análise foi realizada num sistema GCMS-QP20105 (Shimadzu), equipado com coluna rtx-wax 30m x 1µm x 0,32mm. A análise foi feita com a temperatura da coluna de 40°C a 200°C e a temperatura do injetor de 280°C.

A cromatografia gasosa freqüentemente está acoplada a técnicas seletivas espectroscópicas, gerando os assim chamados *métodos hifenados*, que fornecem ferramentas poderosas para a identificação de componentes de misturas complexas, tais como as obtidas nas reações de RVG. A espectrometria de massas sempre foi empregada isoladamente no estudo e elucidação das estruturas de substâncias orgânicas. Hoje, sua utilização está mais difundida, devido a sua associação, por meio de uma interface, com a cromatografia, onde o espectrômetro de massas é usado como detector de alta seletividade e sensibilidade (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

O uso da espectroscopia de massas tem se tornado de grande utilidade na análise orgânica, cujo propósito principal é converter uma substância em sub-produtos (chamados fragmentos moleculares) mensuráveis, que são indicativos da estrutura molecular original. Essa propriedade desta técnica foi de grande importância tanto para identificação dos produtos líquidos originados da reação de RVG tanto para as análises realizadas para as reações de RVE com DRIFTS/MS que será apresentado no item 3.3.7.

Basicamente, o espectrômetro de massas possui uma fonte e acelerador de íons, analisador de massas e detector de íons. Neles, a amostra é introduzida num sistema de injeção operando sob vácuo e temperatura elevada. Após vaporização, a amostra com moléculas do analito M é levada a fonte de ionização onde sofre impacto por feixe de elétrons de alta energia, produzindo o íon positivo, M^+ , chamado íon molecular ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$).

O íon molecular é produzido em diferentes estados de energia. A energia interna é dissipada por reações de fragmentação e os fragmentos de menores massas são ionizados e convertidos a íons, o feixe de íons é então acelerado para dentro de um analisador de massa. A fragmentação do íon molecular ocorre por vários caminhos (mecanismos) dependendo da natureza química do íon molecular em particular, sempre de forma previsível conforme as forças de ligação e estabilidade dos fragmentos iônicos formados. O íon M^+ permite determinar diretamente a massa molecular do composto ou o número inteiro mais próximo deste e os demais íons com razões massa/carga (m/z), fornecem informações importantes para a elucidação da estrutura do composto. Desta maneira, a técnica de espectrometria de massas é capaz de fornecer informações sobre a composição elementar de amostras; as estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; a estrutura e a composição de superfícies sólidas e as razões isotópicas de átomos nas amostras (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

4.4.2 Análise dos produtos da reação – Cálculo da conversão, seletividade e rendimentos

Utilizando-se padrões externos, foram preparadas várias soluções de concentrações conhecidas para obter a curva analítica tanto para etanol quanto glicerol. Com base na curva analítica, determinou-se a concentração de álcool (etanol ou glicerol) não reagido contido nas amostras em mol.L^{-1} , multiplicando esta concentração pelo volume de efluente coletado determinou-se o número de mol do glicerol não reagido.

A conversão do etanol e glicerol foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$X_{álcool} = \frac{n_{total} - n_{residual}}{n_{total}} \times 100$$

onde:

n_{total} = número de mol de álcool alimentado

$n_{residual}$ = número de mol de álcool não reagido

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

$$S \text{ (seletividade)} = \frac{\text{mol}_i \text{ produzido}}{\text{mol álcool convertido}}$$

A seletividade em porcentagem foi calculada considerando o número total de moles de produtos gasosos formados, como apresentados a seguir:

$$S\% \text{ (seletividade\%)} = \frac{\text{mol}_i \text{ produzido}}{\sum \text{mol}_i \text{ produzido}} \times 100$$

4.4.3 Análise do carbono formado

É bem conhecido que um dos principais problemas relacionados aos catalisadores de Ni para as reações de reforma é a deposição de carbono sobre estes catalisadores, a qual pode levar a desativação do catalisador. No caso da reação de reforma de metano, as principais rotas de formação de carbono sobre os catalisadores de Ni são a decomposição do metano e a reação de *Boudouard* (Reações 16 e 18, respectivamente) (LI; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011). A Reação 18 é favorecida em temperaturas abaixo de 700°C, e a reação 16 é favorecida termodinamicamente em temperaturas acima de 600°C. A Reação de *Boudouard* é favorecida nos catalisadores de Ni principalmente devido à presença de espécies de níquel na forma de cristalitos, espécie que favorece a difusão de átomos de carbono sobre o catalisador (MAIA *et al*, 2007). Essa difusão ocorre mais facilmente na presença de NiO pois essa espécie não interage tão fortemente com o suporte, sendo os átomos de carbono mais facilmente distribuídos na superfície entre o metal e o suporte.

No caso da deposição de carbono sobre catalisadores de Ni nas reações de reforma a vapor de etanol e glicerol, além da possibilidade de ocorrência destas duas reações (sendo a decomposição do metano formado no processo de reforma dos alcoóis), essa deposição de carbono pode ocorrer devido à polimerização de compostos insaturados formados durante a decomposição destes alcoóis, tais como a polimerização do eteno (Reação 22) (LIMA et al., 2008; MAIA; ASSAF; ASSAF, 2012).

Para catalisadores que levam Ni em sua composição, é esperada a formação de C filamentos, onde o C formado ao longo da reação é depositado na superfície da partícula metálica, formando um filamento separando o Ni metálico e o suporte. A formação desse filamento pode ocorrer até a desativação do catalisador por perda da fase ativa, que acontece com o rompimento do filamento (TRIMM, 1999), como mostrado na Figura 14. Assim, o Ni, que favorece a quebra das ligações C-C (formando CO, CO₂, CH₄ e H₂), perderia a sua propriedade e o desempenho do catalisador na reação seria afetado. Dessa forma, é interessante que o catalisador não favoreça a deposição do C ao longo da reação em sua superfície.

Figura 14 - Esquema de formação de C filamentos em um catalisador de Ni.

FONTE: Thyssen, V.V., Catalisadores de Ni suportado em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.121p

A formação de carbon pode se dar de diferentes maneiras: carbono filamentos, carbono encapsulado e carbono pirolítico. O carbono filamentos é formado sobre os catalisadores de Ni na forma de fibras, através da decomposição de CH₄ e CO. Estas fibras podem resultar na quebra das partículas do catalisador. Eles crescem sobre os cristais de níquel com um diâmetro muito próximo do que possui estes cristais. O tamanho de partícula de níquel tem um impacto na nucleação do carbono. Em cristais menores, há maior

difficuldade na formação de carbono. O carbono encapsulado é usualmente formado na reforma de compostos pesados, com um alto conteúdo de compostos aromáticos. O carbono pirolítico é resultado da exposição de hidrocarbonetos de alto peso molecular a altas temperaturas. É um tipo de carbono semelhante ao grafítico, mas com algumas ligações covalentes entre as camadas de grafeno (RANJBAR; REZAEI, 2012).

A quantificação do carbono formado ao longo das reações foi feita através da técnica de análise elementar utilizando um Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O equipado com coluna Porapak PQS. Visando analisar o tipo de carbono formado sobre os catalisadores estudados nesta tese de doutorado, foram escolhidos catalisadores com resultados representativos em ensaios catalíticos da reação de reforma a vapor do glicerol (RVG) a 700°C, durante 6h e razão água:glicerol de 3:1 para análise do carbono depositado. Os catalisadores analisados foram 5%NiC50Z_{imp}; 10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol}. As análises foram realizadas através das técnicas de caracterização de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que foram estudados três conjuntos de catalisadores, os resultados obtidos serão apresentados separadamente, analisando cada conjunto e ao final determinando os catalisadores com melhor e pior desempenho.

5.1 Suportes CeO₂-ZrO₂

5.1.1 Difração de Raios X

A Figura 15 apresenta os difratogramas referentes aos suportes CeO₂-ZrO₂ estudados. Verifica-se que para o suporte C puro, ocorreu a formação da estrutura cúbica fluorita de CeO₂, identificada através dos picos de difração em $2\theta = 28,6; 36,1; 47,4; 56,4; 59,2; 69,4; 76,7$ e $79,4^\circ$ (JCPDS 81-0792). Já para o suporte Z puro foram identificados picos de difração das fases da estrutura monoclinica de ZrO₂ em $2\theta = 17,43^\circ; 24,17^\circ; 28,28^\circ; 31,65^\circ; 34,49^\circ; 35,33^\circ; 38,65^\circ; 40,90^\circ; 45,60^\circ; 50,44^\circ; 54,16^\circ; 55,36^\circ; 62,82^\circ; 65,79^\circ$ (JCPDS 83-0944) e três picos principais da estrutura tetragonal deste óxido em $2\theta = 30,38^\circ; 59,26^\circ$ e $60,37^\circ$ (JCPDS 79-1768). Devido ao fato das estruturas tetragonal e cúbica de ZrO₂ apresentarem picos de difração localizados nas mesmas posições (ANEXO A), não se pode afirmar que não ocorreu também a formação de fase cúbica na estrutura desse óxido.

Os padrões de difração de raios-X dos óxidos mistos exibem quatro picos principais, os quais correspondem aos planos (111), (200), (220) e (311) do CeO₂. O deslocamento destes picos para maior ângulo com a substituição do íon Ce⁴⁺ (0,97 Å) por Zr⁴⁺ (0,84Å) (apresentado na Figura 15B) no retículo cristalino do CeO₂ evidencia a formação de solução sólida (NELSON; SCHULZ, 2003). Os mesmos resultados foram evidenciados por Hori *et al.* (1998), Brayner *et al.* (2000) e Rao e Sahu (2001). De acordo com Nelson e Schulz (2003), o deslocamento da posição dos picos como função da composição indica uma mudança no parâmetro de estrutura cúbica do sistema. O raio de Zr⁴⁺ é menor que o de Ce⁴⁺, e isso leva a uma diminuição no parâmetro de rede do sistema quando Ce⁴⁺ é substituído por Zr⁴⁺. Os valores de parâmetro de rede para os catalisadores foram calculados de acordo com a Equação 7, considerando estrutura cúbica e são apresentados na Tabela 1.

$$\frac{1}{d_{(111)}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (\text{Equação 7})$$

Figura 15. (A) Difratomogramas dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. (B) Deslocamento do pico principal de difração de CeO_2 com a adição de Zr. (C) Presença da fase tetragonal na estrutura do suporte C25Z.

Tabela 1. Parâmetros de rede calculados para os suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Suporte	Parâmetro de rede CeO_2 (nm)
CeO_2 (Padrão)	0,5412
C	0,5394
C75Z	0,5377
C50Z	0,5322
C25Z	0,5268

A estrutura cristalina dos suportes mistos depende da composição. Para o suporte C75Z, o difratograma apresenta um perfil mais próximo da estrutura cúbica de CeO_2 , observando-se um deslocamento consistente com a inserção de zircônio na rede cristalina do óxido de cério. Esses resultados estão de acordo com García-Rodríguez (2006) e Rivas *et al.* (2006). O aumento do conteúdo de zircônia leva a uma modificação na estrutura, que pode ser observada na Figura 15C, a qual apresenta em detalhe a presença de um pico correspondente à fase tetragonal do ZrO_2 para o catalisador com 75% de Zr (C25Z). Estes resultados estão de acordo com Maia (2007), no qual se analisou difratogramas de raios X de óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com baixa velocidade de varredura. Pode-se verificar a formação da estrutura tetragonal nos

suportes com maiores concentrações de Zr na estrutura. Os resultados obtidos concordam também com os apresentados por Fu *et al.* (2009), sendo possível desta maneira estabelecer que, nas proporções molares utilizadas na estrutura $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ dos óxidos mistos estudados, para valores de x abaixo de 0,50 (C75Z), a estrutura predominante é a cúbica característica de CeO_2 , já para valores de x acima de 0,50 (C50Z e C25Z) a estrutura predominante é a característica de CeO_2 , e uma pequena parte da fase ZrO_2 (solução sólida de estrutura tetragonal). Estes resultados são consistentes com os valores do diagrama de fase CeO_2 - ZrO_2 , publicados por Fu *et al.* (2009) e Kaspar *et al.* (1999).

5.1.2 Espectroscopia Raman

A Figura 16 apresenta os espectros Raman dos suportes óxidos puros (C e Z) e dos óxidos mistos (C25Z, C50Z e C70Z). A espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para obtenção de informações estruturais dos óxidos que exibem retículo cristalino distorcido, como é o caso dos óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, pois fornece informações a respeito à absorção devido ao estiramento da ligação M-O nos óxidos analisados.

Figura 16: Espectros Raman dos suportes CeO_2 - ZrO_2 estudados. (A) Espectros Raman dos cinco suportes estudados. (B) Espectros Raman dos suportes de óxidos mistos e suporte puro Z.

Para o suporte C observa-se uma banda correspondente a fase CeO_2 , com estrutura fluorita, correspondente ao modo ativo F_{2g} (grupo espacial $Fm3m$), a qual localiza-se em 465 cm^{-1} . Esse modo vibracional corresponde à vibração simétrica de 8 átomos de oxigênio ao redor do cátion Ce^{4+} (KASPAR *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2008). Devido à grande cristalinidade do suporte C, e conseqüente maior intensidade da banda correspondente ao modo ativo F_{2g} , para melhor visualização das bandas presentes nos outros suportes, na Figura 16B são apresentados os espectros exceto do suporte C.

O espectro Raman correspondente ao suporte Z apresenta cinco bandas características da fase tetragonal da zircônia, localizadas em 149, 269, 315, 475 e 645 cm^{-1} (DAMYANOVA *et al.*, 2008). De acordo com a literatura, essas bandas de estrutura tetragonal correspondem ao seis modos Raman de simetria $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ (grupo espacial $P4_{2/nmc}$) sendo que a maioria das bandas de estrutura tetragonal se encontram sobrepostas as bandas características da estrutura monoclinica, as quais se localizam em 180, 313, 381, 474 e 640 cm^{-1} (ZALEWSK; ALERASOOL; DOOLIN, 1999; BELLIDO; ASSAF, 2009).

A atenuação das bandas nos espectros Raman dos suportes óxidos mistos é, provavelmente, causada pela alta concentração de vacâncias de oxigênio resultantes da redução do cério, devido a forte interação entre zircônia e céria, que ocorre no processo de calcinação, em altas temperaturas (a temperatura de calcinação dos suportes estudados foi de 700°C) (DAMYANOVA *et al.*, 2008).

A adição de Zr^{4+} ao retículo cristalino do CeO_2 leva a um deslocamento da banda característica de materiais com estrutura cúbica fluorita para frequências mais altas, o que é devido a diminuição no parâmetro de rede. Este resulta em um encurtamento da ligação M-O (KASPAR *et al.*, 2003) e se torna menos acentuada nos suportes com menor conteúdo de CeO_2 (LI *et al.*, 2009). Este último fato, segundo Damyanova *et al.* (2008), está relacionado provavelmente a alta concentração de vacâncias de oxigênio formadas resultantes da redução do cério. Observa-se que suporte C75Z ainda apresenta somente a banda característica de compostos com estrutura cúbica fluorita, como a apresentada no suporte C, porém essa banda encontra-se deslocada para maior frequência (469 cm^{-1}). Desta maneira pode-se dizer que a adição de uma pequena quantidade de ZrO_2 ainda mantém a estrutura cúbica no suporte. Essa estrutura muda com a adição de 50% e 75% (em mol) de ZrO_2 . Para os espectros dos suportes C50Z e C25Z, além da banda característica da estrutura cúbica, estão presentes duas outras bandas (em 300 e 630 cm^{-1}). A literatura reporta que estas duas bandas mais fracas e a assimetria da banda principal, localizada próximo a 470 cm^{-1} , são causadas pela presença de

vacâncias de oxigênio e a deformação da rede da céria (DAMYANOVA *et al.*, 2009). As duas bandas localizadas em 300 e 630cm⁻¹ são atribuídas respectivamente aos modos transversal e longitudinal não degenerados característicos de CeO₂ (REDDY *et al.*, 2004, 2005). Porém estas duas bandas estão localizadas em deslocamentos Raman próximos de bandas características de estrutura tetragonal, característica do ZrO₂. Assim, devido a amplitude e sobreposição das bandas características de CeO₂ e ZrO₂, pode-se dizer que há possibilidade de haver uma mistura das fases cúbica e tetragonal, para os catalisadores com maior quantidade de Zr (DAMYANOVA *et al.*, 2009).

5.1.3 Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

Os perfis de RTP-H₂ dos suportes óxidos C; Z; C25Z; C50Z e C75Z são apresentados na Figura 17.

O perfil de RTP do suporte C exibe dois picos: um pequeno centrado em 560°C e um segundo e mais intenso centrado em 912°C, sendo este perfil similar ao reportado na literatura (HOLMGREN; ANDERSSON 1998; DAMYANOVA *et al.*, 2008). Como reportado na literatura, a redução de CeO₂ ocorre em duas etapas: a redução do bulk ocorre em mais alta temperatura, aproximadamente 900°C e corresponde à redução de CeO₂ mássico, através da redução de Ce⁴⁺ em Ce³⁺ pela remoção de ânions O²⁻ do retículo e formação de Ce₂O₃ (Reação 19) (DAMYANOVA, 2008).

De acordo com a literatura, óxidos de cério não estequiométricos têm sido obtidos a partir de óxido de cério estequiométrico em temperaturas acima de 500°C (DAMYANOVA *et al.*, 2002). No presente trabalho, os suportes foram calcinados em dois ciclos de tratamento térmico: 500°C por 2h e 700°C por 3h.

A redução da superfície do suporte C ocorre próximo a 550°C e está relacionada a redução de átomo Ce na superfície do estado de oxidação Ce⁴⁺ para Ce³⁺.

A redução do suporte Z acontece na temperatura de 669°C. Esta redução é atribuída a redução $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$, a qual ocorre somente na camada superficial ou subcamada do suporte (DOW, WANG, HUANG, 1996).

Nos perfis de redução dos suportes mistos CeO₂-ZrO₂, observa-se a presença de um único pico de redução, característico de uma única fase. A inserção de Zr⁴⁺ tem um papel promove a redução da ceria. De acordo com a literatura (BERYARIVA *et al.*, 1998), a

redução de soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ está relacionada à mobilidade de oxigênio, o que leva à redução do *bulk* desses materiais em menores temperaturas. Através da redução de CeO_2 , os átomos de oxigênio são retirados da superfície criando vacâncias. Os átomos de oxigênio migram do *bulk* para superfície ao mesmo tempo em que as vacâncias deslocam em sentido contrário. Pela inserção de zircônio, o número de defeitos no *bulk* aumenta, aumentando a mobilidade de oxigênio no retículo, facilitando o processo de redução de CeO_2 (LETICHEVSKY *et al.*, 2005). A adição de Zr diminui a sinterização do CeO_2 . Portanto, o menor tamanho de cristalito leva a uma maior área superficial e conseqüentemente favorece uma maior fração de Ce na superfície. Esse fato explica a presença de um pico de redução para os suportes C50Z e C25Z (BERYARIVA *et al.*, 1998), (DISKIN; CUNNINGHAM; ORMEROD, 1998; MOLINA; PONCELET, 1998). Para o suporte C75Z um pico em alta temperatura é observado, diferentemente dos suportes C50Z e C25Z. Este pico pode corresponder a redução do *bulk* de uma porção não homogênea do suporte com maior quantidade de Ce em sua composição.

Figura 17: Perfis de redução dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ estudados.

5.1.4 XANES – RTP H₂ na borda Ce L_{III} para os suportes.

A Figura 18 apresenta os perfis de redução do suporte C. Para efeito de estudo do processo de redução do óxido de cério puro, para este óxido, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C. Como referência, são apresentados os espectros para as espécies de Ce⁴⁺ e Ce³⁺ correspondentes a Ce(IV)O₂ e oxalato de Ce(III), respectivamente (Figura 19).

Analisando o perfil de XANES para o suporte C, é possível verificar, a temperatura ambiente, o espectro corresponde à espécie Ce⁴⁺. Observam-se duas bandas intensas, nomeadas como B e C. Devido à divisão de campo cristalino para o nível 5*d* de Ce, estas bandas são associadas a transições L4f⁰5d¹ e L4f¹5d¹. O L denota um elétron 2*p* do oxigênio de um ligante oxigênio sendo transferido para o nível 4*f* do átomo de Ce (como uma transferência de carga) e 5d¹ corresponde a um elétron excitado em um nível 5*d* não ocupado (ZIMICZ *et al.*, 2012; KANEKO; TAMAURA, 2009). Observa-se também um sinal pouco intenso próximo a 5720 eV atribuído como uma pré-borda (assinalado como D), normalmente observada em espectros de terras raras e é atribuída a transição quadrupolar 2*p*-4*f* (HORMES *et al.*, 2000; ZIMICZ *et al.*, 2012; RICOTE *et al.*, 2006).

O aumento da temperatura provoca alterações na intensidade das bandas B e C. Observa-se uma diminuição da banda C e deslocamento da banda B para menores energias (assinalado na figura como A). Este comportamento é atribuído a mudança de estado de oxidação de Ce⁴⁺ para Ce³⁺. Observa-se que a 1000°C as duas bandas observadas as transições correspondentes ao estado Ce⁴⁺ dão lugar a uma única e intensa banda com máximo de intensidade localizado em 5727eV. A literatura reporta que essa banda corresponde à transição eletrônica do tipo dipolo permitido de 2p_{3/2}→(4f₁)5d (CHAYAKUL, SRITHANRATANA, HENGRASMEE, 2011; ZHANG *et al.*, 2001).

Figura 18. Espectros XANES- RTP H₂ para o suporte C na borda Ce L_{III}.

Figura 19. Espectros XANES de referência para borda Ce L_{III}.

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

A Figura 20 apresenta o perfil de redução do suportes C50Z. A redução foi realizada somente até 650°C, que é a temperatura de ativação utilizada durante os ensaios catalíticos. Observa-se que o suporte misto apresenta o mesmo comportamento do suporte puro C. Em baixas temperaturas nota-se a presença das duas bandas características das transições eletrônicas correspondentes a Ce⁴⁺, já explicadas anteriormente. Também se verifica a diminuição dessas bandas com o aumento de temperatura e aparecimento da banda em menor energia, referente a transições correspondentes ao íon Ce³⁺. Além disso, é possível verificar a influência da inserção de Zr⁴⁺ na redução sólida C50Z. De acordo com Overbury *et al* (1998), a adição de Zr diminui a temperatura e aumenta o grau de redução da céria. No caso dos suportes apresentados, é possível verificar que a inserção de Zr levou a uma menor

temperatura de redução do óxido na superfície, quando comparado ao suporte puro C. Essa maior facilidade para reduzir Ce^{4+} a Ce^{3+} pode está relacionada à maior mobilidade do oxigênio, ocasionada pela inserção de Zr^{4+} ao retículo cristalino da céria.

Figura 20. Espectros XANES- RTP H_2 para o suporte C50Z na borda Ce L_{III} .

5.1.5 Características estruturais dos suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades estruturais dos suportes analisados tais como tamanho de cristalito, área específica, consumo de H_2 e capacidade de estocagem de oxigênio, considerando as técnicas de difração de Raios X, fisissorção de N_2 , redução a temperatura programada e capacidade de estocagem de oxigênio.

Os tamanhos de cristalito (D_{suporte}) foram calculados através da Equação de *Scherrer* (Equação 2) a partir do pico principal da fase cúbica de CeO_2 (plano 111) para os suportes C, C75Z, C50Z e C25Z e do pico principal da fase tetragonal de ZrO_2 para o suporte Z. Observou-se que o aumento da quantidade de Zr na composição dos óxidos mistos diminui o tamanho de cristalito, o que é devido ao fato da adição de Zr aumentar a estabilidade térmica, impedindo a sinterização durante o processo de calcinação. Os dados de tamanho de partícula estão de acordo com os obtidos por Kaspar *et al.* (2003).

Observa-se que a diminuição do tamanho de cristalito para os suportes óxidos mistos teve como consequência um aumento na área superficial específica do mesmo, sugerindo que a incorporação de zircônio na solução sólida leva a modificações texturais.

Tabela 2. Propriedades estruturais dos suportes CeO₂-ZrO₂.

Suporte	D _{suporte} (nm)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Consumo de H ₂ (x10 ⁻⁵ mol H ₂)	Consumo de H ₂ teórico (x10 ⁻⁵ mol H ₂)	Redução (%)	OSC (μmol O ₂ g ⁻¹ cat)
C	25,9	18	1,3 (mássico) 0,80 (superfície)	29,0	7,3	265
C75Z	8,4	58	1,3 (mássico) 4,4 (superfície)	21,2	25,8	355
C50Z	7,3	48	8,5	14,5	59,0	419
C25Z	7,8	48	7,0	7,3	96,8	180
Z	13,2	29	0,5	40,4	1,1	67

Os dados de consumo de H₂ foram calculados baseados nos perfis de RTP obtidos (O padrão para cálculo do consumo de H₂ é apresentado no ANEXO B), considerando o consumo calculado experimentalmente e o consumo teórico. A partir destes valores foi possível calcular o grau de redução em porcentagem. Para o suporte C, verifica-se que o consumo de H₂ correspondente a redução da superfície é inferior ao consumo calculado para a redução do *bulk*, o que caracteriza o comportamento típico de materiais de baixa área superficial, indicando também que a redução do suporte C se inicia na superfície e progressivamente afeta a região do *bulk* (DAMYANOVA *et al.*, 2008). Já o suporte Z, verifica-se que a redução é mínima, o que já era esperado, considerando dados da literatura (DOW; WANG; HUANG, 1996; BELLIDO; TANABE; ASSAF, 2009).

Quando se observa o consumo de H₂ para os óxidos mistos, verifica-se que este consumo é muito superior, comparado aos óxidos puros. Este maior consumo também pode ser relacionado com o aumento da área específica e com a composição. Uma maior área superficial favorece a presença de cério na superfície e conseqüentemente um maior consumo de H₂. Além disso, a inserção de zircônio pode facilitar o transporte de oxigênio do *bulk* para a superfície, facilitando a redução (LETICHEVSKY *et al.*, 2005; DAMYANOVA *et al.*, 2008).

O consumo de H₂ para o suporte C50Z apresenta uma co-relação com o valor apresentado para capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) deste suporte. Um maior consumo de H₂ foi acompanhado por uma maior OSC. De acordo com Gutierrez-Ortiz *et al.* (2004), o processo de redução do cério no óxido misto ocorre da seguinte maneira (Reação 20):

Através da redução do cério, os átomos de oxigênio são retirados da superfície (oxigênios são eliminados pela formação de moléculas de H_2O), levando a formação de vacâncias (Vo). A presença destas vacâncias promove consideravelmente a mobilidade de oxigênio do *bulk* para a superfície. Desta maneira, é possível relacionar o processo de redução, a formação de vacâncias, a mobilidade de oxigênio e conseqüentemente ao OSC do suporte C50Z, o que está de acordo com Gutierrez-Ortiz *et al.* (2004).

5.1.6. Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa – DRIFTS com CO

Uma das propriedades dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é a capacidade de participar de reações de oxidação de CO e hidrocarbonetos, como já foi citado no item 1.3. [RAO, 2003]. Desta maneira espera-se observar a interação dos suportes estudados com o CO em sua superfície. A Figura 21 apresenta a interação CO-suporte, nos espectros DRIFTS de CO adsorvido sobre os suportes a temperatura ambiente e a 400°C.

As medidas foram realizadas na região entre 2500-1200 cm^{-1} , com 30 minutos de adsorção de CO em cada temperatura (temperatura ambiente e 400°C), registrando um espectro a cada 10 minutos de exposição. Após o período final em cada temperatura, a superfície do catalisador foi limpa em fluxo de He (20mL min^{-1}) durante 15min. Considerando que, nos três espectros registrados em cada temperatura, as bandas de interação CO-suporte não sofrem alteração nas intensidades, e apresentado somente um espectro em cada temperatura, para todos os suportes estudados.

É possível observar que a interação dos suportes com CO é pequena à temperatura ambiente, dada a menor intensidade das bandas. Na temperatura de 400°C, verifica-se a presença de bandas mais intensas em todo o intervalo analisado. Observa-se bandas localizadas entre 2320 e 2370 cm^{-1} , características de CO_2 na fase gasosa (VIGNATTI *et al.*, 2010). Duas bandas localizadas próximas a 2170 e 2110 cm^{-1} , a temperatura ambiente, são atribuídas a presença de CO gasoso (SONG; LI, 2006). Com o aumento da temperatura, essas duas bandas se tornam mais intensas. De acordo com Cheng *et al.* (2009), essas duas bandas são atribuídas a interação entre o Ce^{3+} e o CO. A banda próxima a 2170 cm^{-1} foi atribuída a vibração assimétrica de $\text{Ce}^{3+}(\text{CO})_2$ e a banda localizada próxima 2110 cm^{-1} foi atribuída a vibração simétrica de $\text{Ce}^{3+}(\text{CO})_2$.

Figura 21. Espectros DRIFTS registrados durante contato da superfície dos suportes com CO a Tamb e 400°C.

Para todos os suportes, observam-se várias bandas localizadas entre 1700 e 1200 cm^{-1} . Estas bandas mostram claramente a presença de espécies carbonato bidentado e polidentado (MONDELLI *et al.*, 2006). Observa-se uma banda bem definida próxima a 1540 cm^{-1} , referente ao modo estiramento $\nu(\text{CO}_3)$. Juntamente a essa banda, é observada uma banda na faixa entre 1560 e 1575 cm^{-1} , que corresponde a espécies bidentadas do carbonato (Figura 22) (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2001; MONDELLI *et al.*, 2006).

Figura 22. Íon correspondente a espécie carbonato bidentado.

Bandas localizadas próximas a 1470 e 1645 cm^{-1} podem ser atribuídas também ao modo estiramento $\nu(\text{HCO}_3)$, o que é confirmado também pela presença de uma banda referente à interação $\delta(\text{OH})$ referente a hidrogenocarbonato (HCO_3^-), localizada próximo a 1250 cm^{-1} (MONDELLI *et al.*, 2006). Entre 1450 e 1410 cm^{-1} observa-se uma banda que pode estar relacionada à formação do intermediário carbonato poli dentado (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2001; DATURI *et al.*, 2000). Próximo a 1365 cm^{-1} verifica-se uma banda característica de espécies carbonato bi dentado e espécies carbonato interagindo com o suporte na forma em ponte (DI MONTE *et al.*, 2002).

A literatura reporta um mecanismo de formação de CO_2 . De acordo com Boaro *et al.* (2004), a formação de CO_2 está relacionada a formação de íons carbonatos fracamente interagidos com o suporte, e que se decompõe em CO_2 . As espécies carbonato formadas não são estáveis e são lentamente decompostas. Parte do CO_2 pode estar se formando através da reação de dissociação de CO, levando a formação de CO_2 e carbono, através da reação de Boudouard (Reação 18) (RUI-FANG *et al.*, 2009):

Outra parte do CO_2 está relacionada à oxidação do CO adsorvido em sítios de Ce^{3+} . Esta oxidação pode acontecer rapidamente, sendo o CO convertido a CO_2 , levando a formação de céria não estequiométrica, ou pode acontecer mais lentamente, através da adsorção de CO_2 na forma de espécies carbonatos, como espécie intermediária quimissorvida. De acordo com Mondelli *et al.* (2006), o processo de formação de CO_2 baseado na formação de carbonatos pode ocorrer através do seguinte mecanismo:

no qual CZ_{ox} corresponde ao óxido misto na forma $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, CZ_{red} corresponde a $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{(2-2\delta)}$ e CZ-CO_3 corresponde à $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{(2-2\delta)}(\text{CO}_3)_\delta$. De acordo com os autores, uma

vez que a concentração de CO diminui ao durante o contato de CO com a superfície, o equilíbrio da primeira parte da reação se desloca pra esquerda, levando a formação de CO. Esse processo é dependente da temperatura, sendo altamente favorecido acima de 400°C.

5.2 Catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂

5.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas dos catalisadores 5%NiC; 5%NiZ; 5%NiC25Z; 5%NiC50Z e 5%NiC75Z são mostrados na Figura 23 e os picos foram comparados com padrões da literatura (JCPDS). O catalisador 5%NiC apresenta picos em $2\theta = 28,6$; $36,1$; $47,4$; $56,4$; $59,2$; $69,4$; $76,7$ e $79,4^\circ$, característicos da estrutura cúbica da fluorita do CeO₂ (JCPDS 81-0792). Já o difratograma do catalisador 5%NiZ mostra os picos característicos da estrutura monoclinica do ZrO₂ em $2\theta = 17,43^\circ$; $24,17^\circ$; $28,28^\circ$; $31,65^\circ$; $34,49^\circ$; $35,33^\circ$; $38,65^\circ$; $40,90^\circ$; $45,60^\circ$; $50,44^\circ$; $54,16^\circ$; $55,36^\circ$; $62,82^\circ$; $65,79^\circ$ (JCPDS 83-0944) e três picos principais da estrutura tetragonal deste óxido em $2\theta = 30,38^\circ$; $59,26^\circ$ e $60,37^\circ$ (JCPDS 79-1768). Novamente, como observado no item 5.1.1., através dos difratogramas dos óxidos mistos, observa-se a formação da solução sólida, atribuída a incorporação de Zr⁴⁺ ao retículo cristalino de CeO₂, o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos principais de CeO₂ para maiores ângulos de difração com o aumento no conteúdo de ZrO₂.

Além dos picos característicos dos suportes, observa-se também picos em $2\theta = 37,29^\circ$; $43,29^\circ$ e $62,96^\circ$, os quais são característicos da fase cristalina NiO (JCPDS 44-1159). Nenhuma outra fase cristalina correspondente a níquel foi observada.

Figura 23. Difratogramas dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂.

5.2.2 Espectroscopia Raman

A Figura 24 apresenta os espectros Raman dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂. Como observado para os suportes, os espectros Raman dos catalisadores apresentam as bandas correspondentes aos suportes. Para o catalisador 5%NiC, observa-se uma banda intensa, próxima a 465cm⁻¹ correspondente a vibração do modo ativo F_{2g} (CHEN *et al.*, 2008). Da mesma maneira em que foram apresentados os espectros dos suportes, na Figura 23B são apresentados os espectros dos catalisadores exceto o catalisador 5%NiC, para melhor visualização das bandas.

O espectro correspondente ao catalisador 5%NiZ apresenta bandas características das fases monoclinica (localizadas em 180, 313, 381, 474 e 640cm⁻¹) e da fase tetragonal (localizadas em 149, 269, 315, 475 e 645cm⁻¹) (ZALEWSKI; ALERASOOL; DOOLI, 1999; BELLIDO; ASSAF, 2009).

A formação da solução sólida através da inserção de Zr⁴⁺ leva a mudanças nos espectros dos catalisadores suportados em óxidos mistos. A adição de Zr⁴⁺ ao retículo cristalino do CeO₂ leva a um deslocamento da banda característica de materiais com estrutura cúbica fluorita para frequências mais altas, o que é devido a diminuição no parâmetro de rede que resulta de um encurtamento da ligação M-O (KASPAR *et al.*, 2003). A presença de vacâncias e conseqüente deformação da rede da céria levaram ao aparecimento de duas outras bandas de menor intensidade localizadas próximas a 300 e 630 cm⁻¹ que, segundo a literatura, correspondem a modos vibracionais transversal e longitudinal não degenerados característicos de CeO₂ (REDDY *et al.*, 2004, 2005). Porém estas duas bandas estão localizadas em deslocamentos Raman próximos de bandas referentes à fase tetragonal do ZrO₂. Desta maneira, devido a sobreposição das bandas características de CeO₂ e ZrO₂, não é possível, por esta técnica, determinar a existência de uma mistura das fases cúbicas e tetragonal na estrutura dos catalisadores suportados em óxidos mistos (DAMYANOVA *et al.*, 2009).

No caso dos catalisadores suportados em óxidos mistos, as bandas correspondentes aos suportes apresentam um pouco menos intensas. Esse fato pode ser devido à incorporação de níquel sobre estes suportes. Devido à alta dispersão deste metal sobre a superfície dos suportes, a intensidade dos picos dos mesmos diminui (CHAYAKUL; SRITHANRATANA; HENGRASMEE, 2011).

De acordo com a literatura (AMINZADEH; SARIKHANI-FARD, 1999) (SOLSONA *et al.*, 2012), NiO puro possui uma ampla banda próxima a 500cm⁻¹, correspondente ao modo

de estiramento da ligação Ni-O. Porém, em catalisadores suportados, devido a interações da fase de níquel com o suporte, esta banda encontra-se deslocada. Dos catalisadores analisados, é possível observar uma pequena banda, próxima a 550 cm^{-1} , no espectro do catalisador 5%NiC25Z, a qual pode ser atribuída a modo Raman de estiramento simétrico da ligação Ni-O. Para os demais catalisadores, esta banda não é observada, possivelmente pela maior dispersão da fase níquel sobre o suporte (CHAYAKUL; SRITHANRATANA; HENGRASMEE, 2011).

Figura 24. Espectros Raman dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂.

5.2.3 Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

Os perfis de RTP dos catalisadores 5NiC; 5NiZ; 5NiC25Z; 5NiC50Z e 5NiC75Z são apresentados na Figura 25. Para comparação, o perfil de redução do NiO também é apresentado, com um único pico de redução próximo a $T = 416^{\circ}\text{C}$. Comparado com os suportes puros e NiO puro, os perfis mostram a co-redução de espécies de níquel (NiO) e suportes em baixas temperaturas e, para os catalisadores com maior quantidade de Ce é observado um pico em alta temperatura, atribuído a redução de espécies de oxigênio no *bulk* do suporte (MOLINA; PONCELET, 1998).

A literatura reporta que entre as principais características dos suportes CeO₂-ZrO₂ estão a formação de vacâncias de oxigênio quando o suporte é reduzido e o efeito da interação entre essas vacâncias e os óxidos impregnados no suportes sobre o comportamento redox. Esse comportamento tem sido reportado por vários autores para diferentes sistemas de óxidos metálicos que usam suportes óxidos baseados em ZrO₂ (WANG *et al.*, 2001). Todos os picos de redução de Ni foram atribuídos a redução de espécies Ni²⁺ a Ni⁰ (ZHANG *et al.*, 2006). Alguns autores atribuem o pico de menor temperatura como redução de espécies de níquel na forma de cristalitos e os picos em altas temperaturas são espécies de Ni com maior interação com o suporte (MOLINA; PONCELET, 1998; YOUN *et al.*, 2008). O pico em mais baixa temperatura (α) pode ser atribuído a redução de cristalitos de NiO sem interação com o suporte (PROFETI *et al.*, 2009a). O segundo pico (pico β) corresponde a redução de espécies NiO influenciada pelas vacâncias de oxigênio no suportes. Esse fato pode ocorrer pelo enfraquecimento da ligação Ni-O ou polarização da molécula de H₂, a qual se torna mais reativa para redução de NiO nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio (WANG *et al.*, 2001) (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). O terceiro pico, (ψ) pode ser atribuído à redução de espécies NiO mais fortemente interagidas com o suporte.

Não só a solução sólida influencia a redução de NiO mas também as partículas de Ni metálico aparentemente facilitam a redução dos suportes CeO₂-ZrO₂ através do efeito “*spillover*” de hidrogênio (BELLIDO; ASSAF, 2008). Esse processo pode ser explicado por diferentes mecanismos: a molécula de hidrogênio pode ser dissociada e adsorvida sobre Ni metálico e átomos de hidrogênio podem se distribuir sobre as partículas de CeO₂-ZrO₂. Outra possibilidade é o hidrogênio ser ativado no ponto de contato entre o Ni e as partículas da solução sólida. Uma terceira explicação para esse processo seria o efeito *spillover* de

hidrogênio ocorrer a partir de uma pequena quantidade de sítios de Ni metálicos formada na superfície das partículas de NiO e não detectada por RTP (BELLIDO; ASSAF, 2008).

Figura 25. Perfis de RTP dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂.

5.2.4 Absorção de Raios X (XAS) – XANES RTP-H₂

5.2.4.1 XANES-RTP H₂ – Borda K de Ni

As análises de XANES-H₂ *in situ* são importantes, pois mostram a variação nas propriedades eletrônicas dos átomos de Ni ao longo do processo de redução. Para isso, a intensidade da linha branca e da pré-borda em função da temperatura de redução foi considerada como a principal característica para monitorar a trajetória das mudanças do estado de oxidação de Ni durante as análises de XANES RTP-H₂ (PROFETI *et al.*, 2009ab; ANDONOVA *et al.*, 2011).

Na Figura 26 são apresentados dois espectros de XANES de catalisadores estudados na borda K de Ni nos catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z. Os outros catalisadores apresentaram resultados similares. São apresentados também os espectros de referência de NiO e Ni metálico, representando os estados de oxidação Ni²⁺ e Ni⁰, respectivamente (Figura 27).

Verifica-se que todas as amostras apresentaram perfil semelhante ao NiO em baixas temperaturas, o que é evidenciado pela intensa linha branca em 8350eV. A grande intensidade

dessa linha branca é causada pela interação Ni-O (TAKENAKA *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2008; DELACRUZ *et al.*, 2008).

Figura 26: Espectro XANES- H_2 *in situ* para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z.

Quando os catalisadores são aquecidos sob fluxo de H_2 , observam-se mudanças nos espectros, que são indicativas da redução da espécie oxidada de NiO para níquel metálico. A intensidade da linha branca diminui progressivamente com o aumento da temperatura e esse fato é acompanhado do aumento na intensidade do sinal correspondente a pré-borda, localizada próximo a 8330 eV, até esse sinal se aproximar da intensidade da pré borda do níquel metálico. A pré-borda é formada devido a transições proibida por dipolo e permitida por quadrupolo através do orbital Ni 1s para Ni 3d (ANDONOVA *et al.*, 2011).

A variação da intensidade da linha branca com o aumento da temperatura pode ser verificada a partir de 350°C. Comparando os perfis de XANES RTP- H_2 dos dois catalisadores, é possível observar uma maior redução da fase níquel para o catalisador 5%NiZ o que pode ser justificado por uma maior interação da fase oxidada de níquel com a solução

sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. A 550°C , já se observa um perfil muito similar ao níquel metálico, indicando a redução de Ni (II) a Ni^0 (DELACRUZ *et al.*, 2008), o que está de acordo com as análises de RTP realizadas. Observa-se que, conforme os resultados obtidos por RTP, a redução das espécies de Ni começa em torno de 350°C e a 550° uma fração significativa das espécies Ni^{2+} presente na superfície do catalisador foi convertido a Ni^0 .

Figura 27: Espectros XANES dos compostos de referencia (Ni metálico e NiO).

5.2.4.2 XANES-RTP H_2 – Borda L_{III} de Ce

A Figura 28 apresenta os espectros de XANES na borda L_{III} do Ce dos catalisadores 5%Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. As medidas foram realizadas até a temperatura de ativação dos catalisadores, que foi de 650°C . É possível observar, em baixas temperaturas que cada perfil exibe as duas linhas brancas assinaladas como dois estados eletrônicos de configuração $4f^0$ e $4f^1$ para Ce^{4+} , já explicado anteriormente.

Figura 28. Perfis XANES RTP H_2 *in situ* na borda Ce L_{III} para os catalisadores 5%NiCeO₂-ZrO₂.

Com o aumento de temperatura, observa-se para o catalisador 5%NiC que as duas bandas correspondentes a Ce^{4+} não sofrem alteração, como foi verificado no perfil de redução de XANES para o suporte C, porém com a adição de Zr aos suportes a banda de maior energia perde intensidade e os perfis de redução dos catalisadores suportados em suportes mistos apresentam uma banda correspondente ao estado de oxidação Ce^{3+} , caracterizando uma mistura dos dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} . Para os catalisadores que possuem maior quantidade de Zr em sua composição, a banda correspondente a transição eletrônica do tipo dipolo permitido de $2p_{3/2} \rightarrow (4f_1)5d$, a qual caracteriza o estado de oxidação Ce^{3+} , é mais intensa podendo-se assim correlacionar a adição de Zr a maior redutibilidade do suporte misto (RICOTE *et al.*, 2006; ZIMICZ *et al.*, 2012).

Como observado nos perfis de RTP- H_2 dos suportes, apresentados no item 4.1.3., a adição de Zr favorece a redução da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ em menores temperaturas, além de aumentar o grau de redução da mesma. Este grau de redução aumenta com o aumento de Zr na composição da solução sólida, o que foi confirmado pelas análises de XANES – RTP H_2 (Figura 29).

Figura 29. Comparação entre os espectros de redução dos catalisadores a 650°C – influência da adição de Zr ao suporte na redução.

5.2.5 Características estruturais dos catalisadores 5%Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades estruturais dos catalisadores 5%Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, tais como tamanho de cristalito, área específica, consumo de H_2 na redução, considerando as técnicas de difração de Raios X, fisissorção de N_2 e redução a temperatura programada. Os tamanhos de cristalito (D_{NiO}) foram calculados através da

Equação de *Scherrer* (Equação 2), a partir do pico principal da fase de níquel presente nos difratogramas ($2\theta=43,3^\circ$).

Tabela 3. Propriedades estruturais dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂.

Catalisador	D _{NiO} (nm)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Consumo de H ₂ (x10 ⁻⁵ mol H ₂)	Consumo de H ₂ teórico (x10 ⁻⁵ mol H ₂)	Redução (%)
5%NiC	28,8	16	7,5	8,7	86,2
5%NiC75Z	26,8	51	7,8	8,5	91,8
5%NiC50Z	21,8	36	7,0	8,5	82,3
5%NiC25Z	18,2	42	6,9	8,8	78,4
5%NiZ	13,3	25	8,3	8,7	95,4

Através da análise de área superficial dos catalisadores, verifica-se que estes apresentam capacidade de adsorção menor, quando comparados aos valores obtidos para os suportes. Esse fato é devido à incorporação do óxido de níquel na superfície do material e a obstrução dos poros. Através dos valores de tamanho de cristalito da espécie NiO (D_{NiO}) para todos os catalisadores, é possível observar que o valores de D_{NiO} diminui com o aumento de Zr⁴⁺ no suporte, indicando que esse óxido se encontra finamente disperso sobre os suportes o que pode ser devido a uma maior interação com a solução sólida, promovida pela zircônia.

Os valores de consumo de H₂ para a redução de NiO foram calculados descontando o valor correspondente ao consumo de H₂ dos suportes. Estes valores revelam que todos os catalisadores apresentam redução acima de 80% da fase níquel presente (O padrão para cálculo do consumo de H₂ é apresentado no ANEXO B). A literatura reporta que a redução da fase de NiO é influenciada pela interação entre Ni-Ce. De acordo com Takeguchi, Furukawa e Inoue (2001), a molécula de hidrogênio pode ser dissociada e adsorvida sobre Ni metálico e átomos de hidrogênio podem se distribuir sobre as partículas de CeO₂-ZrO₂. Porém, através das medidas de consumo de H₂, não é possível fazer uma correlação entre a composição da solução sólida e a redutibilidade do níquel.

5.2.6 Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa – DRIFTS com CO

Na Figura 30, apresenta os espectros DRIFTS de adsorção de CO sobre os catalisadores a temperatura ambiente. Pode-se verificar, para todos os catalisadores, bandas características de CO₂ na fase gasosa, detectadas em 2360, 2342, 2329 e 2321cm⁻¹ (CHENG

et al., 2009). As bandas localizadas em número de onda 2056cm^{-1} e 2018 cm^{-1} correspondem a adsorção linear do CO no níquel metálico (LIBERATORI *et al.*, 2007).

Figura 30. Espectros DRIFTS de CO adsorvido sobre os catalisadores a Tamb, em função do tempo de exposição do catalisador em fluxo de CO (5%CO:He).

De acordo com Mihaylov; Hadjiivanov e Knozinger (2001), a banda em 2056cm^{-1} é associada a formação de $\text{Ni}^0(\text{CO})_4$, espécie carbonílica de níquel fisissorvida na superfície do catalisador. De acordo com os autores, essa espécie é formada quando o níquel superficial suportado interage com CO, sendo que é eliminada após evacuação de CO devido ao fato de ser uma espécie volátil. Isso explica a ausência das bandas de interação Ni-CO após passagem de He para limpeza da superfície.

Verifica-se que, para todos os catalisadores a banda localizada em 2056cm^{-1} já é observada após 10 minutos de adsorção de CO, aumentando de intensidade com o tempo de exposição. Porém, para os catalisadores 5%NiC25Z e 5%NiZ essa banda se mostra muito mais intensa que para os outros catalisadores, o que pode ser atribuído a maior capacidade de adsorção de CO pela superfície desses catalisadores. De acordo com Wu *et al.* (2009), a presença de ZrO_2 no suporte pode favorecer esse comportamento.

Para o catalisador 5%NiC, observa-se, além das bandas em 2058cm^{-1} e 2018cm^{-1} que são características de interação linear entre CO e níquel metálico, uma banda em 2085cm^{-1} . Com o aumento do tempo de exposição, essa banda diminui de intensidade e as bandas em 2058cm^{-1} e 2018cm^{-1} aumentam. A banda localizada em 2084cm^{-1} é relacionada ao CO adsorvido sobre níquel metálico, formando espécies do tipo $\text{Ni}^0(\text{CO})_x$ (GONZALEZ-DELACRUZ *et al.*, 2011).

As bandas correspondentes a interação metal – CO são observadas durante o tempo de contato de CO com a superfície a temperatura ambiente (T_{amb}), porém desaparecem após limpeza da superfície com He. Isso pode ser explicado pela eliminação de $\text{Ni}^0(\text{CO})_4$ (uma espécie volátil) durante a limpeza da superfície. Isso leva a uma diminuição dos sítios ativos nos quais o composto tetracarbonílico é formado.

Em nenhum dos catalisadores foram observada bandas características de interação Ni-CO do tipo ponte, que seria em número de onda próximo a 1950cm^{-1} . Geralmente partículas de tamanho maior fornecem uma superfície plana maior, favorecendo a adsorção de CO na forma de ponte. Já partículas menores favorecem interação de CO com o níquel pelas bordas e cantos, o que favorece interação com geometria linear. De acordo com Song e Li (2006), catalisadores com menores tamanhos de partícula e conseqüentemente com partículas mais dispersas, possuem maior quantidade de sítios em borda ou nas extremidades, o que favorece a adsorção do CO em geometria linear. Quando se compara a banda localizada em número de onda igual a 2056cm^{-1} dos cinco catalisadores, após 30 minutos de exposição à CO (Figura 31), observa-se uma maior intensidade dessa banda para o catalisador 5%NiZ. Assim, é

possível que este comportamento observado na literatura com menores tamanhos de partículas ocorra também com menores cristalitos, pois, comparando o tamanho de cristalito de NiO calculados pela fórmula de *Scherrer* (Tabela 3) verifica-se que os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC25Z possuem tamanho de cristalitos de NiO menores.

Figura 31: Comparação das intensidades das bandas nos espectros de DRIFTS para os catalisadores estudados.

5.2.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X – Catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂

A espectroscopia de fotoelétrons foi usada para obter informações sobre o estado de valência/oxidação dos elementos presentes nos catalisadores e a composição da superfície dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ e das espécies Ni formadas. A estabilidade dos compostos de Ni pode ser influenciada pela interação níquel-suporte, a qual determina o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula e pode explicar as variações no comportamento catalítico do catalisador. A Figura 32 apresenta os espectros de XPS dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ calcinados. São apresentados os espectros na região de Ni 2p e na região Ce 3d para todos os catalisadores. As energias de ligação (BE) dos níveis fundamentais de Ni 2p, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2}, O1s e as razões atômicas Ce/(Ce + Zr) e Ni/(Ce + Zr) na superfície são apresentadas na Tabela 4.

Na Figura 32, na região de energia de ligação entre 850 e 875 eV, é possível observar os picos correspondentes ao espectro de Ni2p referente ao duplete 2p_{1/2} e 2p_{3/2}, da espécie Ni²⁺ presente em NiO (BOROWIECKI *et al.*, 2004). De cada nível, a linha correspondente ao

estado final, com mais baixa energia é chamada linha principal (no caso de $2p_{1/2}$ este pico se localiza em 872,9eV e para $2p_{3/2}$ localiza-se próximo a 854,4, de acordo com Tabela 3) e o pico correspondente ao estado final excitado é chamado de linha satélite (não observada para os catalisadores no caso do nível $2p_{1/2}$ e para o nível $2p_{3/2}$ localiza-se em 861,4 eV) (HATTORI; KONISHI; KANEKO, 2002).

A estrutura de duplete apresentada no espectro Ni 2p correspondente ao NiO é resultado da presença das configurações $2p^53d^8$ and $2p^53d^9L$, onde L corresponde a um nível incompleto na banda de valência do oxigênio. A configuração $2p^53d^9L$ é produzida a partir de uma transferência de carga metal-ligante, do nível ligante para a banda d e esse estado final possui menor energia de ligação que o estado final anterior. Assim, o espectro correspondente a Ni 2p é influenciado exclusivamente por processos de transferência através de átomos de oxigênio vizinhos (HATTORI; KONISHI; KANEKO, 2002).

Figura 32. Espectros XPS dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ – calcinados.

De acordo com a literatura, o espectro dos óxidos na região de Ce é bem complexo (PFAU; SCHIERBAUM, 1994). Os picos denotados como v e u , correspondem aos níveis e

Ce3d_{5/2} Ce3d_{3/2} localizados em 882,7 e 900 eV, respectivamente. O espectro Ce 3d é caracterizado por bandas localizadas em 888,8 (v''), 898,7 (v''') e 907,6 (u''), 916,9 (u''') eV.

A adição de Zr afeta o espectro na região de Ce3d e conseqüentemente os espectros nessa região para os catalisadores suportados em óxidos mistos apresentam características diferentes do suporte C puro. Verifica-se uma nova componente (u') próximo a 910eV para os catalisadores suportados em CeO₂-ZrO₂. O aumento na intensidade da linha v' , acompanhada de uma diminuição na intensidade de v'' indica que a configuração do cério não é 4+. Além disso, a diminuição da intensidade da linha satélite de Ce⁴⁺ em 917,6eV(u'''), é considerado um indicativo da presença de Ce³⁺ nos óxidos. Assim, tanto a forma quanto a intensidade das linhas satélites do espectro Ce 3d para os óxidos mistos são um indicativo da presença de cério em diferentes estados de oxidação Ce⁴⁺ e Ce³⁺.

Tabela 4. Energias de ligação (eV) e razões atômicas na superfície para os catalisadores 5%NiCeO₂-ZrO₂, calcinados.

	Zr3d _{5/2}	Ce3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Ni/(Ce+Zr)
5%NiZ	182,2	-	854,6	530,1 (78%) 531,7 (22%)	0,298
5%NiC25Z	182,2	882,5	854,7	529,9 (78%) 531,5 (22%)	0,572
5%NiC50Z	182,2	882,2	854,4	529,7 (78%) 531,5 (22%)	2,101
5%NiC75Z	182,2	882,6	854,8	529,8 (79%) 531,5 (21%)	0,150
5%NiC	-	882,6	854,7	529,9 (81%) 531,4 (19%)	0,832

Para o elemento oxigênio, verifica-se pela Tabela 4 que há dois valores para energias de ligação. A primeira energia de ligação apresentada para o nível O1s, localizada próxima a 530eV, pode ser associada a ânions oxigênio ligados a metais, na estrutura oxida (também chamados de “átomos de oxigênio do retículo”) (PFAU; SCHIERBAUM, 1994) (GHOM *et al.*, 2009). Um segundo valor para energia de ligação, mostra um deslocamento de cerca de 1,6eV para maiores energias de ligação, comparado ao pico localizado em energia de ligação de 530eV. Esse segundo sinal, pode estar relacionado a formação de Ce³⁺ e conseqüentes defeitos na superfície do óxido (PFAU; SCHIERBAUM, 1994; GALTAYRIES *et al.*, 1998).

Observa-se que essa diferença de energia é um pouco maior para os catalisadores suportados em óxidos mistos, sendo a maior diferença observada para o catalisador 5%NiC50Z. Para esse mesmo catalisador, foi observado uma diminuição no valor de energia de ligação da componente Ce 3d_{5/2} (882,2 eV) comparada ao valor de energia para Ce 3d para o catalisador 5%NiCeO₂ (882,6eV). Este deslocamento pode ser interpretado em termos de interação entre as espécies oxida de Ce e Zr, levando a formação de ligações do tipo Ce–O–Zr, sendo uma evidência da mudança no número de coordenação do átomo de Ce. De acordo com DAMYANOVA *et al.* (2008), provavelmente as vacâncias de oxigênio presentes nos óxidos mistos são mais facilmente geradas na interface Ce–O–Zr.

A Figura 33 apresenta os espectros de XPS dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ na sua forma reduzida, nas mesmas condições da ativação realizada antes dos ensaios catalíticos, 650°C sob fluxo de H₂ durante 1h. No intervalo de energia entre 850 e 875 eV, é possível observar uma mudança na disposição dos picos correspondentes a energia de ligação para o nível Ni2p_{3/2}, indicando uma progressiva redução de níquel na superfície, do estado de oxidação Ni²⁺ para Ni⁰ (energia de ligação $\cong$ 854 para 852eV). O pico localizado próximo a 852 eV corresponde a níquel na forma metálica (Ni⁰). Os dois picos em maiores energia de ligação, localizados próximos a 855 e 869eV, correspondem a níquel no estado de oxidação Ni²⁺. É possível observar, através dos valores de porcentagem de cada espécie para o nível Ni2p_{3/2} apresentados na Tabela 5, que cerca de 70% do níquel presente na superfície encontra-se na sua forma reduzida, ou seja, 70% de sítios metálicos ativos para a reação. Quando se compara os valores da relação Ni/[Ce+Zr] para os catalisadores calcinados (apresentados na Tabela 4) com os valores dessa relação para os catalisadores na forma reduzida, observa-se que ocorreu uma diminuição desses valores. Este resultado pode ser explicado pela ocorrência da sinterização de partículas metálicas durante o processo de redução (MUNUERA; GONZALEZ-ELIPE; ESPINGS, 1989)

Para a região correspondente a Ce3d_{5/2}, é possível verificar que a linha principal, em 882 eV não sofre deslocamento durante a redução e que o espectro mostra a presença de Ce nos dois estados de oxidação, Ce⁴⁺ e Ce³⁺. Porém, é possível observar nos espectros das amostras reduzidas uma maior quantidade de Ce³⁺ na superfície dos catalisadores, quando comparados aos espectros das amostras calcinadas, o que é evidenciado pela diminuição da linha em energia de ligação em 917eV.

Figura 33. Espectros XPS dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ – reduzidos.

Na Tabela 5 são apresentados os valores da razão superficial Zr/(Ce+Zr) dos sistemas reduzidos. Quando se compara as relações superficiais (obtidas por XPS) com as mássicas (ANEXO C apresenta os valores de porcentagem para cada elemento determinados por EDX), no caso dos catalisadores 5%NiC25Z e 5%NiC75Z se observa um aumento, o que está de acordo com um enriquecimento superficial considerando o óxido majoritário. Calculando as relações nominais do *bulk* para estes dois catalisadores (Zr/Ce seriam 3 e 0,33, respectivamente) e comparando estas relações com as superficiais (que dariam 5,76 e 0,087), verifica-se que para a amostra 5%NiC25Z, essa relação aumenta quase o dobro porque provavelmente, parte do Zr não faz parte do óxido misto, se encontra livre formando partículas superficiais de ZrO₂. No caso do catalisador 5%NiC75Z, a relação superficial diminui comparada ao *bulk* devido a um aumento superficial de CeO₂ livre (que não forma parte do óxido misto).

Para se explicar a dispersão do níquel sobre os diferentes suportes se observa a relação $Ni/(Ce+Zr)$, apresentada na Tabela 5. Considerando que o valor para o ponto isoelétrico de ZrO_2 está próximo a 4 (MARCOS, CASTRO, GOUVÊA, 2001), o ponto isoelétrico para CeO_2 está em torno de 7, o pH da solução de nitrato de níquel utilizado como precursor de níquel está em torno de 6 e o Ni se encontra no cátion, a ZrO_2 dispersaria melhor o níquel que a CeO_2 . Como o suporte C25Z possui uma área superficial maior que o suporte Z (Tabela 2) e que o catalisador 5%NiC25Z possui mais partículas de ZrO_2 livre na superfície, pode-se usar estes fatores para explicar a maior relação $Ni/Ce+Zr$ para o catalisador 5%NiC25Z quando comparado a 5%NiZ. A baixa relação $Ni/Ce+Zr$ verificada para o catalisador 5%NiC75Z, quando comparada a relação determinada para o catalisador 5%NiC verifica-se que nesse caso, o método de preparação influenciou na dispersão do níquel. Provavelmente no caso da amostra 5%NiC75Z, uma maior velocidade de evaporação da água pode ter ocasionado uma aglomeração de partículas de Ni, desfavorecendo a dispersão do mesmo. Observando a relação $Ni/(Ce+Zr)$ para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} apresentou uma melhor dispersão, comparado aos demais catalisadores.

Tabela 5. Energias de ligação (eV) e razões atômicas na superfície para os catalisadores 5%NiCeO₂-ZrO₂ reduzidos.

Catalisador	Zr3d _{5/2}	Ce3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Ni/(Ce+Zr)
5%NiZ	182,2	-	852,0 (70%)	530,1 (87%)	0,242
			855,5 (30%)	531,8 (13%)	
5%NiC25Z	182,3	882,2	852,1 (68%)	530,0 (84%)	0,371
			854,7 (32%)	531,7 (16%)	
5%NiC50Z	182,2	882,4	852,4 (73%)	529,7 (81%)	1,058
			856,0 (27%)	531,2 (19%)	
5%NiC75Z	182,2	882,3	853,7 (71%)	529,9 (88%)	0,095
			855,8 (29%)	531,6 (12%)	
5%NiC	-	882,3	852,8 (79%)	530,0 (85%)	0,523
			855,7 (21%)	531,5 (15%)	

5.2.8 Ensaios catalíticos sobre os catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂

5.2.8.1 Reações de Reforma a Vapor de Glicerol

Para a reação de reforma a vapor de compostos oxigenados, tais como o glicerol, é necessário considerar uma avaliação dos fenômenos catalíticos que ocorrem ao longo da reação. A elevadas temperaturas, estes compostos orgânicos podem se decompor em produtos de pirólise (CHIODO *et al.*, 2010), antes de reagir na superfície catalítica. O glicerol (C₃H₈O₃) é um composto orgânico oxigenado contendo três grupos hidroxilas. Baseado em avaliações teóricas, as seguintes reações podem ocorrer na reforma a vapor de glicerol:

Considerando que o glicerol não é uma molécula estável termicamente e pode se decompor, um teste preliminar foi realizado, sem a presença do catalisador (branco), a temperatura de 700°C na razão estequiométrica da RVG (3 moles de água/1 mol glicerol) para determinar a extensão do fenômeno de pirólise, que pode afetar negativamente o comportamento do catalisador na evolução do processo de reforma a vapor. A evolução do teste branco é apresentada na Figura 34.

Figura 34. Distribuição dos produtos gasosos do branco da RVG a 700°C, longo de 3h de reação.

A partir da análise dos produtos gasosos, é possível observar que os produtos predominantes são H_2 , CO e C_2H_4 , sendo que a reação predominante foi a de decomposição do glicerol. É possível observar, considerando a estequiometria desta reação (reação 11) que a decomposição do glicerol foi menos de 5%. A análise da fase condensada obtida durante as três horas de reação revelou a presença de diversos compostos insaturados (não quantificados) tais como: acetona, acetaldeído, etanol, propanol, propenal (acroleína) e 2,3-dihidroxipropenal. A formação destes produtos líquidos é devido a pirólise do glicerol e são resultados da desidratação e fragmentação do glicerol (NIMLOS *et al.*, 2006).

Estudos para avaliação da atividade catalítica foram realizados para os catalisadores 5%NiZ, 5%NiC e 5%Ni50CZ, variando a temperatura entre 400 e 700°C (Figura 35). Estudos reportam que, similarmente ao processo de reforma a vapor com outros alcoóis e hidrocarbonetos, além das reações citadas anteriormente (Reações 12 a 18), é possível a ocorrência das reações de reforma a vapor de metano (Reação 8 e 21) e também da polimerização de eteno levando a formação de carbono (Reação 22) as seguintes reações podem ocorrer no processo de reforma a vapor de glicerol (CHIODO *et al.*, 2010; CUI *et al.*, 2009):

As reações a 400°C mostraram baixa formação gasosa. A análise por GC-MS nessa temperatura identificou uma grande quantidade dos seguintes produtos líquidos ácido acético ; 1,2,3 butanotriol ; 1,2 propanodiol ; propenal ; ácido butanóico ; ácido pentanóico ; 2 propanol ; etanol e etilenoglicol, além de glicerol não reagido. Esses resultados estão de acordo com estudos realizados por BUFFONI *et al.* (2009).

O metal níquel favorece a quebra da ligação C-C na molécula de glicerol, a qual leva a formação de CO e H_2 . Entretanto, considerando a termodinâmica, a reação de reforma a vapor é limitada a baixas temperaturas (reação endotérmica), favorecendo a formação de produtos líquidos. Além da maior formação de líquidos, foi observada também uma alta pressão no reator, devido à formação de carbono e, conseqüente, desativação do catalisador a baixa temperatura. Esse carbono pode ser relacionado à formação de eteno (que é considerado um precursor na formação de carbono – Reação 22) pela desidratação do glicerol (BUFFONI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2007; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007). A formação do eteno ocorre como conseqüência da quebra inicial das ligações C-C a qual leva a

formação de radicais $\text{CH}_2(\text{OH})\text{--CH}(\text{OH})$ e $\text{CH}_2\text{--OH}$ que, subseqüentemente, envolvem a formação de C_2H_4 , H_2 e CH_4 (WANG *et al.*, 2009; NIMLOS *et al.*, 2006).

Figura 35. Influência da temperatura (400°C a 700°C) na formação de produtos gasosos para os catalisadores 5%NiC, 5%NiC50Z e 5%NiZ.

O aumento da temperatura favorece a formação de H_2 , CO , CO_2 e C_2H_4 e essa formação foi mais alta a 700°C. A formação de metano é estável a baixas temperaturas mas diminui fortemente em função do aumento da temperatura, devido as reações de reforma seca e reforma a vapor do metano (Reações 8 e 21). Outro produto que não é favorecido a altas temperaturas é CO_2 . Acima de 600°C observa-se uma maior influência da reação deslocamento gás-água reversa (Reação 4) ou também da reação de reforma seca do metano devido a diminuição na formação de CO_2 . O aumento na formação de CO e H_2 com o aumento da temperatura também pode ser devido a reação de decomposição do glicerol (Reação 11).

Considerando o melhor desempenho dos catalisadores em alta temperatura, os testes catalíticos com todos os catalisadores foram realizados a 700°C durante 6h. Os resultados são apresentados na Figura 36.

Figura 36. Ensaio catalítico de RVG para os catalisadores 5%NiCeO₂-ZrO₂ a 700°C.

A Figura 36 mostra a evolução da reação de reforma a vapor de glicerol ao longo do tempo para os catalisadores estudados e a Tabela 6 apresenta os valores médios de seletividade (em porcentagem) dos produtos gasosos formados sobre esses catalisadores nas reações, além da conversão do glicerol e a formação de carbono ao longo dos testes catalíticos. Nessas condições, foi verificada a conversão praticamente completa do glicerol (acima de 90% para todos os catalisadores – Tabela 6), nas duas temperaturas estudadas.

Verifica-se também que para todos os catalisadores, a formação de CO é superior a formação de CO₂. Desta maneira pode-se dizer que a reação deslocamento gás-água (Reação 4) não é favorecida neste processo, mas sim sua reação reversa, a qual é favorecida em altas temperaturas. Além disso, a alta formação de CO pode ter ocorrido devido à reação de decomposição de glicerol (Reação 11) ser favorecida. Essa alta formação de CO é acompanhada de uma baixa formação de CH₄ (com exceção do catalisador 5%NiC50Z), indicando a ocorrência das reações de reforma a vapor (Reação 8) e reforma seca de CH₄ (Reação 21) nessa temperatura de reação. Estes resultados indicam que estes catalisadores são ativos para essas reações, o que está de acordo com a literatura, a qual mostra estudos sobre catalisadores de Ni suportados em CeO₂ e estes catalisadores são mais ativos para reações de reforma de metano, quando comparados a catalisadores de Ni suportados em outros óxidos (WANG *et al.*, 2009; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007)

Dentre os catalisadores analisados, verifica-se que o catalisador 5%NiC50Z foi o que apresentou melhores resultados, considerando mais alta formação em produtos gasosos (H₂, CH₄, CO e CO₂) e menos formação de carbono (Tabela 6). Para este catalisador é possível observar que a reação predominante no processo foi a reação de decomposição do glicerol, sendo que a formação em H₂ e CO para este catalisador estão próximas da estequiometria da reação de decomposição. Baseando-se no mecanismo proposto por POMPEO; SANTOR; NICHIO (2011) (Figura 6), pode-se supor que o mecanismo reacional que ocorre através da desidrogenação da molécula de glicerol, levando a formação de 1,3-dihidroxi-2-propanona ou 2,3-dihidroxi-propanal e através destes dois intermediários, ocorre uma série de reações de descarboxilação ou desidrogenação, devido à quebra das ligações C-C. Quando se observa as razões H₂/CO para os cinco catalisadores estudados, observa-se que estes são os produtos predominantes, tendo uma baixa formação em CH₄ o que nos leva a supor que a quebra de ligações C-C predomina sobre a quebra das ligações C-O, o que leva a uma menor formação de CH₄ para estes catalisadores. Porém para o catalisador 5%NiC50Z, a formação de CH₄, juntamente a H₂ e CO, também é significativa, o que pode ser atribuído a um melhor

desempenho do catalisador de níquel suportado sobre a solução sólida C50Z para quebrar tanto ligações C-C como as ligações C-O, presentes na molécula de glicerol (POMPEO, SANTORI e NICHIO, 2011).

Esta melhor atividade e estabilidade podem estar relacionadas às suas propriedades estruturais. Este catalisador pode apresentar uma mistura de fases cristalinas (cúbica e tetragonal) como foi verificado nas análises de DRX e Espectroscopia Raman. A incorporação de Zr^{4+} no retículo cristalino de CeO_2 pode levar a uma distorção estrutural, a qual promove a redução mais facilmente deste suporte, fazendo com que a solução sólida C50Z apresente uma melhor atividade que os suportes puros C e Z.

Além desta mudança na estrutura cristalina, outro fator que pode estar influenciando a maior atividade deste catalisador é uma forte interação entre Ni e suporte. Essa interação favorece um contato íntimo entre Ni e suporte, promovendo a dispersão de espécies de níquel e a provável transferência de oxigênio do suporte para Ni (SONG; OZKAN, 2009). De acordo com TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE (2001) a interação na interface entre as espécies de níquel e as vacâncias de oxigênio forma centros ativos $Ni-Ce^{3+}$ (efeito sinérgico). Essa interação pode favorecer a atividade catalítica, pois as vacâncias ativam as espécies oxigenadas.

A análise da formação de carbono apresentada na Tabela 6 mostra que o catalisador 5%NiZ foi o que apresentou maior formação de carbono. Observando os resultados de formação de produtos gasosos verifica-se que este catalisador levou a menor formação de H_2 e uma alta produção de eteno, além de apresentar uma baixa formação de CO e CO_2 quando comparado aos demais catalisadores. Assim, pode-se dizer que este catalisador sofre maior desativação pela formação de carbono provavelmente através das reações 18 e 22. A formação de carbono também é alta para o catalisador 5%NiC, sendo que este catalisador também apresentou grande formação de eteno, precursor da formação do carbono. A formação de carbono diminui com o aumento de zircônio na solução sólida. De acordo com a literatura (SONG; OZKAN, 2009), os catalisadores CZ apresentam maior resistência à formação de carbono, pois a incorporação de Zr^{4+} no retículo cristalino de CeO_2 pode promover a redução de espécies de oxigênio tanto da superfície do material quanto do bulk, o que favorece as reações de oxidação e conseqüente gaseificação do carbono. Estes resultados estão de em concordância com as análises de OSC realizadas para os suportes CeO_2-ZrO_2 , as quais mostram uma maior capacidade de estocagem de oxigênio para os suportes mistos C75Z, C50Z e C25Z, quando comparados aos suportes puros C e Z (Tabela 2).

Tabela 6. Conversão do glicerol, carbono formado e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂.

Catalisador	Conversão (X _g %)	Carbono mmol h ⁻¹)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
5%NiC	98	1,64	53,2	3,7	23,5	14,6	6,6
5%NiC75Z	96	1,51	57,0	2,7	23,0	15,6	1,8
5%NiC50Z	94	0,78	45,1	8,5	34,0	8,9	3,5
5%NiC25Z	90	1,42	59,7	2,3	21,3	16,3	0,2
5%NiZ	97	3,10	54,5	4,3	27,1	13,0	1,0

5.2.8.2 Reações de reforma a vapor de etanol

A análise termodinâmica da reação de reforma a vapor de etanol foi avaliada e verificou-se que é uma reação favorável (SUN *et al.*, 2004). Porém, neste processo ocorrem várias etapas reacionais, além de várias reações paralelas. Através desta análise é possível afirmar que as seguintes reações são possíveis (DIAGNE *et al.*, 2004):

Para análise do desempenho dos catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ na reação de reforma a vapor de etanol, foram realizados ensaios catalíticos durante 6h de reação na temperatura de 600°C, utilizando uma razão molar água:etanol de 3:1 (razão estequiométrica da reação de RVE). A partir destes ensaios, for possível determinar os catalisadores com melhor e pior desempenho e sobre eles foram realizados testes catalíticos variando-se a temperatura (400 e 500°C). A Tabela 7 apresenta os valores de formação de acetaldeído e carbono e a conversão

do etanol para as reações realizadas a 600°C. Além da formação de acetaldeído, foi observada a formação, na forma de traços, de éter etílico, acetona, acetato de etila e ácido acético.

Tabela 7. Líquidos formados, carbono e conversão de etanol a 600°C (6h de reação).

Catalisador	Acetaldeído (mL)	Carbono (mmol h⁻¹)	Conversão (%)
5%NiC	0,00	38,3	99,7
5%NiC75Z	0,00	1,9	98,2
5%NiC50Z	0,01	3,6	86,6
5%NiC25Z	0,00	5,6	99,6
5%NiZ	0,08	8,9	61,6

Pode-se verificar que todos os catalisadores, com exceção do catalisador 5NiZ apresentaram alta conversão. Outro fator a ser verificado é a alta formação de carbono sobre os catalisadores suportados em óxidos puros comparados aos óxidos mistos. Pode-se dizer que os catalisadores suportados em óxidos puros favorecem a reação de Boudouard (Reação 18). De acordo com a literatura (SUN *et al.*, 2004;DIAGNE *et al.*, 2004), os catalisadores CZ apresentam maior resistência à formação de carbono, pois a incorporação de Zr⁴⁺ no retículo cristalino de CeO₂ pode promover a redução de espécies de oxigênio tanto da superfície do material quanto do bulk, o que favorece as reações de oxidação e conseqüente gaseificação do carbono. A presença de acetaldeído como subproduto para as reações com os catalisadores 5NiZ e 5NiC50Z indica que as reações 4 e 5 podem estar ocorrendo durante os ensaios catalíticos sobre estes catalisadores. A Figura 37 apresenta a evolução dos catalisadores na RVE ao longo de 6h de reação e a Tabela 8 apresenta a distribuição média dos produtos gasosos (seletividade em porcentagem molar) obtidos nos ensaios catalíticos para os catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ a 600°C.

Figura 37. Distribuição dos produtos gasosos nos ensaios catalíticos de reforma a vapor de etanol a 600°C.

Comparando os resultados obtidos nas reações verifica-se que o catalisador que apresentou melhor formação em H_2 e CO_2 foi 5NiC50Z. A maior formação de CO_2 e H_2 foi acompanhada por um aumento na formação de CO e diminuição do carbono, podendo ser um indício de que o catalisador de 5NiC50Z_{imp} é ativo para a reação de decomposição do etanol

(Reação 9). Para este catalisador verifica-se que a Reação 7 pode estar ocorrendo, pois se observa a formação de acetaldeído, seguida de alta formação de CH_4 e CO .

Observa-se para todos os catalisadores, com exceção de 5NiZ, que a formação de CO_2 é superior a formação de CO . Isto pode ser devido à reação deslocamento gás-água. Essa reação, de acordo com DIAGNE *et al.* (2004), pode ocorrer de duas maneiras: reação de CO com hidróxido da superfície, seguido de decomposição em CO_2 ; ou através da oxidação direta de CO a CO_2 por oxigênio da superfície. Segundo BUNLUESIN *et al.* (1998), a reação deslocamento gás-água (Reação 2) pode estar ocorrendo através da transferência de oxigênio da superfície do suporte para oxidar CO a CO_2 . Nesse caso, o CO adsorvido sobre o metal é oxidado pelo CeO_2 , o qual torna a ser reoxidado pela água (Reações 25-27).

Onde σ representa os sítios de adsorção no metal.

Além da atividade do suporte, o NiO pode ser influenciado pelos suportes, como foi verificado nos perfis de RTP. Assim, pode estar ocorrendo uma interação na interface entre as espécies de níquel e as vacâncias de oxigênio, formando centros ativos Ni-Ce^{3+} (efeito sinérgico). Essa interação pode favorecer a atividade catalítica, pois as vacâncias ativam as espécies oxigenadas (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001).

Tabela 8. Distribuição dos produtos gasosos formados (seletividade em % mol.).

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2
5%NiC	59,1	11,8	11,3	18,0
5%NiZ	58,4	9,0	22,3	9,2
5%NiC25Z	60,2	10,4	9,8	19,3
5%NiC50Z	59,1	11,1	11,9	17,6
5%NiC75Z	59,4	10,5	12,4	17,6

5.2.8.3 Efeito da temperatura nas reações de reforma a vapor de etanol sobre catalisadores 5%Ni/CeO₂-ZrO₂

A partir dos resultados obtidos nas reações realizadas a 600°C foi verificado que os catalisadores 5%NiC50Z e 5%NiZ apresentaram o melhor e o pior desempenho catalítico, considerando a formação de compostos carbonáceos e composição gasosa. Pares estes catalisadores foram realizados ensaios catalíticos em menores temperaturas para observar o efeito desta variável no desempenho catalítico. A Figura 38 apresenta a evolução catalítica destes catalisadores nas temperaturas de 400 e 500°C, durante o período de 3h. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de conversão, formação de acetaldeído e a seletividade em porcentagem.

Figura 38. Distribuição dos produtos gasosos para 5%NiZ e 5%NiC50Z na RVE a 400°C e 500°C, durante 3h.

Tabela 9. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e produtos gasosos formados (seletividade em % mol.) para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z a 400°C e 500°C.

Catalisador	T(°C)	X _{et} (%)	Acetaldeído (mL)	Produtos gasosos (% mol)				
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄
5%NiZ	400	56	0,440	46,5	24,3	21,1	4,5	3,7
5%NiZ	500	59	0,080	53,5	19,9	16,2	9,5	0,77
5%NiC50Z	400	62	0,305	54,9	16,1	20,8	7,3	0,8
5%NiC50Z	500	97	0,050	64,2	6,8	18,6	10,0	0,33

Observando o desempenho do catalisador 5%NiZ a 400°C, verifica-se que os produtos majoritários nessa temperatura foram H₂, CO e CH₄ e acetaldeído. De acordo com a termodinâmica, a formação destes produtos pode ser devido à ocorrência da reação de decomposição do etanol em H₂, CO e CH₄ (Reação 9). Já a formação de acetaldeído é explicada pela desidrogenação da molécula de etanol (Reação 6)

O aumento da temperatura favoreceu o aumento na formação dos produtos gasosos analisados, exceto para C₂H₄, o que pode ser atribuído a maior quebra da ligação C-C. Observa-se que aumento da formação em H₂ e CO₂ e uma diminuição na formação de CO, CH₄ e acetaldeído. A maior formação em H₂ e CO₂ pode estar ocorrendo através da reação deslocamento gás-água (Reação 4), o que explicaria também a diminuição na seletividade em CO. A diminuição na seletividade em acetaldeído pode ser atribuída à reação do acetaldeído formado com a água do meio reacional (Reações 28 e 29)

Para o catalisador 5%NiC50Z a 400°C, é possível observar que o catalisador suportado em suporte misto C50Z já favorece a quebra da ligação C-C em baixas temperaturas, como observado pela maior formação em produtos gasosos para este catalisador, comparado ao 5%NiZ. Os produtos majoritários são também H₂, CO e CH₄, devido ao favorecimento da reação de decomposição de etanol (Reação 9). Já com o aumento da temperatura, este catalisador apresentou um comportamento diferente do catalisador 5%NiZ, com uma diminuição na formação de CH₄ e CO, acompanhada da diminuição de acetaldeído e C₂H₄.

O aumento na formação de CO₂, comparado a CO, foi acompanhado de um aumento não muito significativo na formação de H₂. Desta maneira, possivelmente a reação direta de RVE

não esteja acontecendo a 500°C mas sim reações paralelas, tais como as reações 6, 7, 9 e 29, porém, estas reações estão ocorrendo simultaneamente a reação deslocamento gás-água, que também é favorável termodinamicamente a esta temperatura (Reação 4), onde se observa a conversão de CO a CO₂.

A partir da maior formação de CO₂ para o catalisador 5%NiC50Z_{imp}, comparado a 5%NiZ, pode-se dizer que o suporte influencia no mecanismo reacional e neste caso, a presença de ceria no suporte misto favorece a reação deslocamento gás-água, participando desta reação. De acordo com Bunluesin *et al.* (1998), esta reação pode estar ocorrendo através da transferência de oxigênio da superfície do suporte, os quais oxidam CO a CO₂. O CO é adsorvido sobre o níquel na superfície catalítica e posteriormente oxidado pelo CeO₂ do suporte, sendo o suporte reoxidado em seguida, pela água do meio reacional.

5.3 Catalisadores NiC50Z

5.3.1 Difração de raios X pelo método do pó

A Figura 39 apresenta os difratogramas dos catalisadores onde é variado o teor de níquel em 5, 10 e 15% e se modifica o método de preparação. Na Figura 39(A) são apresentados os difratogramas dos catalisadores nos quais a fase níquel foi adicionada via impregnação e na Figura 39(B) são apresentados os difratogramas dos catalisadores nos quais a fase níquel é adicionada juntamente aos precursores de cério e zircônio, via polimerização em única etapa.

Figura 39. Difratograma dos catalisadores nos quais se varia o teor metálico e o método de preparação (A): método de impregnação; (B) polimerização em única etapa.

Para os dois conjuntos de catalisadores, é possível observar a presença da fase cristalina correspondente à solução sólida C50Z (JCPDS 38-1436). Como esperado, para os catalisadores preparados pelo método de impregnação, observa-se difratogramas semelhante para os três catalisadores, variando-se somente a intensidade dos picos referentes à fase NiO (JCPDS 44-1159). Nenhuma outra fase referente a níquel foi observada.

Para o conjunto de catalisadores preparados através do método de polimerização em única etapa foi analisado uma possível formação de solução sólida entre Ni-Ce. A literatura reporta que a formação desta solução sólida é possível, porém o limite de solubilidade do Ni (II) (raio iônico de 0,83Å) na rede cristalina de CeO₂ está entre 10 e 12% (BARRIO *et al.*, 2010). Os valores de parâmetro de rede para os catalisadores foram calculados de acordo com a equação 7, considerando estrutura cúbica e são apresentados na Tabela 10.

Através destes valores observa-se uma diminuição do parâmetro de rede, para os catalisadores preparados por polimerização em única etapa, quando comparados ao suporte puro e com os catalisadores impregnados. A partir deste fato supõe-se que uma pequena parte do níquel adicionado pode ter sido inserida na rede cristalina da céria (ZHOU *et al.*, 2010). Porém, observando os difratogramas verifica-se que para estes catalisadores, a fase níquel NiO também está presente, como nos catalisadores impregnados, porém os picos aparecem em menor intensidade para as amostras polimerizadas. O que ocorreu nesse caso foi que, o zircônio foi incorporado preferencialmente à rede cristalina da céria, considerando um intervalo de solubilidade maior que o Ni(II) e somente uma pequena parte do níquel adicionada pode estar inserida na rede cristalina da céria. A maior parte do níquel se encontra na forma de NiO segregado na superfície do suporte. Considerando que o método de polimerização em única etapa favorece uma maior homogeneidade, a fase NiO está mais bem dispersa sobre o suporte C50Z, quando comparado com os catalisadores preparados por impregnação. Esse fato pode ser observado através do tamanho de cristalito de NiO calculado para os catalisadores, apresentados na Tabela 10. Quando se comparam os valores de tamanho de cristalito para os três catalisadores preparados pelo método de polimerização em única etapa, verifica-se que para um baixo teor de níquel no catalisador, o suporte C50Z aumenta essa dispersão, o que está de acordo com Shan *et al.* (2003).

Tabela 10. Parâmetro de rede e tamanho de cristalito para os catalisadores NiC50Z preparados pelos métodos de impregnação e polimerização em única etapa.

Catalisador	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito de NiO (nm)
C50Z	0,5909	-
5%NiC50Z_{imp}	0,5908	21,8
10%NiC50Z_{imp}	0,5905	25,4
15%NiC50Z_{imp}	0,5906	30,3
5%NiC50Z_{pol}	0,5870	9,8
10%NiC50Z_{pol}	0,5869	17,0
15%NiC50Z_{pol}	0,5873	21,7

5.3.2 Espectroscopia Raman

A Figura 40 apresenta os espectros Raman dos catalisadores nos quais se mantém o suporte (C50Z) e se varia a quantidade mássica de níquel (5%, 10% e 15%). Na Figura 39A são apresentados os espectros dos catalisadores nos quais o níquel é adicionado por impregnação e na Figura 40B são apresentados os espectros dos catalisadores nos quais o níquel é adicionado via polimerização em única etapa.

Através destes espectros, é possível observar a influência da adição de Zr^{4+} à rede cristalina da céria. O CeO_2 puro, o qual tem o espectro apresentado na Figura 15 (suporte puro C), apresenta somente uma banda intensa em 465 cm^{-1} . Os espectros dos catalisadores nos suportados na solução sólida C50Z apresentam um comportamento diferente. Como já apresentado no item 5.1.2. (Espectroscopia Raman dos suportes), as soluções sólidas baseadas em cério apresentam um comportamento um pouco diferenciado do óxido puro. É possível observar o aparecimento de duas novas bandas (menos intensas) localizadas próximo a 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , além de uma atenuação da banda próxima 465 cm^{-1} (considerada a banda principal), além do deslocamento da mesma para maiores frequências (próximo a 473 cm^{-1}). De acordo com Lin *et al.*, 2001, CeO_2 possui estrutura cúbica fluorita e faz parte do grupo espacial $Fm\bar{3}m$, nas quais as ligações M-O correspondem ao modo ativo vibracional F_{2g} . Esse modo vibracional corresponde à vibração simétrica de 8 átomos de oxigênio ao redor do cátion Ce^{4+} (KASPAR *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2008).

Figura 40. Espectros Raman dos catalisadores nos quais foi variada a carga metálica e o método de preparação. (A) catalisadores preparados por impregnados; (B) catalisadores preparados por polimerização em única etapa.

A banda próxima a 473 cm⁻¹ corresponde a esse modo vibracional e é diretamente medida no espectro Raman, com modo vibracional ativo triplamente degenerado. O que acontece nas soluções sólidas, tais como a solução sólida C50Z, é que esse modo vibracional, característico da banda em 473 cm⁻¹ se torna assimétrico com a adição de dopantes à rede cristalina do CeO₂, causando deformação na rede cristalina. O aparecimento das duas bandas mais fracas é atribuído a modos de fônon vibracionais transversal e longitudinal ópticos (inativos no Raman), respectivamente (REDDY *et al.*, 2004), tendo como característica

estrutural, a formação de uma alta concentração de vacâncias (DAMYANOVA *et al.*, 2008,2009). A assimetria dessa banda principal acompanhada da aparição de duas outras bandas mais fracas são causadas pela deformação na rede cristalina de CeO_2 e também por defeitos devido a formação de vacâncias.

Para os dois conjuntos de catalisadores apresentados na Figura 40, observa-se a presença das três bandas características dos modos vibracionais de cério em soluções sólidas, localizadas em 298, 473 e 630 cm^{-1} para os catalisadores nos quais o níquel foi adicionado via impregnação e em 230, 473 e 590 cm^{-1} para os catalisadores preparados via polimerização em única etapa. É possível observar que, para os catalisadores preparados por polimerização, a banda localizada próximo a 590 cm^{-1} se apresenta mais intensa, quando comparada com a mesma banda para os catalisadores impregnados. Esse fato pode ser atribuído a um aumento na concentração de defeitos de vacâncias causado possível inserção de uma pequena parte do níquel na rede cristalina da solução sólida C50Z (REDDY *et al.* 2005). Devido a carga formal do cátion Ni ser muito menor que do cátion Ce, ocorre um aumento do número de vacâncias no óxido misto. A criação de vacâncias leva à expansão do retículo, compensando desta maneira, a contração do retículo produzida pela substituição de Ce por Ni (BARRIO *et al.*, 2010).

5.3.3 Redução a temperatura programada com H_2 (RTP- H_2) para os catalisadores NiC50Z

A Figura 41 apresenta os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores NiC50Z. Como já apresentado no item 5.2.3 (Redução a temperatura programada dos catalisadores 5%Ni/ CeO_2 - ZrO_2), as principais características dos suportes CeO_2 - ZrO_2 estão a formação de vacâncias de oxigênio quando o suporte é reduzido e o efeito da interação entre essas vacâncias e os óxidos impregnados no suportes sobre o comportamento redox. Esse comportamento tem sido reportado por vários autores para diferentes sistemas de óxidos metálicos que usam suportes óxidos baseados em ZrO_2 (WANG *et al.*, 2001). De acordo com Bellido e Assaf (2009a), as vacâncias dos suportes CeO_2 - ZrO_2 promovem a redução de NiO, diminuindo a temperatura de redução do NiO em contato com as vacâncias de oxigênio pois, estas vacâncias podem polarizar a molécula de H_2 , fazendo com que reaja mais facilmente com os oxigênio de NiO, ou também devido a possibilidade de enfraquecimento da ligação Ni-O devido a interação

entre as vacâncias de oxigênio e os átomos de oxigênio de NiO, fazendo com que estes sejam mais facilmente removidos.

Figura 41. Perfis de redução dos catalisadores NiC50Z preparados pelos métodos de impregnação e polimerização em única etapa.

Na Figura 41, os catalisadores são apresentados por teor metálico (5, 10 e 15%) preparados através do método de impregnação e polimerização em única etapa. É possível verificar três picos relacionados à redução de NiO. A redução abaixo de 400°C (pico α) corresponde a redução de “free NiO”, cristaltos de NiO não interagidos com o suporte (PROFETI *et al.*, 2009; ROH; EUM; JEONG, 2012). O segundo pico (pico β) corresponde a redução de NiO nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio do suporte, devido pela polarização da molécula de H₂ ou pelo enfraquecimento da ligação Ni-O, ambos processos causados pelas vacâncias (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). O terceiro pico, (ψ) pode ser atribuído à redução de espécies NiO mais fortemente interagidas com o suporte (ROH; EUM; JEONG, 2012).

Quando se compara os perfis de redução dos catalisadores com mesmo teor metálico, mas preparados por métodos diferentes observa-se um comportamento distinto entre eles. Para os catalisadores preparados por impregnação, verifica-se que a área correspondente ao consumo de hidrogênio para o primeiro pico (pico α), apresentada na Tabela 11 é maior para os catalisadores impregnados. Já para os catalisadores preparados por polimerização em única etapa, o segundo pico (pico β) apresenta uma maior área para o consumo de H₂. Considerando que este pico corresponde à redução do níquel com interação com as vacâncias de oxigênio do suporte, pode-se dizer que o método no qual o níquel é adicionado via polimerização leva a uma melhor dispersão do níquel sobre o suporte, e essa maior dispersão leva a um maior contato do níquel com as vacâncias. Esse fato pode ser confirmado através dos valores de tamanho de cristalito, calculados através da equação de *Scherrer* (Equação 2) e apresentados na Tabela 9. Os catalisadores preparados por polimerização em única etapa apresentaram cristaltos de NiO menores, evidenciando uma melhor dispersão desta fase óxida sobre o suporte (BELLIDO; TANABE; ASSAF, 2009b).

O pico γ em mais alta temperatura (localizado próximo a 600°C) foi atribuído a redução da solução sólida C50Z. Este pico se torna mais evidente nas amostras preparadas por polimerização em única etapa. A literatura reporta que não só a solução sólida influencia a redução de NiO mas também as partículas de Ni metálico aparentemente facilitam a redução dos suportes CeO₂-ZrO₂ através do efeito “*spillover*” de hidrogênio (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). Supõe-se que através da preparação dos catalisadores por polimerização em única etapa, mais níquel possa interagir com o suporte e favorecer a redução deste. Esse processo pode ser explicado por diferentes mecanismos: a molécula de hidrogênio pode ser dissociada e adsorvida sobre Ni e átomos de hidrogênio podem se

distribuir sobre as partículas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Outra possibilidade é o hidrogênio ser ativado no ponto de contato entre o Ni^0 e as partículas da solução sólida. Uma terceira explicação para esse processo seria o efeito *spillover* de hidrogênio ocorrer a partir de uma pequena quantidade de sítios de Ni metálicos formada na superfície das partículas de NiO e não detectada por RTP (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001).

Tabela 11. Dados de redução obtidos a partir dos perfis de RTP- H_2 apresentados na Figura 40 – catalisadores preparados por impregnação e polimerização em única etapa.

Catalisador	Consumo de H_2 (mol de H_2) $\times 10^5$			
	Pico α	Pico β	Pico ψ	Pico γ
5%NiC50Z_{imp}	3,45	2,45	1,10	2,90
5%NiC50Z_{pol}	2,96	0,83	3,85	2,88
10%NiC50Z_{imp}	10,13	5,03	-	-
10%NiC50Z_{pol}	4,00	9,9	-	3,1
15%NiC50Z_{imp}	13,80	5,99	-	-
15%NiC50Z_{pol}	1,38	6,99	2,82	2,44

5.3.4. Fisissorção de N_2 – Catalisadores NiC50Z

A Tabela 12 apresenta as medidas de área específica obtidas para os catalisadores em que se variou o teor metálico e o método de preparação.

Tabela 12. Valores de área superficial determinados para os catalisadores preparados por impregnação e polimerização em única etapa.

Catalisador	Área específica (m^2g^{-1})
C50Z	48,3
5%NiC50Z_{imp}	39,6
10%NiC50Z_{imp}	37,8
15%NiC50Z_{imp}	35,6
5%NiC50Z_{pol}	28,1
10%NiC50Z_{pol}	24,2
15%NiC50Z_{pol}	17,8

Comparando a área do suporte com a observada para os catalisadores impregnados, verifica-se que ocorre uma diminuição de cerca de 20%. Já para os catalisadores polimerizados essa diferença é de aproximadamente 50% (dependendo do conteúdo metálico). Esta diferença pode ser atribuída ao fato do níquel agir como um agente nucleador, que promove sinterização durante o estágio da calcinação (LARRONDO *et al.*, 2008; PENG PANICH; MEEYOO; RIRKSOMBOON, 2004).

Ao comparar os valores de área específica obtidos para os catalisadores impregnados com os valores obtidos para os catalisadores polimerizados verifica-se que ocorre uma diminuição da área superficial no caso dos catalisadores polimerizados em única etapa. Nesta metodologia, considerando que NiO possui baixa solubilidade na solução sólida C50Z, o que ocorre é que o NiO segrega na superfície do suporte, de uma maneira mais homogênea do que no caso da impregnação. Essa segregação pode vir acompanhada de uma diminuição da energia superficial, retardando o crescimento das partículas de NiO, o que explica o menor tamanho de cristalito dos catalisadores polimerizados em única etapa (Tabela 10) e esse menor tamanho de cristalitos pode ocasionar um maior contato da fase níquel com a solução sólida. O motivo da menor área específica para os catalisadores polimerizados pode estar relacionado tanto à obstrução dos poros do suporte pelo óxido de níquel altamente disperso quanto pelo maior contato do níquel com a solução sólida, que pode aumentar o efeito nucleador do níquel sobre a solução sólida, aumentando a sinterização de parte da mesma, durante a calcinação.

5.3.5. Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa (DRIFTS com CO) – Catalisadores NiC50Z.

Na Figura 42 são apresentados os espectros de DRIFTS nos quais se utilizou CO como molécula sonda. O procedimento experimental utilizado foi o mesmo que realizado para os catalisadores já apresentados e descrito no item 4.3.6.

É possível verificar, para todos os catalisadores, a presença de bandas características de CO₂ na fase gasosa, detectadas em 2360, 2342, 2329 e 2321 cm⁻¹ (CHENG *et al.*, 2009). Os três catalisadores preparados através do método de impregnação apresentam bandas características de adsorção linear entre CO e níquel metálico. Os três catalisadores apresentam uma banda localizada em 2057 cm⁻¹ e o catalisador 5%NiC50Z_{imp} apresenta, além desta banda,

uma segunda banda localizada em 2020 cm^{-1} , também atribuída a adsorção linear Ni-CO (LIBERATORI *et al.*, 2007).

Figura 42. Espectros DRIFTS de CO adsorvido a Tamb, sobre os catalisadores NiC50Z preparados por impregnação e polimerização em única etapa, em função do tempo de exposição do catalisador em fluxo de CO (5%CO:He).

De acordo com Mihaylov; Hadjiivanov e Knozinger (2001), a banda localizada próxima a 2056cm^{-1} é associada a formação de $\text{Ni}^0(\text{CO})_4$, espécie carbonílica de níquel fisissorvida na superfície do catalisador. De acordo com os autores, essa espécie é formada quando o níquel superficial suportado interage com CO, sendo que é eliminada após evacuação do CO devido ao fato de ser uma espécie volátil. Isso explica a ausência das bandas de interação Ni-CO após passagem de He para limpeza da superfície.

Para os catalisadores preparados através do método de polimerização, o perfil dos espectros de DRIFTS se apresenta diferente dos catalisadores impregnados. Observa-se que, ao contrário dos catalisadores em que o níquel foi adicionado em uma segunda etapa, após preparação do suporte, para os catalisadores preparados por polimerização em única etapa, a banda em 2056 cm^{-1} não está presente (como no caso do catalisador 5%NiC50Z_{pol}) ou aparece muito menos intensa do que nos catalisadores impregnados (como no caso dos catalisadores 10% e 15%NiC50Z_{pol}).

Esta diferença possivelmente ocorre devido à distribuição da fase níquel sobre o suporte. Através do método de polimerização acredita-se que a fase oxida de níquel segregue sobre o suporte de uma maneira muito mais homogênea e melhor dispersa do que nos catalisadores em que o níquel é adicionado através da impregnação. Esta melhor dispersão pode favorecer tamanho de cristalitos menores para os catalisadores polimerizados. Porém, com tamanho de cristalitos muito pequenos, a fase níquel sofre uma maior sinterização durante o processo redutivo, considerando que os catalisadores passam por dois processos redutivos, um primeiro fora da câmara DRIFTS a 650°C e um segundo já na câmara DRIFTS a 400°C (temperatura máxima em que a resistência do forno suporta para análise). Esta maior sinterização faz com que menos sítios ativos estejam disponíveis para interagir com as moléculas de CO o que faz com que os catalisadores preparados por polimerização em única etapa apresentem bandas menos intensas.

5.3.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) – Catalisadores NiC50Z

A espectroscopia de fotoelétrons foi usada para obter informações sobre a influência do método de preparação dos catalisadores na interação entre a fase níquel e o suporte e conseqüentemente no estado de valência/oxidação dos elementos presentes nos catalisadores e a composição da superfície da solução sólida C50Z e das espécies Ni formadas. A Figura 43

apresenta os espectros de XPS para os catalisadores 5%NiC50Z, 10%NiC50Z e 15%NiC50Z preparados pelo método de impregnação na forma calcinada. São apresentados os espectros na região de Ni 2p e também na região Ce3d para todos os catalisadores. As energias de ligação (BE) dos níveis fundamentais de Ni 2p, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2}, O1s e as razões atômicas Ce/(Ce + Zr) e Ni/ (Ce+ Zr) na superfície são apresentadas na Tabela 13.

Figura 43. Espectros de XPS dos catalisadores NiC50Z_{imp} na região Ni2pCe3d na forma calcinada.

Tabela 13. Energia de ligação e razões atômicas superficiais nos catalisadores NiC50Z_{imp} (calcinados).

Catalisador	Zr3d _{5/2}	Ce3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Zr/Ce	Ni/Ce	Ni/(Ce+Zr)
5%NiC50Z	182,2	882,2	854,4	529,7 (78%) 531,5 (22%)	0,432	3,009	2,101
10%NiC50Z	182,3	882,4	854,9	529,6 (67%) 531,1 (33%)	0,317	4,740	3,599
15%NiC50Z	182,3	882,3	855,0	529,4 (61%) 531,0 (39%)	0,216	7,995	6,575

Analisando as relações Zr/Ce para os catalisadores NiC50Z_{imp} na forma calcinada, verifica-se que ocorre uma diminuição desta relação com o aumento do teor metálico, ou seja, há mais cério na superfície do catalisador 15%NiC50Z_{imp} do que para os catalisadores com 5 e 10%Ni.

A Figura 43 apresenta os espectros de XPS dos catalisadores NiC50Z_{imp} na sua forma reduzida, nas mesmas condições da ativação realizada antes dos ensaios catalíticos, 650°C sob fluxo de H₂ durante 1h. No intervalo de energia entre 850 e 875 eV, é possível observar uma mudança na disposição dos picos correspondentes a energia de ligação do nível Ni2p_{3/2}, indicando uma progressiva redução de níquel na superfície, do estado de oxidação Ni²⁺ para Ni⁰ (energia de ligação $\cong$ 856 para 852eV). O pico localizado próximo a 852 eV corresponde a níquel na forma metálica (Ni⁰). O pico em maior energia de ligação, localizado próximo a 856 eV, corresponde a níquel no estado de oxidação Ni²⁺. É possível observar, através dos valores de porcentagem de cada espécie para o nível Ni2p_{3/2} apresentados na Tabela 14, que cerca de 70% do níquel presente na superfície encontra-se na sua forma reduzida, ou seja, 70% de sítios metálicos ativos para a reação. Quando se compara os valores da relação Ni/[Ce+Zr] para os catalisadores calcinados (apresentados na Tabela 13) com os valores dessa relação para os catalisadores na forma reduzida, observa-se que ocorreu uma diminuição desses valores. Este resultado pode ser explicado pela ocorrência da sinterização de partículas metálicas durante o processo de redução.

Observa-se também que a linha correspondente a Ni2p_{3/2} para Ni²⁺ se encontra deslocada para maior energia de ligação quando se compara as amostras calcinadas (Figura 43) e reduzidas (Figura 44) sendo esta linha próxima a 854eV para calcinadas e 856eV para as reduzidas. Esse fato pode ser atribuído ao fato de que, em alta temperatura e sob atmosfera redutora, ocorre redução de Ni em menor interação com o suporte e ao mesmo tempo, a alta temperatura pode favorecer reações do estado sólido fortalecendo a interação das espécies de níquel parcialmente reduzidas (Ni⁺) com radicais oxigênio (O²⁻ e O⁻), originados do suporte. Estes defeitos na rede cristalina do suporte são originados quando Ce⁴⁺ (de número de coordenação 8 para CeO₂) é substituído por Zr⁴⁺ (número de coordenação 6 para ZrO₂). Além disso, a inserção de Zr⁴⁺ promove formação de Ce³⁺ devido ao menor tamanho do cátion Zr⁴⁺, o que leva a diminuição na tensão associada com o aumento do tamanho iônico de Ce³⁺ quando comparado a Ce⁴⁺. Esses defeitos podem interagir tanto com Ce³⁺ quanto com Ni⁺. Parte dos íons Ni⁺ reage com oxigênios (Ni⁺_{surf} + O₂ → Ni(O²⁻)), sendo essa interação mais intensa do que em cristalitos NiO (SRINIVAS *et al.*, 2003)

Para a região correspondente a $\text{Ce}3d_{5/2}$, é possível verificar que a linha principal, em 882 eV não sofre deslocamento durante a redução e que o espectro mostra a presença de Ce nos dois estados de oxidação, Ce^{4+} e Ce^{3+} . Porém, se verifica, nos espectros das amostras reduzidas, uma maior quantidade de Ce^{3+} na superfície dos catalisadores, quando comparados aos espectros das amostras calcinadas, o que é evidenciado pela diminuição da linha em energia de ligação em 917eV.

Tabela 14. Energia de ligação e razões atômicas superficiais nos catalisadores $\text{NiC50Z}_{\text{imp}}$ reduzidos) *in situ* com H_2 a 650°C.

Catalisador	Zr3d _{5/2}	Ce3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Ni/Zr	Ni/(Ce+Zr)
5%Ni50Zimp	182.2	882.3	852.4 (73%)	529.7 (81%)	2.148	1.058
			856.0 (27%)	531.2 (19%)		
10%Ni50Zimp	182.2	882.4	852.5 (78%)	529.8 (80%)	5.126	1.407
			856.1 (22%)	530.9 (20%)		
15%Ni50Zimp	182.2	882.5	852.4 (81%)	529.7 (77%)	12.694	2.739
			855.8 (19%)	530.1 (23%)		

Figura 44. Espectros de XPS dos catalisadores Ni/C50Z_{imp} na forma reduzida (reduzidos *in situ* a 650°C).

As Figuras 45 e 46 apresentam os espectros dos catalisadores NiC50Z_{pol} nas formas calcinada e reduzida, respectivamente. Nas Tabelas 15 e 16 são apresentadas as energias de ligação dos elementos presentes nestas amostras, juntamente com as razões atômicas superficiais.

Tabela 15. Energias de ligação e relações atômicas para os catalisadores NiC50Z_{pol} (calcinados).

Catalisador	Zr3d _{5/2}	Ce3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Ce/Zr	Ni/Zr
5%Ni50Z _{pol}	182,2	882,6	854,9	529,6 (81%)	3,014	0,341
				531,1 (19%)		
10%Ni50Z _{pol}	182,2	882,7	854,9	529,7 (78%)	2,809	1,148
				531,0 (22%)		
15%Ni50Z _{pol}	182,2	882,5	854,7	529,4 (77%)	2,561	1,332
				530,7 (23%)		

Figura 45. Espectros de XPS dos catalisadores NiC50Z_{pol} na região Ni2pCe3d na forma calcinada.

Através da composição superficial obtida pelas análises de XPS realizadas, é possível observar que tanto as amostras calcinadas quanto as reduzidas mostram um aumento na porcentagem atômica superficial de Ni com o aumento do teor nominal deste elemento (Tabelas 15 e 16). Para as amostras calcinadas, o estado de oxidação determinado para Ni foi níquel divalente (energia de ligação próxima a 856 eV). A fase Ce é encontrada como Ce(IV), associada à solução sólida C50Z. Após o pré-tratamento redutivo a 650°C, os espectros Ni2p-Ce3d (Figura 46) mostram uma nova componente próxima a 852,5 eV, correspondente a níquel metálico, indicando que Ni²⁺ encontra-se parcialmente reduzido.

Observa-se também que a proporção Ni⁰ para Ni²⁺ aumenta significativamente com o aumento do teor de Ni de cada amostra. Assim, para a amostra 5%NiC50Z_{pol}, a porcentagem de Ni⁰ é de 55% e para o catalisador 15%NiC50Z_{pol} esse valor aumentou para 82%. Por outro lado, a diminuição na razão atômica superficial Ni/ (Ce+Zr) para os catalisadores reduzidos em comparação com os valores obtidos para os catalisadores calcinados. Esse resultado é explicado pela sinterização de partículas de Ni metálico durante o processo de redução. Observa-se também uma redução parcial de Ce (IV) a Ce(III) indicada pela diminuição da

intensidade do pico localizado próximo a 917eV e essa redução da fase Ce aumenta com o aumento do teor de níquel no catalisador.

Quando se compara a porcentagem de redução do níquel superficial dos catalisadores impregnados com os valores obtidos para os catalisadores polimerizados, verifica-se que a redução do níquel é semelhante para os catalisadores com 10 e 15%Ni. Porém para o catalisador 5%NiC50Z observa-se que para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} a porcentagem de redução de Ni é maior (73%) que para o catalisador 5%NiC50Z_{pol} (55%). Estes dados podem ser relacionados aos valores obtidos para tamanho de cristalito obtidos por DRX (Tabela 9). O tamanho de cristalito para o catalisador 5%NiC50Z_{pol} (9,78nm) é muito menor que para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} (21,77nm). Esse menor tamanho de cristalito indica uma maior dispersão do catalisador polimerizado em uma única etapa, dispersão essa que pode ocasionar uma maior interação do níquel com a solução sólida ou mesmo a inserção de parte desse níquel na solução sólida, dificultando sua redução.

Figura 46. Espectros de XPS dos catalisadores Ni/C50Z_{pol} na forma reduzida (reduzidos *in situ* a 650°C).

Tabela 16. Energias de ligação (eV) e relações atômicas nos catalisadores NiC50Z_{pol} reduzidos *in situ* com H₂ a 650°C.

Catalisador	Zr3d _{5/2}	Ce3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Ni/Zr	Ni/(Ce+Zr)
5%NiC50Z_{pol}	182,2	882,3	852,5 (55%)	529,6 (82%)	0,102	0,026
			855,8 (45%)	531,1 (18%)		
10%NiC50Z_{pol}	182,2	882,3	852,5 (74%)	529,7 (80%)	0,287	0,088
			856,0 (26%)	531,3 (20%)		
15%NiC50Z_{pol}	182,2	882,4	852,4 (82%)	529,7 (81%)	0,571	0,143
			855,7 (18%)	531,3 (19%)		

5.3.7 Ensaios catalíticos sobre os catalisadores NiC50Z.

5.3.7.1 Reações de Reforma a Vapor de Glicerol

Para avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores NiC50Z, primeiramente foi analisado o efeito da temperatura na formação de produtos gasosos sobre estes catalisadores. As reações foram realizadas variando-se a temperatura em 500, 600 e 700°C. A Figura 47 apresenta as rampas de temperaturas realizadas para os catalisadores 5%NiC50Z_{imp}, 10%NiC50Z_{imp} e 15%NiC50Z_{imp}.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 47, é possível observar que os testes realizados em baixas temperaturas mostram baixa formação de produtos gasosos, destes, os majoritários são H₂ e CO. O líquido obtido ao final de cada teste realizado a 500°C apresenta coloração amarela e análises de GC/MS identificaram produtos insaturados (produtos não foram quantificados) tais como: glicerol alimentado que não reagiu durante o processo catalítico, ácido acético; 1,2,3 butanotriol; 1,2 propanodiol; propanal; ácido butanóico; ácido pentanóico; 2 propanol; etanol e etilenoglicol. A pressão no leito catalítico foi acompanhada durante o processo e observou-se que ocorreu um aumento na pressão, sendo essa acompanhada de um baixo fluxo na saída do cromatógrafo, mostrando que nessa temperatura o catalisador sofre desativação. Com o aumento da temperatura, verifica-se um aumento na formação de H₂ e CO, não observando uma modificação muito significativa na formação de CO₂ e CH₄. Esse resultado pode ser explicado, considerando a termodinâmica da reação de reforma a vapor. Em baixas temperaturas a reação não é favorecida termodinamicamente por se tratar de uma reação endotérmica. Além desse fato, é preciso também considerar a necessidade da quebra das ligações C-C e C-O da molécula de glicerol.

Primeiramente, é necessário a desidrogenação da molécula de glicerol na superfície catalítica levando a formação de intermediários adsorvidos. Os catalisadores de níquel possuem a capacidade de quebrar ligação C-C, porém a baixa temperatura, essa propriedade também é limitada, o que explica a maior formação de produtos insaturados a 500°C.

Figura 47. Influência da temperatura (500°C a 700°C) na formação de produtos gasosos para os catalisadores 5%NiC50Z, 10%NiC50Z e 10%NiC50Z preparados pelo método de impregnação.

Com o aumento da temperatura para 600°C observa-se um pequeno aumento na formação de CO₂, podendo-se considerar que a nessa temperatura a reação de decomposição de glicerol (Reação 11), juntamente a reação deslocamento gás-água (Reação 4), originando a reação global de reforma a vapor de glicerol (Reação 10). Porém, com o aumento da temperatura para 700°C, verifica-se que a a formação de CO₂ volta a diminuir, provavelmente, devido ao favorecimento da reação deslocamento gás-água reversa (Reação 4 deslocada para esquerda) O aumento da temperatura favorece a formação de H₂ e CO,

podendo ser através da reação de decomposição de glicerol ou, considerando que a pressão no leito catalítico não apresentou alterações nas temperaturas de 600°C e 700°C, o carbono formado nessas temperaturas foi gaseificado, levando a formação de CO. Esta gaseificação do carbono pode ocorrer tanto pela interação do carbono com as vacâncias de oxigênio do suporte, quanto pela ocorrência da reação do carbono com a água do meio reacional (Reação 17), reação essa favorecida em altas temperaturas.

A Figura 48 apresenta as rampas de temperaturas realizadas para os catalisadores 5%NiC50Z_{pol}, 10%NiC50Z_{pol} e 15%NiC50Z_{pol}. Observa-se uma conversão acima de 80% nas três temperaturas estudadas. Novamente verifica-se uma baixa formação gasosa a 500°C, sendo que a essa temperatura, como observado nos catalisadores preparados através de impregnação, grande parte dos produtos formados na conversão do glicerol se trata de compostos insaturados (líquidos que não foram quantificados), dentre eles destaca-se ácido acético ;propenal (acroleína); 1,2,3 butanotriol ; 1,2 propanodiol ; propanal ; ácido butanóico ; ácido pentanóico ; 2 propanol ; etanol, etilenoglicol, além do glicerol alimentado que não reagiu durante o processo catalítico. Com o aumento da temperatura, a seletividade em H₂ aumenta e este aumento é acompanhado de um aumento na seletividade em CO.

Figura 48. Influência da temperatura (500°C a 700°C) na formação de produtos gasosos para os catalisadores 5%NiC50Z, 10%NiC50Z e 10%NiC50Z preparados pelo método de polimerização em única etapa.

O aumento da temperatura favorece a formação de H₂ e CO, podendo ser através da reação de decomposição de glicerol ou, considerando que a pressão no leito catalítico não apresentou alterações nas temperaturas de 600°C e 700°C, o carbono formado nessas temperaturas foi gaseificado, levando a formação de CO. Esta gaseificação do carbono pode ocorrer tanto pela interação do carbono com as vacâncias de oxigênio do suporte, quanto pela ocorrência da reação do carbono com a água do meio reacional (Reação 17), reação essa favorecida em altas temperaturas.

Para o catalisador 5% e 15%NiC50Z_{pol}, com o aumento na temperatura de 600°C para 700°C, verifica-se que ocorre uma diminuição na formação de CH₄ e CO₂. Esse aumento na formação de CO pode ser devido também à ocorrência de duas reações termodinamicamente favorecidas em altas temperaturas. Um delas é a reação deslocamento gás-água reversa

(Reação 4 com equilíbrio deslocado para a esquerda) e a outra seria a reação reversa de metanação (Reação 30) com equilíbrio deslocado para esquerda)(DAVE; PANT, 2011).

Considerando o melhor desempenho dos catalisadores em alta temperatura, os testes com todos os catalisadores foram realizados a 700°C, durante 6h. Inicialmente, foi realizado um ensaio catalítico para verificar a atividade do suporte C50Z. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 49.

Figura 49. Ensaio catalítico de RVG para o suporte C50Z a 700°C e 3h de reação.

A partir do gráfico de mol de produtos produzidos em função do tempo (Figura 49) durante as 3h de reação de RVG sobre o suporte C50Z, observa-se uma baixa formação em produtos gasosos, sendo H₂ e CO os produtos majoritários. Esses dois produtos podem ser formados a partir da reação de decomposição do glicerol em CO e H₂ (Reação 11).

Após 2h de reação verifica-se uma queda na formação em H₂ e aumento na formação de CO acompanhado de uma pequena queda na formação de CO₂. Este comportamento pode ser devido à ocorrência da reação deslocamento gás-água reversa (Reação 4).

Não foi observada a formação de carbono para o suporte C50Z durante as 3h e a conversão do glicerol foi de 77%. Considerando a baixa formação em produtos gasosos e carbono, é possível afirmar que os produtos relacionados à atividade do suporte na conversão do glicerol correspondem aos produtos líquidos.

A Figura 50 e Tabela 16 apresenta os resultados de ensaios catalíticos obtidos para os catalisadores preparados por impregnação (NiC50Z_{imp}) e por polimerização (NiC50Z_{pol}). Observa-se que ocorreu um pequeno aumento na formação em H₂ com o aumento do teor metálico, para os dois conjuntos de catalisadores. A alta formação de H₂ é acompanhada de uma alta formação em CO, devido à ocorrência da reação de decomposição do glicerol (Reação 11).

Através da Tabela 17 verifica-se que, acompanhado ao aumento de formação de H₂, observa-se um aumento na formação de carbono e diminuição na formação de CH₄ com o aumento do teor metálico. Esse fato é devido à dissociação da molécula de CH₄ em carbono e H₂ (Reação 16).

Tabela 17. Conversão do glicerol, carbono formado e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores NiCZ_{imp} e NiCZ_{pol} na reação de RVG a 700°C.

Catalisador	Conversão (X _g %)	Carbono mmol/h)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
5%NiC50Z_{imp}	94	0,73	45,1	8,5	34,0	8,9	3,5
10%NiC50Z_{imp}	82	0,78	50,9	7,1	24,9	10,2	6,9
15%NiC50Z_{imp}	97	0,82	52,9	4,4	27,0	9,1	6,6
5%NiC50Z_{pol}	87	0,41	47,6	5,4	25,4	9,2	12,3
10%NiC50Z_{pol}	93	1,10	59,3	3,0	16,2	19,4	2,1
15%NiC50Z_{pol}	97	1,30	55,5	3,1	27,8	9,6	3,9

Considerando todos os catalisadores analisados verifica-se que o catalisador 10%NiC50Z_{pol} apresenta um comportamento um pouco diferente dos demais. Além da maior formação em H₂ (59% de seletividade média), verifica-se que para este catalisador, a formação em CO₂ após 2h de reação passa a ser superior a formação de CO, observando-se uma seletividade média de 19% de CO₂. Correlacionando esses resultados a características estruturais deste catalisador, observa-se ele apresentou o menor tamanho de cristalito (Tabela 10), comparado aos demais catalisadores. O menor tamanho de cristalito para os catalisadores preparados por polimerização em única etapa evita a formação de aglomerados de níquel na superfície do catalisador, aglomerados responsáveis pela dissociação de CO e conseqüente formação de carbono. Quando comparado aos catalisadores 5%NiC50Z_{pol} e 15%NiC50Z_{pol}, o

catalisador 10%NiC50Z_{pol} apresenta melhores resultados pois, alia o teor metálico com uma boa dispersão desse metal na superfície. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Manfro *et al.*, (2011).

Figura 50. Ensaios catalíticos de RVG para os catalisadores NiC50Z_{imp} e NiC50Z_{pol} durante 6h de reação a 700°C.

Quando se observa os perfis de redução, verifica-se que o pico característico da redução da fase níquel com interação com as vacâncias de oxigênio (Pico β), apresenta uma área correspondente ao consumo de H_2 maior que o mesmo pico para os outros catalisadores, podendo-se assim supor que há uma maior interação da fase níquel com as vacâncias de oxigênio no caso do catalisador 10%NiC50Z_{pol} e que o melhor desempenho deste catalisador pode estar relacionado a melhor dispersão da fase NiO e conseqüentemente melhor interação de Ni com as vacâncias formadas. De acordo com Kim *et al.* (2002), as vacâncias de oxigênio nos óxidos de cério se formam primeiramente na superfície e não no *bulk*. Desta maneira a difusão de oxigênio e o íntimo contado entre NiO/solução sólida são fatores determinantes na atividade do catalisador 10%NiC50Z_{pol}.

A melhor atividade para este catalisador pode ser explicada pela formação de vacâncias na superfície (PINTOS; JUAN; IRIGOYEN, 2012; CHIRAG; DAVE; PANT, 2011). Pintos, Juan e Irigoyen (2012) realizaram um estudo da formação de vacâncias em catalisadores de níquel suportados em soluções sólidas de CeO₂-ZrO₂ preparados de duas maneiras: níquel impregnado sobre o óxido misto e níquel inserido diretamente na solução sólida. De acordo com os autores, a formação de vacâncias é devida à distorção do retículo cristalino através da inserção de Zr e os oxigênios mais facilmente liberados são os mais próximos do cátion Zr. A energia para liberar oxigênio na superfície é maior para os catalisadores nos quais o níquel é inserido na solução sólida, o que conseqüentemente aumenta o número de vacâncias nestes catalisadores. O níquel promove a relaxação de ânions oxigênio e se encontra ligado a estes oxigênios da solução sólida CeO₂-ZrO₂ com uma distância de ligação de 2,03Å, valor muito próximo da ligação Ni-O em óxido de níquel, que é de 2,08Å. Assim, esses ânions oxigênios se movem para sítios vazios, originados pela interação com Ni e a formação do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ é promovida pela relaxação dos átomos de oxigênio resultantes da inserção/adsorção de Ni. Esse fato explicaria o melhor desempenho do catalisador 10%NiC50Z_{pol} na formação em H₂ e também a maior formação em CO₂, provavelmente a mobilidade de oxigênio para este catalisador é maior, promovendo a oxidação de parte do CO formado.

5.3.7.2. Reações de Reforma a Vapor de Etanol – efeito da temperatura

Reação de Reforma a Vapor de Etanol para o suporte C50Z

Após o estudo dos catalisadores NiCZ_{imp} e NiCZ_{pol} frente a reação de reforma a vapor de glicerol, foram realizados ensaios catalíticos visando avaliar o desempenho destes catalisadores frente a reação de reforma a vapor do etanol (RVE). Para isso foram realizados ensaios catalíticos com o objetivo de analisar o efeito da temperatura na atividade e seletividade dos catalisadores. Primeiramente foram realizadas reações de RVE sobre o suporte em estudo, que é C50Z. Os perfis de formação dos principais produtos gasosos (H₂, CO, CH₄, CO₂ e C₂H₄) para o suporte são apresentados na Figura 51 e os valores médios de seletividade (em %mol dos mesmos produtos) são apresentados na Tabela 18.

Através da Figura 51, é possível observar que os produtos gasosos majoritários são H₂ e C₂H₄ e pela Tabela 18 verifica-se que ocorre uma alta formação em acetaldeído e essa formação se mantém mesmo com o aumento da temperatura. Considerando estes produtos, é possível afirmar que as reações principais no processo de RVE sobre o suporte C50Z são a desidrogenação do etanol (Reação 6) e desidratação do etanol (Reação 24).

A pequena formação em CH₄, CO e CO₂ podem estar relacionadas à decomposição do etanol ou mesmo do acetaldeído formado (Reações 9 e 7, respectivamente), além da reação de etanol com água (Reação 3).

A partir destes resultados é possível afirmar que, o suporte C50Z é pouco ativo na quebra da ligação C-C da molécula de etanol e, portanto ao longo dos ensaios de 2h de reação em cada temperatura, é difícil verificar o efeito das vacâncias do suporte e se essas vacâncias possuem maior ou menor efeito quando o níquel está presente. Esta análise pode ser realizada através do acompanhamento dos intermediários de reação através da técnica de DRIFTS acoplado ao espectrômetro de massas. Estes dados serão apresentados posteriormente, no item “Reações de reforma a vapor de etanol acompanhadas por DRIFTS e espectrometria de massas (MS)” para os catalisadores NiC50Z_{imp} e NiCZ_{pol}.

Figura 51. Estudo do efeito da temperatura na RVE sobre o suporte C50Z a 400°C, 500°C e 600°C durante 2h em cada temperatura.

Tabela 18. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para o suporte C50Z na RVE a 400, 500 e 600°C.

Catalisador	T (°C)	Conversão (X _{et} %)	Acetaldeído (mL)	Produtos gasosos – seletividade média (% mol)				
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
C50Z	400	44	0,29	81,6	2,9	0,1	0,9	14,4
	500	46	0,36	66,8	4,5	1,8	1,5	25,2
	600	48	0,20	61,3	3,6	3,0	2,0	30,0

Reação de Reforma a Vapor de Etanol para os catalisadores NiC50Zimp e NiC50Zpol

Considerando os catalisadores dos conjuntos NiC50Z_{imp} e NiC50Z_{pol} que apresentaram desempenho significativo na reação de reforma a vapor de glicerol e, com o objetivo de avaliar estes mesmos catalisadores frente a reação de reforma a vapor de etanol (RVE), foram realizados ensaios catalíticos em três temperaturas (400°C, 500°C e 600°C) durante 3h em cada temperatura a fim de avaliar a atividade destes catalisadores e a seletividade dos mesmos para os produtos principais da reação de RVE. Do conjunto de amostras preparadas por impregnação foram analisados os catalisadores 5%NiC50Zimp e 15%NiC50Zimp. A Figura 52 apresenta os perfis da distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo para cada temperatura para o catalisador 15%NiC50Z_{imp}. Os perfis de distribuição dos produtos gasosos para o catalisador 5%NiC50Zimp estão apresentados nas Figuras 37 e 38. Na Tabela 19 são apresentadas as seletividades médias (em % molar) para estes catalisadores.

Figura 52. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador 15%NiC50Zimp a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.

Comparando os resultados obtidos para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} (Figuras 37 e 38) com os apresentados na Figura 52 para o catalisador 15%NiC50Z_{imp} pode-se afirmar que o aumento no teor de Ni favorece uma maior quebra da ligação C-C, o que é verificado pela maior conversão do etanol e também pela menor formação de acetaldeído e não formação de C₂H₄ para o catalisador 15%NiC50Z_{imp} quando comparado a 5%NiC50Z_{imp}. O aumento no teor metálico de Ni basicamente aumenta a formação de H₂ e CO (o que pode ser observado pela Tabela 19) e diminui a formação de CH₄, com o aumento da temperatura. A queda na formação de CH₄ pode ser atribuída ao fato de que, parte do CH₄ pode ser reformado com água ou CO₂ levando a formação de H₂ e CO (Reações 8 e 21). A maior formação de CO pode ser atribuída tanto a reforma do metano quanto ao fato do metal níquel favorecer uma maior quebra da molécula de etanol, porém levando a formação de carbono, sendo esse carbono gaseificado tanto pela água presente no meio reacional (Reação 17) quanto pela atividade do suporte em reações de oxidação.

Tabela 19. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores NiC50Z_{imp} na RVE a 400, 500 e 600°C.

Catalisador	T (°C)	Conversão (X _{et} %)	Acetaldeído (mL)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
5%NiC50Z _{imp}	400	62	0,31	54,9	20,8	16,1	7,3	0,8
	500	93	0,05	64,3	18,7	6,8	10,0	0,3
	600	94	0,01	59,1	11,1	11,9	17,6	-
15%NiC50Z _{imp}	400	81	0,15	51,7	29,7	7,9	10,6	-
	500	99	0,02	62,7	18,8	6,9	11,5	-
	600	99	0,01	71,6	6,0	12,2	10,1	-

O aumento de temperatura favoreceu uma maior formação de CO₂ para o catalisador 5%NiC50Z_{imp}, devido ao favorecimento da reação deslocamento gás-água. A literatura reporta a atividade do suporte nessa reação, através da transferência de oxigênio da superfície do suporte para oxidar CO a CO₂. Nesse caso, o CO adsorvido sobre o metal é oxidado por CeO₂, o qual torna a ser reoxidado pela água (Reações 26-28) (BUNLUESIN; GOTTEA; GRAHAMB, 1998]. Além desse fato, pode estar ocorrendo uma interação na interface entre as espécies de níquel e as vacâncias de oxigênio, formando centros ativos Ni-Ce³⁺ (efeito sinérgico). Essa interação pode favorecer a atividade catalítica, pois as vacâncias ativam as

espécies oxigenadas (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). O mesmo comportamento não foi observado para o catalisador 15%NiC50Z_{imp} devido ao fato de que, o menor teor metálico favorecer a formação de aglomerados de níquel (método de impregnação pode não favorecer uma boa homogeneidade), e uma menor dispersão, o que influencia na formação de carbono.

Comparando a formação em mol produzido de H₂/mol convertido de etanol observa-se que o catalisador 5%NiC50Z_{imp} apresenta uma maior formação em H₂ do que o catalisador 15%NiC50Z_{imp}. Esse fato pode ser explicando considerando as análises de XPS realizadas para estes catalisadores na forma oxidada e reduzida (Figuras 43 e 44) e também a determinação do tamanho de cristalito das mesmas por DRX (Tabela 10). A partir das análises de XPS, é possível observar uma maior porcentagem de níquel na forma reduzida para o catalisador 15%NiC50Z_{imp}. Porém, ao contrário do que ocorre para esse catalisador oxidado no qual a relação Ni/(Ce+Zr) na superfície corresponde ao triplo da apresentada pelo catalisador 5%NiC50Z na mesma condição, quando as amostras passam pelo processo redutivo observa-se que a diferença entre a relação Ni/(Ce+Zr) para os dois catalisadores não se mantém, a relação Ni/(Ce+Zr) para 15%NiC50Z_{imp} é cerca de 2,7 vezes a relação Ni/(Ce+Zr) para o catalisador 5%NiC50Z_{imp}. O catalisador com maior teor de níquel sofre uma maior sinterização que 5%NiC50Z_{imp}, a relação de níquel superficial diminui pela metade para o catalisador com menor teor de níquel, enquanto que essa mesma relação no catalisador 15%NiC50Z_{imp} diminui para cerca de 1/3 da relação obtida para o catalisador oxidado.

Esse mesmo fato pode explicar a maior formação de CO₂ para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} pois, como a fase de níquel se encontra mais dispersa nesse caso, há um maior contato do níquel com o suporte e portanto uma maior ativação das vacâncias e conseqüente favorecimento da reação deslocamento gás-água. Neste caso, pode-se dizer que a atividade de 5%NiC50Z_{imp} pode ser atribuída a uma propriedade geométrica através da melhor dispersão e menor tamanho de partícula e também a uma propriedade eletrônica devido a melhor interação do metal com o suporte com o menor teor metálico. (KUGAI *et al.*, 2006)

Com o objetivo de analisar o desempenho catalítico dos catalisadores de níquel preparados pelo método de polimerização em única etapa na reação de reforma a vapor de etanol, foram realizados ensaios catalíticos com os catalisadores 10%NiC50Z_{pol} e 15%NiCZ_{pol} estudando o efeito da temperatura (400°C, 500°C e 600°C) durante 3h em cada temperatura. Os perfis de distribuição de produtos gasosos para o catalisador 10%NiC50Z_{pol} e

15%NiC50Z_{pol} são apresentados nas Figuras 53 e 54, respectivamente. A seletividade média (em %mol) para ambos os catalisadores é apresentada na Tabela 19.

Figura 53. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol} a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.

As reações a 400°C mostraram baixa formação gasosa para os dois catalisadores. O metal Ni tem a propriedade de favorecer a quebra da ligação C-C da molécula de etanol, o que leva a formação de CO e H₂. Porém, considerando a termodinâmica do processo, a reação de reforma a vapor é limitada em baixas temperaturas, por se tratar de uma reação endotérmica, o que favorece, portanto a formação de produtos condensados. Esse fato é consistente com a menor conversão do etanol obtida nessa temperatura e também por uma quantidade relevante de acetaldeído formado pela desidrogenação do etanol (Reação 6), que não foi convertido em produtos com um carbono (produtos C1) tais como CH₄, CO e CO₂.

Figura 54. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador 15%NiC50Z_{pol} a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.

Através da Tabela 20 observa-se que o aumento da temperatura para 500°C favoreceu uma maior conversão do etanol em produtos gasosos, além de uma diminuição na formação de acetaldeído. A literatura reporta que, a formação de CH_4 é um ponto chave na compreensão do processo de reforma a vapor de etanol (LUCREDIO; BELLIDO; ASSAF, 2010; VIZCAÍNO *et al.*, 2012). A desidrogenação do etanol a acetaldeído (Reação 6) produzido nos catalisadores de Ni pode ser considerado um passo importante na produção de metano, a partir da decomposição do acetaldeído. A partir dos dados de quantidade de acetaldeído e seletividade em porcentagem molar para CH_4 pode-se dizer que a formação de acetaldeído e CH_4 está ocorrendo a partir de reações paralelas, o que sugere que, ao mesmo tempo em que o acetaldeído é formado, esse acetaldeído adsorvido na superfície se decompõe em CH_4 e CO, de acordo com a Reação 7. Isso explicaria o aumento na formação de CH_4 e diminuição na quantidade de acetaldeído a 500°C.

Juntamente a essa maior formação de CH_4 a 500°C , verifica-se um aumento na formação de CO_2 e diminuição na formação de CO . A maior formação de CO_2 pode ser indício do favorecimento da reação deslocamento gás-água nessa temperatura de reação e também a conversão do acetaldeído, favorecida pelo suporte C50Z. O óxido de cério tem propriedade de adsorver e dissociar moléculas de água e por isso, essa diminuição na quantidade de acetaldeído pode ser relacionada à reforma a vapor do acetaldeído (Reação 28) (LUCREDIO; BELLIDO; ASSAF, 2010). Ao comparar a quantidade de acetaldeído para os dois catalisadores a 400°C (0,30 para 10%NiC50Z_{pol} e 0,22 para 15%NiC50Z) pode-se dizer que o catalisador com maior teor de níquel possui maior capacidade na quebra da ligação C-C da molécula de etanol, porém o catalisador com menor teor metálico favorece uma maior conversão do acetaldeído formado, convertendo-o em CH_4 , quando a temperatura aumenta para 500°C , o que pode ser observado através da maior seletividade, em %molar para CH_4 sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol} a 500°C . Esse fato pode estar relacionado a características estruturais dos dois catalisadores (NAVARRO *et al.*, 2006). O tamanho de cristalito determinado a partir da equação de Scherrer (Equação 2) para os dois catalisadores e apresentados na Tabela 10, mostra que o catalisador 10%NiC50Z_{pol} apresenta um menor tamanho de cristalito (17nm para 10%NiC50Z_{pol} e 22nm para 15%NiC50Z_{pol}). Analisando os dados de XPS destas amostras oxidadas, observa-se que a quantidade de Ce na superfície é inversamente proporcional a quantidade de níquel no catalisador. Estas duas características levam a supor um maior contato entre Ni-Ce, o que estaria promovendo uma maior ativação das vacâncias e maior participação do suporte no processo catalítico sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}.

Tabela 20. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para os catalisadores NiC50Z_{pol} na RVE a 400, 500 e 600°C .

Catalisador	T ($^\circ\text{C}$)	Conversão (X_{et} %)	Acetaldeído (mL)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
10%NiC50Z _{pol}	400	75	0,30	57,9	19,9	12,6	8,6	1,0
	500	94	0,13	56,6	25,6	5,7	11,6	0,3
	600	99	0,07	70,1	7,47	13,1	9,2	0,1
15%NiC50Z _{pol}	400	94	0,22	56,4	17,9	17,7	7,25	0,7
	500	96	0,10	66,3	16,6	4,8	12,1	0,1
	600	99	0,01	70,1	6,5	12,7	9,9	-

5.4 Catalisadores de $M10\%NiC50Z_{pol}$ ($M = Rh, Ru, Pt$ e Au)

O metal níquel é um efetivo componente de catalisadores utilizados no processo de reforma a vapor, considerando a atividade e custo do catalisador. Porém esse metal apresenta algumas desvantagens tais como oxidação, formação de pontos quentes dentro do reator e deposição de carbono. Visando minimizar esses problemas, uma interessante alternativa é a adição de metais nobres e um importante ponto é analisar o efeito da interação metal nobre-Ni na atividade do catalisador. Após a análise do teor metálico e influência do método de preparação na atividade dos catalisadores $NiC50Z$, o catalisador com melhor desempenho, considerando nesta avaliação a conversão do glicerol, a distribuição em produtos e a formação em carbono foi o $10\%NiC50Z_{pol}$ e, sobre este foram adicionados metais promotores visando analisar o efeito da adição dos mesmos na atividade do níquel. Os catalisadores com metais promotores foram nomeados $M10\%NiC50Z_{pol}$ ($M = Rh, Ru, Pt$ e Au) e resultados de caracterização e ensaios catalíticos sobre estes catalisadores são apresentados nos itens a seguir.

5.4.1 Difração de Raios X pelo método do pó – catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$

A Figura 55 apresenta os difratogramas dos catalisadores com metais nobres ($M = Au, Pt, Ru$ e Rh), comparados ao catalisador $10\%NiC50Z_{pol}$.

Para este conjunto de catalisadores é possível observar a presença da fase cristalina correspondente à solução sólida $C50Z$ (JCPDS 38-1436), como no catalisador sem metal nobre. Porém, observa-se que os picos característicos desta fase cristalina se apresentam menos intensos para os catalisadores promovidos com Rh, Ru e Pt , quando comparados a $10\%NiC50Z_{pol}$ e $Au10\%NiC50Z_{pol}$, o que pode ser devido a uma melhor dispersão do óxido misto devido a interação com os metais nobres. Porém Além da fase cristalina característica do suporte, observa-se a presença de picos correspondentes a fase NiO (JCPDS 44-1159), sendo que nenhuma outra fase referente a níquel foi observada.

Figura 55. Difratoograma dos catalisadores 10%NiC50Z_{pol} e M10%NiC50Z_{pol} (M=Au, Pt, Ru e Rh).

A presença de picos correspondentes das fases óxidas dos metais nobres não foi observada, com exceção do catalisador Au10%NiC50Z_{pol}. Para este catalisador, observa-se um pico localizado em $2\theta = 38,5^\circ$, correspondente a Au(111) (POJANAVARAPHAN; LUENGNARUEMITCHAI; GULARI, 2012). Os outros três promotores (Pt, Ru e Rh) não apresentaram picos de difração nos difratogramas apresentados (padrões dos óxidos são apresentados no anexo A). Isto se deve aos baixos teores metálicos destes promotores sobre o suporte, o que faz com que a fase promotora tenha uma grande dispersão sobre o mesmo. Resultados similares foram reportados na literatura (PROFETI, TICIANELLI, ASSAF, 2009; FEIO *et al.*, 2007; MIYATA *et al.*, 2007).

5.4.2 Características estruturais dos catalisadores M10%NiC50Z_{pol}

A Tabela 21 apresenta algumas propriedades estruturais dos suportes analisados tais como tamanho de cristalito e área superficial específica dos catalisadores promovidos M10%NiC50Z_{pol}, considerando as técnicas de difração de Raios X e Fisissorção de N₂. Os tamanhos de cristalito (D_{NiO}) foram calculados através da Equação de Scherrer (Equação 2) a partir do pico principal da fase cúbica de NiO ($2\theta = 43,5^\circ$) e observou-se uma pequena diminuição no tamanho de cristalito com a adição de promotor. Observa-se que a adição do metal nobre leva a modificações nas propriedades físicas dos catalisadores, tais como a área

específica. Quando se compara o valor de área superficial obtida somente para o suporte C50Z com o catalisador 10%NiC50Z_{pol} é possível verificar uma diminuição da área em 50%, o que foi justificado no item 5.3.4 considerando a obstrução dos poros do suporte pelo óxido de níquel altamente disperso e também pelo maior contato do níquel com a solução sólida, aumentando a sinterização de parte da mesma, durante a calcinação. Para os catalisadores com metal nobres, foi verificado que a área superficial aumenta, quando comparado ao catalisador de níquel não promovido, sugerindo que, o processo de uma segunda calcinação, após a adição do metal nobre, causa uma diminuição na obstrução dos poros do suporte ou diminui a sinterização da fase níquel, favorecendo uma melhor dispersão da mesma (XU *et al.*, 2005).

Tabela 21. Propriedades estruturais dos catalisadores de Ni com adição de promotores (M10%NiC50Z_{pol}).

Catalisador	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Tamanho de cristalito
		D _{NiO} (nm)
10%NiC50Z _{pol}	24,2	17,0
Au10%NiC50Z _{pol}	30,2	19,8
Rh10%NiC50Z _{pol}	33,6	16,1
Ru10%NiC50Z _{pol}	35,2	17,0
Pt10%NiC50Z _{pol}	39,7	15,8

5.4.3 Espectroscopia Raman

A Figura 56 apresenta os espectros Raman do catalisador 10%NiC50Z_{pol} (não promovido) e dos catalisadores promovidos M10%NiC50Z_{pol} (M = Rh, Ru, Pt e Au). Como já observado anteriormente, não é possível determinar a presença da banda característica de estiramento simétrico da ligação Ni-O, que de acordo com a literatura localiza-se próximo a 500nm⁻¹ (AMINZADEH; SARIKHANI-FARD, 1999) (SOLSONA *et al.*, 2012). Este fato pode ser atribuído a uma grande dispersão da fase níquel sobre a solução sólida C50Z (CHAYAKUL; SRITHANRATANA; HENGRASMEE, 2011). Os metais nobres adicionados também não apresentam bandas características, levando em consideração o fato de que estes foram adicionados em baixas concentrações. Assim, os espectros apresentados na Figura 56, da mesma maneira que os espectros Raman apresentados anteriormente, possibilita determinar a simetria de coordenação do óxido misto C50Z.

É possível verificar a influência da adição de Zr^{4+} á rede cristalina de CeO_2 (suporte C – Figura 16), considerando que este apresenta uma única banda, enquanto que os catalisadores suportados na solução sólida C50Z e apresentados na Figura 56 apresentam três bandas. Comparado ao espectro de C puro, nos espectros dos catalisadores 10%NiC50Z_{pol} e M10%NiC50Z_{pol} é possível observar aparecimento de duas novas bandas (menos intensas) localizadas próximo a 230 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , além de uma atenuação da banda próxima 465 cm^{-1} (considerada a banda principal), além do deslocamento da mesma para maiores frequências (próximo a 473 cm^{-1}). Esta última banda, correspondente ao modo vibracional F_{2g} , com a adição de dopantes (adição de Zr^{4+} nas soluções sólidas como o suporte C50Z) se torna modo vibracional assimétrico devido a deformação da rede cristalina (DAMYANOVA *et al.*, 2009).

O aparecimento das duas bandas mais fracas é atribuído a modos de fônon vibracional transversal e longitudinal óptico (inativos no Raman), respectivamente (REDDY *et al.*, 2004), tendo como característica estrutural, a formação de uma alta concentração de vacâncias (DAMYANOVA *et al.*, 2008, 2009). A assimetria dessa banda principal acompanhada da aparição de duas outras bandas mais fracas são causadas pela deformação na rede cristalina de CeO_2 e também por defeitos devido a formação de vacâncias.

Figura 56. Espectros Raman dos catalisadores 10%NiC50Z_{pol} (não promovido) e M10%NiC50Z_{pol} (promovidos, M = Au, Pt, Ru e Rh).

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

Durante o pré-tratamento redutivo, as partículas metálicas são formadas. Os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$ ($M = Rh, Ru, Pt$ e Au) apresenta informações úteis do efeito dos metais nobres. Considerando que a redução dos metais nobres é muito mais efetiva que do metal níquel, pode-se dizer que a adição destes metais promove a redução de Ni. A Figura 57 apresenta os perfis de redução dos catalisadores estudados.

Para os quatro catalisadores estudados, é possível verificar a redução do metal nobre. Ao contrário de suportes como a γAl_2O_3 , no qual os metais nobres apresentam uma maior interação e apresentam picos de redução acima de 400°C (LI, D., *et al.*, 2011), a solução sólida C50Z não interage fortemente com estes metais e a redução destes promotores ocorre abaixo de 200°C. Para o catalisador $Rh10\%NiC50Z_{pol}$ observa-se um pico de redução correspondente a Rh. De acordo Diagne, Idriss e Kiennemann, (2002), este pico, próximo a 106°C, é atribuído a redução de Rh_2O_3 . Já para o catalisador $Ru10\%NiC50Z_{pol}$ apresenta três picos de redução localizados em 104°C, 120°C e 140°C, característicos da redução de RuO_2 (MIYATA *et al.*, 2007). O perfil composto por três picos de redução característicos da redução do óxido de rutênio demonstra a presença de estados de valência intermediários de rutênio, relacionados a diferentes interações Ru-suporte ou mesmo Ru-Ni. Este resultado está de acordo com Gomes (2007). De acordo com Rynkowski, Paryjczak, Lenik (1995), parte do rutênio na forma de RuO_2 encontra-se em contato íntimo com NiO, com interações do tipo Ru-O-Ni, sendo que após a redução destes dois óxidos eles assumem a forma de uma liga bimetálica, com partículas do tipo Ru-Ni.

O perfil de redução do catalisador $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ apresenta dois picos de redução em baixa temperatura, um primeiro localizado próximo a 115°C, pode estar relacionado a redução de espécies altamente dispersas de PtO_2 . Para os três catalisadores, é observado um pico entre 170 e 205°C (nomeado no gráfico como δ). A literatura reporta que este pico pode estar relacionado à redução da solução sólida C50Z, promovida pelo metal nobre. Neste caso, a molécula de H₂ é ativada por partículas de metal nobre (já reduzidas), favorecendo o efeito *spillover* no suporte C50Z e conseqüentemente a reorganização da composição estrutural e promoção da solução sólida em baixa temperatura (LIOTTA *et al.*, 2009; LI, D., *et al.*, 2011).

O catalisador $Au10\%NiC50Z_{pol}$ apresenta um perfil de redução diferente dos demais catalisadores promovidos. Observa-se, a baixa temperatura, um pico próximo a 108°C que, de

acordo com a literatura, é atribuído a redução de espécies Au_xO_y para Au metálico (Au^0) (POJANAVARAPHAN; LUENG NARUEMITCHAI; GULARI, 2012). Considerando a baixa temperatura de redução observada neste pico e que a espécie de ouro determinada por DRX encontra-se na fase metálica, pode-se dizer que este pico de redução é devido a pequenas partículas de óxido de ouro que não foram detectadas através do DRX. Além do pico correspondente a redução de Au, é possível observar três picos de redução que podem ser atribuídos a fase níquel, nas temperaturas de 350°C, 415°C e 475°C, picos estes mais acentuados que os apresentados no perfil de redução do catalisador 10%NiC50Z_{pol}. Provavelmente, o segundo processo de calcinação favoreceu interações entre Ni-Au e Ni-Ce que modificou a disposição da fase de níquel. Parte do níquel presente pode interagir com Au, interagindo mais fracamente com o suporte, o que leva a uma redução em menor temperatura, o que explica o pico em 350°C (Pico α).

Figura 57. Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com metais nobres.

O segundo pico, corresponde ao pico β também presente nos perfis dos demais catalisadores apresentados na Figura 57, atribuído a redução de NiO nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio. O terceiro pico, (Pico ψ) pode ser atribuído à redução de espécies NiO mais fortemente interagidas com o suporte (ROH; EUM; JEONG, 2012). O pico em mais alta temperatura (Pico γ), localizado próximo a 605°C aparece no perfil de redução do catalisador 10%NiC50Z_{pol}, porém, com a adição de Au, sua intensidade é maior. Devido a essa maior

intensidade, pode-se supor que a presença de Au favorece uma maior redução da superfície do suporte, através do enfraquecimento de oxigênios da superfície do suporte, devido a uma maior interação do suporte com Au (POJANAVARAPHAN; LUENGNARUEMITCHAI; GULARI, 2012).

Para os quatro catalisadores promovidos, é possível verificar o pico principal de redução da fase Ni, localizado próximo a 425°C (Pico β), o qual foi atribuído a redução de NiO nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio do suporte, consequência da polarização da molécula de H₂ ou pelo enfraquecimento da ligação Ni-O, ambos processos causados pelas vacâncias (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). Este pico está presente no perfil de redução dos quatro catalisadores estudados, não sofrendo deslocamento com a adição do promotor. Os metais nobres possuem a propriedade de diminuir a temperatura de redução dos catalisadores de níquel, o que é resultado do efeito *spillover* do hidrogênio, que ocorre nos metais nobres (PROFETI *et al.*, 2009). Porém, sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}, não se observa um deslocamento na temperatura de redução do pico β . De acordo com Li *et al.* (2011), a estrutura de catalisadores bimetálicos é fortemente influenciada pelo estado precursor das espécies de níquel e que partículas de NiO menos interagidas com o suporte podem interagir mais facilmente com metal nobre na superfície do que espécies de níquel altamente dispersas. No caso do catalisador 10%NiC50Z_{pol}, como o sal precursor de níquel é adicionado juntamente aos sais precursores de cério e zircônio na etapa de polimerização (4.2.2.2. *Método de polimerização em única etapa*), ocorre que uma pequena parte do níquel adicionado por fazer parte da solução sólida de cério e, grande parte do níquel se dispersa altamente sobre a superfície da solução sólida C50Z. Essa maior dispersão pode desfavorecer a interação do metal promotor com o níquel o que faz com que a temperatura de redução da fase níquel não se altere com a adição do metal nobre. O que se observa é um aumento de intensidade deste pico de redução, indicando um aumento no consumo de hidrogênio para os catalisadores promovidos. Nestes catalisadores, a molécula de H₂ é primeiramente dissociada nos clusters de metais nobres reduzidos, ativando os átomos de hidrogênio, os quais migram e reduzem os clusters de níquel nas vizinhanças (LI, Y., *et al.*, 2011).

A Tabela 22 apresenta os valores de consumo de H₂ teórico e experimental (exp.) para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol}. Os valores teóricos foram calculados, baseando-se na composição elementar determinada através das análises de EDX (Valores de composição elementar por EDX são apresentados no ANEXO C) e os valores experimentais foram determinados considerando a área dos picos presentes nos perfis de redução e as espécies

óxidas determinadas. É possível observar um aumento no consumo de H_2 para NiO com a adição dos metais nobres, podendo se dizer que a adição dos metais nobres favorece a redução do óxido de níquel, devido a uma forte interação Ni-metal nobre (MIYATA *et al.*, 2007; PROFETI *et al.*, 2009). Observando o consumo de H_2 dos metais nobres estudados verifica-se que para Ru, Rh e Pt, o consumo teórico e experimental apresentam valores muito próximos, podendo-se dizer que estes metais nobres reduzem quase que totalmente, considerando os picos de redução já discutidos para estes catalisadores. Desta maneira, o pico δ observado nos perfis de redução dos catalisadores promovidos por estes metais nobres é devido ao efeito *spillover* do hidrogênio que ocorre na redução do metal nobre, favorecendo a redução da solução sólida C50Z que se encontra em contato mais íntimo com o metal (LI, Y., *et al.*, 2009; SAFARIAMIN *et al.*, 2009). Considerando os picos γ e δ como os correspondentes a redução do suporte, pode-se supor que a adição de metal nobre favorece a redução do suporte e, essa redução aumenta para os catalisadores Ru10%NiC50Z_{pol} e Pt10%NiC50Z_{pol}, devido ao maior efeito *spillover* de H_2 sobre Pt e Ru.

Tabela 22. Dados de redução obtidos a partir dos perfis de RTP- H_2 apresentados na Figura 56 – catalisadores M10%NiC50Z_{pol} (M = Au,Rh, Ru e Pt)

Catalisadores	Consumo de H_2 (mol de H_2) x 10^{-5}						
	Promotor		NiO			Suporte (pico γ)	Pico δ
	Exp.*	Teórico	Exp.	Teórico	Red**		
10%NiC50Z_{pol}	-	-	12,4	16,5	75,5	3,10	-
Au10%NiC50Z_{pol}	0,99	-	14,6	14,9	98,0	3,38	-
Rh10%NiC50Z_{pol}	1,42	1,45	17,1	18,7	91,4	-	3,95
Ru10%NiC50Z_{pol}	1,76	1,97	17,0	18,8	90,4	1,28	2,76
Pt10%NiC50Z_{pol}	1,04	1,05	12,4	13,6	91,2	1,64	3,82

*Consumo experimental obtido a partir dos perfis de redução apresentados na Figura 56.

**porcentagem de redução obtida considerando o valor teórico e experimental obtidos.

5.4.5 Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa (DRIFTS com CO) – Catalisadores M10%NiC50Z_{pol}

A Figura 58 apresenta os espectros de DRIFTS a temperatura ambiente nos quais se utilizou CO como molécula de prova para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol}. Considerando a identificação das bandas em cada espectro, os quatro espectros da Figura 58 não estão na mesma escala, pois o CO adsorve em maior ou menor intensidade, considerando a superfície de cada catalisador. Para efeito de comparação são apresentados na Figura 59 os espectros após 30 minutos de exposição dos catalisadores a fluxo de CO (Figura 59A) e os espectros após limpeza da superfície dos mesmos, na Figura 59B.

Na Figura 58, os quatro espectros apresentam bandas em maior número de onda, localizadas em 2360, 2337 e 2328cm⁻¹, atribuídas a características de CO₂ gasoso (CHENG *et al.*, 2009). O espectro apresenta duas intensas bandas, localizadas em 2170 e 2120 atribuídas a CO gasoso (GONZALEZ-DELACRUZ *et al.*, 2011). As bandas localizadas em número de onda 2057cm⁻¹ e 2018 cm⁻¹ correspondem a interação linear entre CO e níquel metálico (LIBERATORI *et al.*, 2007).

De acordo com Mihayalov; Hadjiivanov e Knozinger (2001), a banda em 2057cm⁻¹ é associada a formação de Ni⁰(CO)₄, espécie carbonílica de níquel fisissorvida na superfície do catalisador. De acordo com os autores, essa espécie é formada quando o níquel superficial suportado interage com CO, sendo que é eliminada após evacuação de CO devido ao fato de ser uma espécie volátil. Isso explica a ausência das bandas de interação Ni-CO após passagem de He para limpeza da superfície.

Figura 58. Espectros DRIFTS de CO adsorvido a Tamb, sobre os catalisadores M10%NiC50Zpol em função do tempo de exposição do catalisador em fluxo de CO (5%CO:He).

Além das bandas atribuídas a CO_2 , CO gasoso e a interação linear entre CO e Ni metálico, são possíveis observar as bandas características de interação dos metais nobres com CO. A literatura reporta que as intensas bandas devido a CO gasoso e as bandas características da interação Ni-CO se sobrepõem com as bandas das espécies adsorvidas em metais nobres. A literatura reporta que os catalisadores de Rh apresentam bandas em 2090, 2068-2060 e 2020 cm^{-1} e um ombro entre 1865-1855 cm^{-1} . As duas bandas em 2090 e 2020 cm^{-1} são atribuídas a modo estiramento simétrico e assimétrico de CO, respectivamente, de espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ (gem-dicarbonil). A banda localizada entre 2068-2060 é atribuída a interação linear de espécies $\text{Rh}^0\text{-CO}$. O ombro entre 1865 e 1855 cm^{-1} é atribuído a interação do tipo ponte de espécies $(\text{Rh})_2\text{-CO}$ (GUTIERREZ *et al.* (2011). Olympiou *et al.* (2007) atribuem, além das bandas citadas por Gutierrez *et al.*(2011), uma banda localizada em 1968 cm^{-1} , referente a interação linear entre Rh metálico e CO.

O espectro do catalisador Rh10%NiC50Z_{pol} apresenta três bandas localizadas em 2085cm⁻¹, 2017 cm⁻¹ e 1958cm⁻¹ quem são características da interação Rh-CO. Provavelmente, a banda localizada em 2085cm⁻¹ é atribuída a interação linear Rh⁰-CO. A banda localizada em 2017cm⁻¹ pode ser característica de estiramento assimétrico de CO em espécies Rh⁺-(CO)₂. Esta banda pode estar sobreposta à banda característica de interação linear Ni-CO, da mesma maneira que a banda característica de estiramento simétrico de CO em Rh⁺-(CO)₂ pode estar sobreposta a banda de interação linear Rh⁰-CO. A presença da banda localizada em 1958cm⁻¹ pode ser correspondente a interação linear Rh⁰-CO. Considerando que esta banda se localiza na região característica de interação do tipo ponte entre Ni-CO (espécie Ni⁰₂CO), seria possível a presença também desta espécie. Porém, a interação Ni-CO depende do tamanho da partícula de NiO, partículas menores favorecem a interação em geometria linear entre Ni e CO e partículas maiores favorece interação do tipo ponte. Para os outros catalisadores (conjuntos Ni/CeO₂-ZrO₂ e NiC50Z), esta espécie não foi observada devido ao pequeno tamanho de cristalito de NiO observado. Para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol}, o tamanho de partícula é menor do que os calculados para os demais catalisadores, desta maneira a presença de níquel interagido em geometria de ponte com CO foi descartada no catalisador Rh10%NiC50Z_{pol}.

Quando se observa o espectro após limpeza da superfície com fluxo de He por 15 min (curva laranja) verifica-se a presença das bandas localizadas em 2085cm⁻¹ e 2017cm⁻¹, atribuídas a formação da espécie gem-carbonil Rh⁺-(CO)₂. A literatura reporta que a adsorção de CO a temperatura ambiente pode levar a uma oxidação de clusters de Rh⁰ em sítios Rh⁺, e estes interagem com CO formando a espécie gem-dicarbonil Rh⁺CO₂ (HAIDER; GOGATE; DAVIS, 2009). Esta hipótese é contestada por Solymosi e Pasztor (1986), que não encontraram evidência da dissociação de CO em partículas de Rh em temperaturas menores que 200°C, e propuseram que a oxidação de Rh⁰ a Rh¹⁺ ocorre através grupos OH do suporte. Esta espécie não é dissociada em temperatura ambiente e, de acordo com Haider; Gogate e Davis (2009), se encontra estável em sob aquecimento até 100-150°C, o que explica a presença destas bandas mesmo após a limpeza da superfície, a temperatura ambiente como foram realizadas as análises.

Nos catalisadores de Pt, o CO pode adsorver nas partículas de Pt de duas maneiras: linearmente, modo o qual exibe duas bandas intensas (~2058 e 2017cm⁻¹) e em geometria de ponte (com banda localizada ~1757cm⁻¹) (ZHANG; HE e TANAKA, 2006). O catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} apresenta, além das bandas atribuídas a CO₂, CO gasoso e a interação linear

entre Ni-CO, uma banda centrada em 2081 cm^{-1} que foi atribuída a CO linearmente adsorvido em partículas de Pt (ZHANG; HE e TANAKA, 2006; KIM *et al.*, 2002). Uma segunda banda, localizada próxima a 2017 cm^{-1} pode ser atribuída tanto a CO linearmente adsorvido sobre Pt e também a CO linearmente adsorvido sobre Ni. Considerando que a adsorção de CO sobre Pt ocorre de maneira irreversível, ou seja, após limpeza da superfície esta interação se mantém, e esta banda não aparece após retirada de CO do meio, pode-se supor que a banda em 2017 cm^{-1} é devido a adsorção de CO em partículas de Ni (KIM *et al.*, 2002). Não foi observada a presença de banda característica de interação do tipo ponte entre Pt-CO, que se localiza próximo a 1820 cm^{-1} (LIU, KOROTKIKH e FARRAUTO, 2002).

O catalisador Au10%NiC50Z_{pol} exibe, além das bandas características de CO₂ adsorvido (localizadas em 2360 e 2340 cm^{-1}), de CO adsorvido (2170 e 2120 cm^{-1}) e CO adsorvido linearmente em Ni (2056 e 2017 cm^{-1}), uma banda centrada em 2089 cm^{-1} que é atribuído a CO quimissorvido em partículas metálicas de Au (CO-Au⁰) (YUN JIN *et al.*, 2011).

Os catalisadores de rutênio exibem banda em baixo número de onda (*low frequency* – LF) entre $2050\pm 40\text{ cm}^{-1}$ atribuída a CO linearmente ligado a rutênio metálico (Ru⁰) (MAZZIERI *et al.*, 2003), e outras bandas em alto número de onda localizadas em 2156 - 2133 cm^{-1} (*high-frequency* 1, HF1) e 2100 - 2060 cm^{-1} (*high-frequency* 2, HF2), assinaladas como características de espécies multicarboníls Ruⁿ⁺(CO)_x (GONZÁLEZ-CARBALLO *et al.*, 2012). O espectro do catalisador Ru10%NiC50Z_{pol} apresenta a banda correspondente a CO linearmente ligado a rutênio metálico, sendo esta localizada em 2085 cm^{-1} . Não foram determinadas as bandas em alto número de onda, estas bandas se localizam na mesma região que as bandas características de CO gasoso (entre 2100 e 2170 cm^{-1}), sendo difícil a identificação durante fluxo de CO. Após limpeza da superfície com He e interrupção da passagem de CO pela amostra, mediu-se outro espectro (curva laranja) e verificou-se que apenas a banda LF está presente, podendo-se dizer que, a temperatura ambiente o rutênio se manteve em estado metálico, não sendo oxidado pelo CO do meio.

A Figura 59 apresenta os espectros obtidos para os quatro catalisadores durante 30 min de exposição à CO na mesma escala, para comparação. Quando se observa o espectro de DRIFT do catalisador 10%NiC50Z_{pol}, apresentado na Figura 42, verifica-se que a banda característica de CO linearmente ligado a Ni não está presente, ou encontra-se com intensidade muito baixa, comparada às demais bandas. Quando se observa os espectros deste catalisador promovido com os metais nobres em estudo (M= Rh, Au, Pt e Ru), é possível

verificar que essa interação de CO adsorvido linearmente ao Ni ocorre. Esse fato pode ser devido ao aumento do número de átomos de níquel expostos na superfície do catalisador. A adição de metal nobre aumenta também o grau de redução do níquel (Tabela 21), favorecendo assim uma maior interação entre Ni-CO. A intensidade desta banda, com a qual se pode medir a maior ou menor interação do CO com as partículas de Ni, segue a seguinte ordem: Ru>Pt>Au>Rh. Essa diferença entre a atividade dos promotores em favorecer a interação Ni-CO pode estar relacionada a diferentes graus de interação M-Ni que ocorre nos catalisadores. O que pode estar ocorrendo é a formação de *clusters* bimetálicos de Ru-Ni com a superfície recoberta por níquel. Isso leva a uma melhor dispersão metálica do níquel (LI, D., *et al.*, 2011). Provavelmente, a adição de promotores desfavoreceu a sinterização de partículas metálicas de Ni, sinterização esta observada através da análise de XPS do catalisador 10%NiC50Z_{pol} na após a redução (Figura 46) .

Figura 59. (A) Influência do metal nobre na interação entre CO e Ni. (B) Comparação entre os catalisadores para análise da interação entre metal nobre e CO.

5.4.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) - Catalisadores M10%NiC50Z_{pol}

Para examinar o estado químico e as proporções relativas dos elementos na superfície dos catalisadores M10%NiC50Z_{pol}, foram realizadas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X. As Figuras 60 a 63 apresentam os espectros de Ni2p e de cada metal nobre analisado, e as Tabelas 23 e 24 apresentam as energias de ligação determinadas e as razões atômicas na superfície dos catalisadores.

Os espectros na região correspondente ao nível 2p de Ni e do nível 4f de Au, após deconvolução, é apresentado na Figura 60. Na Figura 60A é apresentado o espectro referente ao nível 2p de Ni, na região entre 850 e 865eV. O pico localizado próximo em 854,4 eV corresponde ao estado final com mais baixa energia do nível $2p_{3/2}$ e o pico localizado em 861,3eV corresponde ao estado final excitado e é chamado de linha satélite (HATTORI; KONISHI e KANEKO, 2002). A estrutura de dubleto apresentada no espectro Ni 2p correspondente ao NiO e é resultado da presença das configurações $2p^5 3d^8$ and $2p^5 3d^9 L$, onde L corresponde a uma nível incompleto na banda de valência do oxigênio. A configuração $2p^5 3d^9 L$ é produzida a partir de uma transferência de carga metal-ligante. Na Figura 59A é possível observar um pico de maior intensidade localizado em 854,4eV, atribuído a Ni no seu estado de oxidação 2+. Porém, após deconvolução observa-se que se trata de dois picos, sendo o segundo menos intenso, centrado em 856,5eV (característico de Ni em estado de oxidação 3+). Este resultado pode ser devido ao fato de que o níquel, durante ao processo de calcinação que leva a formação de NiO, apresenta desvios na estequiometria e, o estado de oxidação fica entre +2 e +3 (parte do níquel presente se encontra na forma de Ni^{3+}) (BOROWIECKI *et al.*, 2004) (HUI LI *et al.*, 2010).

A literatura reporta que os níveis de energia Au $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ para Au^0 , Au^+ e Au^{3+} geralmente aparecem em ~83,8/~87,5eV; ~84,6eV/~88,2eV e ~86,5eV/~90,1eV (MENG *et al.*, 2011; GAZSI *et al.*, 2011). Outros trabalhos atribuem os sinais localizados em 84,0eV e 87,7eV a espécies de ouro nos estados de oxidação 0 e +3, respectivamente (Au^0 e Au^{3+}) (KARPENKO *et al.*, 2007). O espectro referente à região do nível 4f de Au é apresentado na Figura 60B e observa-se que os picos apresentados localizam-se em 83,8eV e 87,3eV. Baseando-se nestes dados, e considerando a análise de DRX deste catalisador (Item 4.4.1), na qual se observa um pico de difração localizado em $2\theta=38,5^\circ$, pode-se dizer que o ouro presente no catalisador $Au_{10\%}NiC_{50}Z_{pol}$ encontra-se basicamente no estado metálico. De acordo com o perfil de redução deste catalisador, apresentado nas análises de RTP deste conjunto de amostras (Item 5.4.4), um pico em baixa temperatura pode ser devido a óxido de ouro do tipo Au_xO_y , o que pode levar a suposição de que há presença de Au^{3+} nesta amostra, porém em proporção mínima, em comparação com a espécie Au^0 .

Figura 60. Espectros de XPS para o catalizador Au10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Au4f.

A Figura 61 apresenta os espectros de XPS do catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}. Na Figura 61A é apresentado o espectro referente ao nível 2p de Ni, na região entre 850 e 865 eV. Observando o espectro do nível 2p de Ni para este catalisador, observa-se que há dois picos característicos da energia de ligação do nível 2p_{3/2}. Ao contrário do catalisador Au10%NiC50Z_{pol}, o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} não apresenta, com a deconvolução o segundo pico localizado próximo a 856 eV, característico de Ni³⁺, podendo-se dizer que para esse catalisador, todo o níquel está na forma de Ni²⁺, comportamento este que pode ser devido ao fato de Pt levar a formação de partículas de NiO mais facilmente redutíveis. O espectro de XPS para o nível 4d_{5/2} de Pt (Figura 61B) apresenta, após deconvolução, dois picos localizados em 314,8 eV e 316,3 eV, os quais são característicos de platina em estado metálico (Pt⁰) e platina em estado de oxidação +2 (Pt²⁺), respectivamente (IRIONDO *et al.*, 2009). De acordo com a Tabela 23, cerca de 60% de Pt presente na superfície já se encontra reduzida.

Figura 61. Espectros de XPS para o catalizador Pt10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Pt4d_{5/2}.

A Figura 62 apresenta os espectros de XPS para o catalisador Rh10%NiC50Z_{pol}. O espectro característico do nível 2p de Ni (Figura 62A) apresenta semelhança com o espectro obtido para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}, com perfil característico de níquel no estado de oxidação Ni²⁺. Porém, a energia de ligação da linha principal do nível 2p_{3/2} encontra-se deslocada em cerca de 1,1eV, quando comparado aos demais catalisadores (Tabela 22) e além desse fato, a intensidade da linha satélite, localizada em 861,5 eV é menos intensa que a apresentada pelos demais catalisadores. Esta linha satélite é muito sensível ao arranjo estrutural dos átomos ao redor do cátion Ni²⁺, essa menor intensidade da linha satélite sugere uma quantidade defeitos Ni²⁺ para este catalisador maior que no NiO puro (SOLSONA et al., 2012), causados provavelmente por uma maior interação de entre Ni-Rh.

A Figura 62B apresenta o espectro correspondente a transições eletrônicas de Rh 3d_{3/2} e Rh3d_{5/2}, com energias de ligação em localizados em 313eV e 309,1eV, respectivamente. A literatura reporta que o pico correspondente a transição Rh 3d_{5/2} correspondente a Rh⁰ aparece nos catalisadores suportados em CeO₂ entre 307,0 – 307,7eV enquanto que espécies Rh³⁺ no mesmo suporte aparecem entre 308,3-310,5eV. Já para o suporte Al₂O₃ o pico correspondente a Rh⁰ se apresenta deslocado para menor energia de ligação, próximo a 306eV (PARRES-ESCLAPEZ *et al.*, 2010). No caso do catalisador Rh10%NiC50Z_{pol}, o pico correspondente a Rh⁰ localiza-se em 308,9eV, evidenciando a presença de Rh³⁺, esse maior valor da energia de

ligação pode ser devido a alta temperatura de calcinação utilizada para preparação dos catalisadores (600°C por 3h) e também ao método de preparação do catalisador 10%NiC50Z_{pol}, com o qual a dispersão do níquel é favorecida, promovendo uma maior interação Ni-Ce. Com a impregnação do ródio sobre o níquel disperso espera-se uma maior interação Ni-Rh.

Figura 62. Espectros de XPS para o catalisador Rh10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Rh3d.

A Figura 63 apresenta os espectros de XPS para o catalisador Ru10%NiC50Z_{pol}. Os espectros correspondem as energias de ligação do nível 2p de Ni e do nível ed de Ru, após deconvolução. Na Figura 63A é apresentado o espectro referente ao nível 2p de Ni, na região entre 850 e 865eV. O pico localizado próximo em 854,4 eV corresponde ao estado final com mais baixa energia do nível 2p_{3/2} e o pico localizado em 861,3eV corresponde ao estado final excitado e é chamado de linha satélite (HATTORI; KONISHI e KANEKO, 2002). Da mesma maneira observada no espectro correspondente ao nível 2p_{3/2} do catalisador Au10%NiC50Z_{pol}, é possível observar um pico de maior intensidade localizado em 854,4eV, atribuído a Ni no seu estado de oxidação 2+. Porém, após deconvolução observa-se que se trata de dois picos, sendo o segundo menos intenso, centrado em 856,5eV (característico de Ni em estado de oxidação 3+). Este resultado pode ser devido ao fato de que o níquel durante a calcinação NiO apresenta desvios na estequiometria e, o estado de oxidação fica entre +2 e +3. Cátions Ni³⁺,

devido a interação com oxigênio do retículo cristalino de NiO, se localizam na superfície deste óxido aparecem no retículo cristalino deste óxido (BOROWIECKI *et al.*, 2004) (HUI LI *et al.*, 2010).

Figura 63. Espectros de XPS para o catalizador Ru10%NiC50Z. (A) espectro para Ni2p (B) espectro para Ru3d.

A Figura 63B apresenta o espectro na região do nível 3d de Ru para o catalisador Ru10%NiC50Z_{pol}. Essa região do espectro de Ru mostra dois picos devido a transições Ru3d_{5/2} e Ru3d_{3/2}. Observa-se um pico mais intenso localizado 284,1 eV. A literatura reporta um sinal com energia de ligação localizada em 281,9 eV corresponde a cloreto de rutênio residual da preparação por impregnação dos catalisadores de rutênio (MAZZIERI *et al.*, 2003). Porém, no caso da amostra Ru10%NiC50Z_{pol}, a presença de Cl pode ser descartada, considerando a análise de EDS realizadas, na qual não foi observada a presença deste elemento. Os mesmos autores atribuem um sinal em 282,9eV a Ru em RuO₃ e RuO₄, formados a partir da oxidação do cloreto de rutênio. Porém, para o catalisador Ru10%NiC50Z_{pol} observou-se a formação de RuO₂ no perfil de RTP (Figura 52). Considerando esta técnica de caracterização e a presença de um intenso pico em 284,1 eV no espectro de XPS na Figura 63B, pode-se dizer que o rutênio neste catalisador apresenta estados de valência intermediários, devido a diferentes interações do tipo Ru-O-Ni ou Ru-suporte (RYNKOWSKI; PARYJCZAK; LENIK, 1995), interações estas maiores que as

observadas nos óxidos de rutênio puros em considerando que o método de preparação por única etapa favoreceu uma melhor dispersão da fase níquel sobre a solução sólida C50Z, favorecendo assim uma maior interação do rutênio depositado sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}.

A Tabela 23 apresenta as energias de ligação para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol}. Comparando os valores de energia de ligação para o nível 1s do oxigênio do catalisador não promovido (10%NiC50Z_{pol}) com os valores obtidos com os catalisadores promovidos, observa-se que o primeiro pico, característico de ânions oxigênios a metais na estrutura oxida (PFAU; SCHIERBAUM, 1994), não sofre um deslocamento significativo (próximo a 529,8eV tanto para o catalisador não promovido quanto para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol}). Já o segundo pico, localizado próximo a 531,0 eV no catalisador não promovido, relacionado a formação de Ce³⁺ e conseqüentes defeitos na superfície do óxido (PFAU; SCHIERBAUM, 1994; GALTAYRIES *et al.*, 1998), sofre um pequeno deslocamento para maior energia de ligação nos catalisadores promovidos (próximo a 531,6eV). Com isso, supõe-se que parte do oxigênio da solução sólida na superfície do suporte possa estar interagindo mais fortemente com átomos de Ni (o qual se encontra mais disperso que no catalisador promovido) ou mesmo com partículas de metais nobres, o que explicaria também a maior energia de ligação para estes metais, comparada as energias apresentadas em trabalhos da literatura, já citados anteriormente. Além desse fato, a porcentagem correspondente a cada ambiente químico do oxigênio se modifica. Para o primeiro pico ocorre um aumento (de 78% para o catalisador não promovido e em média 87% para os promovidos).

É possível observar um aumento na energia de ligação correspondente a componente Ce 3d_{5/2} (882,5 eV) para o catalisador Rh10%NiC50Z_{pol} (882,9eV). Com esse maior valor, correlacionado ao maior valor de energia de ligação observada para o nível Ni2p_{3/2} (BE = 855,6eV, comparado ao valor de 854,5eV para os demais catalisadores), supõe-se que para esse catalisador, uma maior interação entre os Ni-O-Ce, Ni-O-Rh e Rh-O-Ce esteja ocorrendo.

Tabela 23. Energia de ligação dos níveis eletrônicos para os elementos dos catalisadores *M10%NiC50Zpol*.

Catalisador	Ce3d _{5/2}	Zr3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	O1s	Promotor
10%Ni50Zpol	882,5	182,2	854,9	529,7 (78%) 531,0 (22%)	-
Pt10%NiC50Z_{pol}	882,6	182,2	854,5	529,8 (87%) 531,6 (13%)	Pt = 314,8 (60) 316,3 (40)
Au10%NiC50Z_{pol}	882,4	182,2	854,5	529,8 (89%) 531,6 (11%)	Au = 83,8
Rh10%NiC50Z_{pol}	882,9	182,2	855,6	529,8 (87%) 531,8 (13%)	Rh = 308,9
Ru10%NiC50Z_{pol}	882,4	182,1	854, 4	529,9 (88%) 531,5 (12%)	Ru = 284,1

A Tabela 24 apresenta as relações atômicas de Zr/Ce, Ni/Ce e M/Ce na superfície dos catalisadores *M10%NiC50Z_{pol}*, obtidas por XPS. Em comparação, são apresentados também os valores destas relações obtidas através da técnica de EDS, considerando a composição elementar do *bulk* (obtidos através da porcentagem elementar de cada elemento, apresentadas no ANEXO C). O valor da relação Zr/Ce obtido para o catalisador não promovido através da técnica de XPS foi $Zr/Ce = 0,356$ (ou $Ce/Zr = 2,809$ - Tabela 15) e a mesma relação obtida através da técnica de EDS foi $Zr/Ce = 0,307$, verificando-se assim que os dois valores se encontram bem próximo e que a formação da solução sólida foi homogênea. Quando se compara esses valores com os obtidos para os catalisadores *M10%NiC50Z_{pol}* observa-se que a adição de metal nobre favoreceu a migração de átomos de Zr para a superfície do catalisador.

Baseado nos dados apresentados na Tabela 15 para o catalisador *10%NiC50Z_{pol}*, é possível determinar que a relação Ni/Ce para este catalisador ($Ni/Ce = 0,408$). Comparando esse valor ao obtido através da composição elementar do *bulk* ($Ni/Ce = 0,190$) observa-se que há mais níquel na superfície para esse catalisador. Com a adição de metais nobres como promotores, observa-se que a relação Ni/Ce aumenta (Tabela 24), sendo os maiores valores para os catalisadores *Au10%NiC50Z_{pol}* e *Rh10%NiC50Z_{pol}*, verificando assim que a presença dos metais nobres aumenta a dispersão da fase ativa. Essa melhor dispersão do níquel pode ser devido a um efeito sinérgico entre *M*-Ni, o qual leva uma interação muito grande entre os dois metais o que desfavorece a formação de fases agregadas ou aglomeradas dos dois óxidos (LI, D., *et al*, 2011). A melhor dispersão do metal nobre é explicada na literatura através da interação com o suporte. De acordo com Alvarez-Galvan *et al.* (2008), essa maior dispersão pode ser explicada através do fato de que presença de Ce aumenta a dispersão dos metais nobres e previne a aglomeração das partículas dos mesmos, estabilizando a dispersão do metal

provavelmente através da formação na superfície de complexos envolvendo ligações do tipo $M-O-Ce$. A formação de ligações entre os átomos de metal nobre suportado e átomos da superfície pode prevenir a migração de partículas de metal nobre, evitando a sinterização do mesmo.

A relação M/Ce obtida por XPS e EDS e apresentada na Tabela 24 mostra que o metal nobre se encontra em sua maior parte localizado na superfície do catalisador e que, pelos valores determinados, a ordem de dispersão da fase promotora fica $Rh > Ru > Pt > Au$. A determinação da porcentagem elementar para Pt e Au não foi possível através da técnica de EDS pois, a energia analisada para estes dois elementos se encontram muito próximas da energia correspondente a Zr, sendo que ao se determinar a quantidade de Zr presente este elemento encontra-se em uma quantidade muito superior a dos metais nobres, sobrepondo os picos característicos destes metais. Assim, para os catalisadores $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ e $Au10\%NiC50Z_{pol}$, os valores de M/Ce através de EDS foram determinados considerando o teor nominal esperado para Pt e Au nestes catalisadores.

Tabela 24. Razões atômicas na superfície dos catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$.

Catalisador	XPS			EDX		
	Zr/Ce	Ni/Ce	M/Ce	Zr/Ce	Ni/Ce	M/Ce
Pt10%NiC50Z_{pol}	0,531	0,753	0,035	0,305	0,176	~0,019*
Au10%NiC50Z_{pol}	0,512	1,639	0,023	0,297	0,166	~0,019*
Rh10%NiC50Z_{pol}	0,504	0,950	0,235	0,307	0,190	0,013
Ru10%NiC50Z_{pol}	0,526	0,797	0,042	0,307	0,205	0,022

considerando o teor nominal esperado para Pt e Au nos catalisadores.

5.4.7 Ensaios catalíticos sobre os catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$.

5.4.7.1 Reações de Reforma a Vapor de Glicerol

A atividade catalítica dos catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$ para a reação de reforma a vapor de glicerol foi analisada em duas temperaturas diferentes (600°C e 700°C) durante 6h, com uma razão água:glicerol de 3:1. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 64 e 65 e Tabelas 25 e 26.

Figura 64. Ensaios catalíticos de RVG para os catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$ com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a $600^{\circ}C$.

A Figura 64 apresenta os perfis de distribuição dos gases produzidos na reação de reforma a vapor de glicerol para os catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$. É possível observar que os produtos majoritários para os quatro catalisadores são H_2 , CO e CO_2 e, em pequena parte ocorre formação de CH_4 e C_2H_4 . Os produtos líquidos, coletados ao final das 6h de reação, observou-se a presença de compostos oxigenados, os quais são produzidos em reações paralelas (como apresentado no mecanismo proposto por Pompeo, Santori e Nichio (2011) (Figura 6), podendo-se destacar a presença de acetaldeído, acroleína, propanal, acetona, ácido acético, entre outros.

Comparando os valores em mol de produto/mol glicerol convertido para o catalisador sem metal nobre a $600^{\circ}C$ (Figura 48) com os valores obtidos para os catalisadores promovidos, é possível observar um aumento na formação gasosa com a adição de metal nobre. Verifica-se uma alta conversão do glicerol para os quatro catalisadores promovidos (Tabela 25), o que confirma que a adição de metais nobres melhora a atividade catalítica.

Devido à alta formação em H_2 e CO observada para estes catalisadores, é possível afirmar que a reação principal que ocorre é a Reação 11, de decomposição do glicerol em CO e H_2 . A baixa formação em CH_4 , para todos os catalisadores pode ser devido ao favorecimento de ligações C-C, ao invés da quebra de ligações C-O. A formação em CO_2 também é predominante, podendo-se considerar que os catalisadores promovidos são ativos para a reação deslocamento gás-água (Reação 4)

A formação em H_2 para estes catalisadores a 600°C se dá na seguinte ordem: $Au > Pt > Ru > Rh$. Quando se observa a formação de CH_4 para os catalisadores, verifica-se que para o catalisador $Pt10\%NiC50Z_{pol}$ esta formação é menor, o que foi acompanhado de um aumento na formação de CO_2 . Este comportamento para este catalisador pode ser devido ao favorecimento da quebra da ligação C-H pela Pt e à ocorrência da reação de metano com água (Reforma 8) e atividade da Pt na reação deslocamento gás-água (Reação 4). Esta melhor atividade pode ser efeito da interação metal-ceria, que favorece a mobilidade de oxigênio do suporte tornando-o mais ativo na conversão de CO em CO_2 (BUNLUESIN; GOTTEA; GRAHAMB, 1998).

Outro catalisador promovido, que apresenta uma menor formação em CH_4 é o catalisador $Au10\%NiC50Z_{pol}$. Acompanhado a essa menor formação em CH_4 , observa-se uma maior formação em carbono para este catalisador (Tabela 24), o que pode ser devido à ocorrência da reação de decomposição do CH_4 (Reação 16):

O catalisador $Rh10\%NiC50Z_{pol}$ apresenta o pior desempenho na formação em produtos gasosos. Esse fato pode estar relacionado à presença de uma maior quantidade de Rh na superfície deste catalisador, aumentando a interação Ni-Rh, inibindo a atividade de Ni frente à reação de reforma. A diferença entre a atividade do catalisador $Rh10\%NiC50Z_{pol}$ e

dos catalisadores Pt10%NiC50Z_{pol} e Ru10%NiC50Z_{pol} pode estar no grau de interação metal-metal.

Para os catalisadores Rh10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol} observa-se a formação de eteno, o qual é consequência da quebra inicial de ligação C-C, a qual leva a formação de radicais CH₂(OH)–CH(OH) e CH₂–OH, os quais subseqüentemente envolve a formação de C₂H₄, H₂ e CH₄ (CHIODO *et al.*, 2010).

Tabela 25. Conversão do glicerol, formação de carbono e porcentagem molar dos produtos gasosos analisados para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol} com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a 600°C.

Catalisador	Conversão (X _g %)	Carbono mmol/h)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
T=600°C							
Au10%NiC50Z _{pol}	98	1,30	57,3	3,4	18,7	15,3	5,2
Rh10%NiC50Z _{pol}	95	0,61	49,0	6,5	22,0	15,1	7,3
Ru10%NiC50Z _{pol}	97	0,46	59,8	3,7	19,2	17,3	-
Pt10%NiC50Z _{pol}	95	0,34	64,5	1,2	15,8	18,4	-

A Figura 65 apresenta os perfis de distribuição gasosa para os catalisadores M10%NiC50Z_{pol} na temperatura de 700°C. É possível observar um aumento na formação dos produtos gasosos, quando comparados ao catalisador 10%NiC50Z_{pol}. Os produtos principais das reações a 700°C foram H₂, CO, CO₂ e C₂H₄, exceto para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}, o qual apresenta um aumento na formação de CH₄. Quando se observa o mecanismo apresentado por Pompeo, Santiri e Nichio (2011) (Figura 6) é possível verificar que a rota principal do mecanismo para este catalisador pode ser a rota I, na qual se obtém como produtos majoritários H₂, CO, CO₂ e CH₄. A maior formação em CH₄ é consequência do maior favorecimento da quebra de ligações C-O, juntamente a ligações C-C, o que foi atribuído a presença do metal nobre Pt.

Quando se compara a formação de CO e CO₂ sobre os catalisadores M10%NiC50Z_{pol} a 700°C com os resultados obtidos pelos mesmos catalisadores a 600°C e também aos resultados obtidos pelo catalisador não promovido (10%NiC50Z_{pol}) verifica-se uma maior formação em CO para os catalisadores promovidos nas reações a 700°C. Supõe-se que essa maior formação em CO pode ser devida a diferentes fatores. O primeiro deles é o desfavorecimento da reação deslocamento gás-água a 700°C. Um segundo fator é que a presença de metal nobre favorece uma menor formação de carbono (como observado nas Tabelas 24 e 25). Já é bem conhecido que os metais nobres tais como Pt, Rh e Ru, são ativos na quebra de C=C, sendo mais

resistentes a formação de precursores de carbono do que catalisadores de Ni porque os metais nobres são mais ativos em reações de hidrogenação, as quais podem remover compostos insaturados da superfície do catalisador, o que é fundamental para diminuir a formação de carbono (CHIODO *et al.*, 2010). A menor formação em carbono pode favorecer uma maior decomposição do glicerol em produtos saturados com um carbono, como CH_4 , CO e CO_2 .

Figura 65. Ensaio catalítico de RVG para os catalisadores $\text{M10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$ com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a 700°C .

Tabela 26. Conversão do glicerol, formação de carbono e porcentagem molar dos produtos gasosos analisados para os catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$ com razão molar água:glicerol de 3:1, durante 6h de reação a $700^{\circ}C$.

Catalisador	Conversão (X _g %)	Carbono mmol/h)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
T=700°C			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
10%NiC50Z _{pol}	93	1,10	59,3	3,0	16,2	19,4	2,1
Au10%NiC50Z _{pol}	98	0,94	51,2	3,9	27,9	10,8	5,7
Rh10%NiC50Z _{pol}	99	0,46	53,4	3,0	27,3	11,1	5,2
Ru10%NiC50Z _{pol}	98	0,23	53,1	3,6	25,8	11,1	6,7
Pt10%NiC50Z _{pol}	97	0,24	58,3	12,8	18,6	10,3	-

Observando os resultados obtidos para a reação de reforma a vapor de glicerol, nas duas temperaturas estudadas algumas características são determinadas. Verifica-se que a diferença entre os catalisadores $M10\%NiC50Z_{pol}$ na atividade perante a reação pode estar relacionada a composição da superfície dos mesmos. Através da Tabela 24, é possível observar que a concentração de Pt, Ru e Au na superfície é pequena, sendo Ni o componente principal na superfície. No caso do ródio, átomos de Rh são segregados na superfície, a menor atividade do catalisador $Rh10\%NiC50Z_{pol}$ pode ser causada pela maior concentração do metal nobre na superfície (LI; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

O catalisador $Au10\%NiC50Z_{pol}$ promove efetivamente a quebra da molécula de glicerol, favorecendo a quebra das ligações C-C e ligações C-H (o que explica a baixa formação em CH₄ para este catalisador), o que é evidenciado pela alta formação gasosa observada. Porém a formação de carbono é grande, quando comparada aos demais. A literatura reporta que catalisadores de Au possuem alta atividade na oxidação de monóxido de carbono e diversas outras reações e, portanto é de se esperar que estes catalisadores possam exibir alta atividade nas reações com álcool, tais como etanol e glicerol, considerando que é necessária a oxidação de átomos de carbono e hidrogênio (GAZSI *et al.*, 2011). Meng *et al.* (2011) atribuem essa propriedade dos catalisadores de Au suportados em CeO₂ a um efeito sinérgico existente entre o metal e o suporte. De acordo com Fu *et al.* (2003), os catalisadores de Au suportados em CeO₂ apresentam alta atividade na reação deslocamento gás-água em baixa temperatura. Devido as altas temperaturas nas quais o catalisador $Au10\%NiC50Z_{pol}$, a atividade de Au em reações de oxidação não foi verificada pois, a formação em CO e CO₂ é similar a formação sobre os demais catalisadores. O que se observa é uma alta formação gasosa, evidenciada durante os ensaios catalíticos através do fluxo de saída dos produtos gasosos e uma formação em carbono bem superior comparada aos outros catalisadores. O que pode estar ocorrendo é que, como já reportado na literatura, o glicerol facilmente se decompõe em produtos como olefinas e compostos oxigenados (por exemplo a acroleína),

antes de chegar a superfície catalítica. Assim o catalisador para a reação de reforma de glicerol deve ser ativo para ativar ligações C-O (típicas de compostos oxigenados), ligações C-C e ligações C=C.

O metal Au tem uma boa atividade na quebra de ligações C-C de compostos produzidos pela decomposição do glicerol, atividade esta causada pela interação Ni-Au. Porém essa maior interação pode favorecer modificações nas propriedades eletrônicas das espécies de Ni, o que explica no perfil de redução do catalisador Au10%NiC50Z_{pol} (Figura 57), a presença de picos referentes a níquel com diferentes interações com o suporte. Observando as relações atômicas na superfície dos catalisadores M10%NiC50Z_{pol} (Tabela 24), verifica-se que a presença de Au favoreceu uma maior quantidade de Ni na superfície deste catalisador, o que também pode explicar a maior formação de carbono para este catalisador (BOBADILLAA *et al.*, 2010).

De acordo com Trimm (1999), a maior quantidade de níquel na superfície pode favorecer uma maior formação de carbono do tipo α (C_α), o qual é muito reativo e facilmente gaseificado em monóxido de carbono. Entretanto, quando a velocidade da reação de gaseificação é mais lenta, a polimerização para C_β é favorecida, sendo este menos reativo que C_α e com gaseificação muito mais lenta. Como resultado, C_β se deposita na superfície do catalisador. Os ensaios catalíticos sobre o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} demonstraram a deposição de carbono na superfície durante as 6h de reação, porém a atividade do catalisador não foi totalmente perdida ao longo deste período na duas temperaturas. Na temperatura de 700°C este catalisador apresentou uma formação em produtos gasosos mais estável, mesmo com a alta formação de carbono. A análise do carbono formado para este catalisador será apresentada posteriormente (Micrografia obtida por MEV e DRX após a reação).

Os demais catalisadores, com Rh, Pt e Ru, apresentaram baixa formação de carbono nas duas temperaturas, podendo-se atribuir este fato a maior capacidade de oxidação destes catalisadores, proporcionada pela presença de metal nobre.

5.4.7.2. Reações de Reforma a Vapor de Etanol

Após o estudo dos catalisadores M10%NiC50Z_{pol} frente a reação de reforma a vapor de glicerol (RVG), foram realizados ensaios catalíticos visando avaliar o desempenho destes catalisadores frente a reação de reforma a vapor do etanol (RVE). Para isso foram realizados ensaios catalíticos com o objetivo de analisar o efeito da temperatura na atividade e seletividade dos catalisadores. Foram selecionados catalisadores que apresentaram resultados

significativos durante os ensaios catalíticos de RVG, o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} considerando a alta formação em produtos gasosos e baixa porcentagem de formação de carbono e o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} que, apresentou uma boa seletividade média em produtos gasosos, porém com uma alta formação em carbono.

A Figura 66 apresenta os perfis de formação dos principais produtos gasosos (H₂, CO, CH₄, CO₂ e C₂H₄) para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} e os valores médios de seletividade (em %mol dos mesmos produtos) são apresentados na Tabela 27.

Figura 66. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} com razão molar água:etanol de 3:1, a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.

Observa-se para este catalisador que os principais produtos obtidos a 400°C são H₂ e CH₄ e em menores proporções estão presentes CO, CO₂ e C₂H₄. Comparando os valores em mol de produto/mol de etanol convertido deste catalisador com os obtidos para o catalisador

não promovido 10%NiC50Z_{pol}, com que se pode supor que a presença do metal nobre Pt favorece a decomposição do etanol em composto do tipo C1 (produtos gasosos). A partir dos resultados apresentados na Tabela 27, observa-se uma menor conversão do etanol (78%) e alta formação em acetaldeído na temperatura de 400°C. Considerando a termodinâmica da reação de RVE, a maior formação de acetaldeído é esperada, pois a reação de reforma a vapor é uma reação limitada em baixas temperaturas, por se tratar de uma reação endotérmica, o que favorece a formação de produtos condensados. Desta maneira, pode-se dizer que a baixas temperaturas a RVE sobre este catalisador se baseia na desidrogenação do em acetaldeído (Reação 6) e a formação em CH₄, CO e CO₂ podem estar ocorrendo devido as reações de decomposição deste acetaldeído formado (Reação 7), da reação de reforma a vapor do etanol de maneira não estequiométrica (Reação 23), ou mesmo da decomposição direta do etanol em H₂, CO e CH₄ (Reação 9), considerando que estas reações são espontâneas nesta temperatura (RECHE, 2004).

O aumento da temperatura levou a um aumento na conversão de etanol, além da diminuição na formação de acetaldeído. A formação em mol produzido/mol convertido de CH₄ se manteve estável quando se aumentou a temperatura de 400°C para 500°C, observando um pequeno aumento na formação de CO e CO₂. Quando a temperatura é aumentada para 600°C, observa-se que a os produtos principais da reação são H₂, CO e CO₂, observando uma queda brusca na formação de CH₄. Este fato pode ser atribuído ao CH₄ produzido ter sido reformado. O aumento da temperatura diminui também a formação de acetaldeído e eteno durante a reação. Estes resultados podem ser atribuídos as reações de reforma do acetaldeído (Reação 28) em maiores temperaturas, as quais podem aumentar a formação de H₂, CO e CO₂ (LIMA *et al.*, 2008)

Tabela 27. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} na RVE a 400, 500 e 600°C.

Catalisador	T (°C)	Conversão (X _{et} %)	Acetaldeído (mL)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
Pt10%NiC50Z _{pol}	400	78	0,019	56,5	22,0	9,3	9,8	2,4
	500	92	0,011	61,7	15,3	11,4	9,1	2,4
	600	93	0,004	69,2	1,7	21,8	6,35	0,97

A Figura 67 apresenta os perfis de formação dos principais produtos gasosos (H₂, CO, CH₄, CO₂ e C₂H₄) para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} e os valores médios de seletividade (em %mol dos mesmos produtos) são apresentados na Tabela 28.

Figura 67. Distribuição dos produtos gasosos ao longo do tempo na reação de RVE sobre o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} com razão molar água:etanol de 3:1, a 400°C, 500°C e 600°C durante 3h.

Através da Tabela 28, se verifica uma alta conversão do etanol mesmo em baixas temperaturas. Porém, observa-se uma baixa formação em produtos gasosos para o catalisador

promovido com Au, semelhante à obtida para o catalisador 10%NiC50Z_{pol}. Pode-se dizer neste caso que a presença de ouro favorece a decomposição do etanol, porém em produtos condensáveis, tais como o acetaldeído. Este resultado está de acordo com Gazsi *et al.* (2011), que afirmaram que a presença de Au no catalisador favorece principalmente a reação de desidrogenação do etanol, formando acetaldeído e hidrogênio (Reação 6).

O aumento da temperatura de reação favoreceu um aumento na formação de H₂ e CH₄ e CO₂. Uma pequena diminuição do acetaldeído formado pode estar relacionada à decomposição deste produto em CH₄ e CO (Reação 7). A diminuição observada na formação de CO pode estar relacionada com o favorecimento do metal nobre Au na reação deslocamento gás-água (Reação 4). De acordo com a literatura, os catalisadores Au suportados em céria apresentam alta atividade para esta reação devido a uma forte modificação da céria pela presença das partículas de Au, sendo que pequenas partículas de Au em contato íntimo com as vacâncias de oxigênio da ceria são os sítios ativos para a reação deslocamento gás-água nestes catalisadores (ANDREEVA *et al.*, 2006). Este mesmo comportamento não é observado quando a temperatura aumenta para 600°C, onde a formação de CO aumenta, podendo-se dizer que os catalisadores de níquel promovidos por Au possuem atividade para a reação deslocamento gás-água em temperaturas abaixo de 600°C. Além da diminuição de CO₂, também se observa a diminuição do CH₄ 600°C, devido a ocorrência da reação de reforma deste composto ou mesma a quebra da molécula de CH₄ levando a formação de H₂ e carbono também se observa a diminuição na formação de CH₄ (Reação 16).

Tabela 28. Conversão do etanol, formação de acetaldeído e distribuição dos produtos gasosos para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} na RVE a 400, 500 e 600°C.

Catalisador	T (°C)	Conversão (X _{et} %)	Acetaldeído (mL)	Produtos gasosos – seletividade média (%mol)				
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
Au10%NiC50Z _{pol}	400	86	0,015	54,3	21,0	15,7	7,1	1,8
	500	89	0,010	55,8	25,8	5,46	11,6	1,3
	600	89	0,000	69,4	7,8	13,0	9,25	0,59

Quando se compara os catalisadores Au10%NiC50Z_{pol} e Pt10%NiC50Z_{pol}, é possível fazer algumas considerações. Através da formação em produtos gasosos verifica-se que mesmo em baixa temperatura (400°C), a presença de Pt favorece a quebra da ligação C-C mais efetivamente que o catalisador não promovido (10%NiC50Z_{pol}). Observa-se uma menor conversão do etanol para o catalisador promovido por Pt, porém o que se verifica é que a

maior parte do que converte do etanol a 400°C sobre o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} está na forma de produtos do tipo C1 (produtos com um carbono, produtos gasosos tais como CO, CO₂ e CH₄).

Já o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} promove uma maior conversão a 400°C, porém se verifica que a formação em produtos gasosos é semelhante à obtida pelo catalisador não promovido, considerando-se assim que o metal nobre Au não favorece a quebra da ligação C-C da molécula de etanol. O aumento da temperatura de 400 para 500°C faz com que este catalisador promova a reação deslocamento gás-água (Reação 4) mais efetivamente que o catalisador não promovido e o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}. Com estes resultados, é possível dizer que a Pt se apresenta como um promotor mais efetivo para a reação de RVE de catalisadores de Ni, quando comparado a Au.

5.5 Reações de reforma a vapor de etanol acompanhadas por DRIFTS e espectrometria de massas (MS)

Visando determinar possíveis intermediários para a reação de reforma a vapor de etanol (RVE) sobre os catalisadores avaliados nesta tese de doutorado, foram realizadas análises de DRIFTS durante a RVE sobre catalisadores que obtiveram resultados significativos nos três conjuntos estudados. O tratamento inicial da amostra foi semelhante ao realizado para as análises de DRIFTS –CO; a amostra foi reduzida em uma linha separada, na temperatura utilizada para a redução durante os ensaios de 3h (apresentados nos itens 5.2.8.2 5.3.7.2.; 5.4.7.2) e novamente reduzida *in situ* na temperatura de capacidade da câmara DRIFTS. Após esta redução, a amostra foi resfriada sob fluxo de He até a temperatura ambiente. Em seguida, iniciou-se a passagem de etanol e água, nas proporções utilizadas nos ensaios catalíticos, a temperatura ambiente até que fosse possível acompanhar os sinais correspondentes a água e etanol no equipamento de massas. Depois do após o aparecimento destes sinais o sistema foi deixado nesta condição até estabilização (saturação da superfície, em média 30 min adsorvendo H₂O + etanol). Após estabilização desses sinais, foi realizado o aquecimento da célula DRIFTS, em contínuo, até a temperatura de 400°C e, a cada 50°C foi registrado um espectro para acompanhar a evolução das bandas com a temperatura e acompanhar no massas a evolução dos produtos. A reação foi mantida a 400°C durante 1h e a cada 15 minuto foi registrado um espectro para acompanhar a evolução da reação e, simultaneamente os produtos formados foram analisados no espectrômetro de massas. No ANEXO D serão apresentadas, em forma de tabela, as bandas características do processo de reforma a vapor de etanol, identificadas para os catalisadores estudados, juntamente com a frequência na qual estas bandas se localizam e a fonte da literatura utilizada.

Observando os ensaios realizados durante 3h para os catalisadores estudados, foi possível verificar que o catalisador 5%NiZ apresentou piores resultados, considerando a conversão do etanol, a formação de líquidos (representada pela formação de acetaldeído) e o catalisador 5%NiC50Z_{imp} apresentou os melhores resultados, considerando uma alta conversão de etanol, baixa formação de carbono e boa seletividade para produtos gasosos. Desta maneira as análises da reação de RVE por DRIFTS e espectrometria de massas foram realizadas para esses dois catalisadores. A Figura 68 e 69 apresentam os espectros de DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z_{imp}. Nos espectros a temperatura ambiente para os dois catalisadores, que corresponderia ao perfil

de adsorção da solução $\text{H}_2\text{O} + \text{etanol}$, bandas características de etanol molecularmente adsorvido, localizadas em 1256, 1340 e 1434 cm^{-1} podem ser vistas. Uma banda (fraca) na região de 960 cm^{-1} é observada para os dois catalisadores e é atribuída, de acordo com a literatura, a vibração $\rho(\text{CH}_3)$ em acetaldeído, que é originada da desidrogenação do etanol na superfície do catalisador. A banda próxima a 1560 cm^{-1} pode ser atribuída a espécies acetato. Não foi observada a banda correspondente a CO adsorvido sobre superfície de níquel metálico, que seria próximo a 2056 cm^{-1} . Esse fato indica que os catalisadores estudados não têm atividade para quebrar a ligação C-C a temperatura ambiente (CHIODO *et al.*, 2010). As bandas localizadas em 1170, 1070, 2875, 2929, 2961 e 3010 cm^{-1} são atribuídas a espécies etóxi as quais são formadas pela adsorção dissociativa de etanol sobre cátions do suporte (cátions Ce ou Zr) (SEMELSBERGER; BORUP, 2006). Uma banda fraca, observada em 1625 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ de espécies acetil, produzidas pela desidrogenação de espécies etóxi via acetaldeído, comparando os dois catalisadores, observa-se que essa banda é mais intensa para o catalisador 5%NiZ. Para este mesmo catalisador, se observa uma banda na região de 1390 cm^{-1} atribuída a estiramento C-H de grupamento etila (LIMA *et al.*, 2009), banda esta não observada para o catalisador 5%NiC50Z_{imp}.

Com o aumento da temperatura, se observa para o catalisador 5%NiZ uma banda próxima a 1750 cm^{-1} atribuída a presença de acetaldeído. A 200°C para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} e a 300°C para o catalisador 5%NiZ não mais se observa bandas de etanol adsorvido e aparecem duas novas bandas, centradas em 1550 e 1427 cm^{-1} . Essas duas bandas são atribuídas à vibração assimétrica e simétrica do grupo O-C-O das espécies acetato e pode-se observar que essas bandas são mais intensas para o catalisador 5%NiC50Z_{imp}. O aumento da intensidade da banda localizada próxima a 2940 cm^{-1} confirma a presença de espécies acetato característico de vibração C-H em grupos metila em acetatos. A intensidade dessas bandas características de acetato aumenta de acordo com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura observa-se também a diminuição de algumas bandas características de espécies etóxi. De acordo com a literatura (SEMELSBERGER; BORUP, 2006; LIMA *et al.*, 2009) a formação de acetatos na superfície com o aumento da temperatura pode ocorrer através da transformação de espécies etóxi em espécies acetato, através da desidrogenação de etóxi a acetaldeído, o qual pode ser mais uma vez desidrogenado convertendo em espécies acetil. Pode estar também relacionada à oxidação de acetaldeído adsorvido por grupos OH da água, de acordo com a Reação 31:

Figura 68. Espectros de DRIFT durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z_{imp} Tamb até 400°C.

Figura 69. Espectros de DRIFT durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z_{imp} T=400°C.

A partir de 350°C pode-se observar um aumento nas bandas próximas a 2325cm⁻¹ e 2365cm⁻¹, características de CO₂ na fase gasosa, sendo que a intensidade destas bandas aumenta com a temperatura. Observa-se também que a intensidade dessas duas bandas é maior para o catalisador 5%NiC50Z_{imp}, quando comparado ao catalisador 5%NiZ. Esse fato pode ser relacionado aos ensaios catalíticos de RVE no item 5.2.8.2 *Reações de reforma a vapor de etanol*. De acordo com esses resultados, a formação de CO₂ é superior para os catalisadores suportados em óxidos mistos CeO₂-ZrO₂, o que foi atribuído a formação de

vacâncias quando esses suportes são reduzidos e a conseqüente interação entre essas vacâncias e o óxido de níquel. De acordo com a literatura, o suportes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ podem participar do mecanismo de reação pois o CO adsorvido sobre o metal pode ser oxidado pelo CeO_2 e este torna a ser oxidado pela água presente no meio reacional (Reações 26-28).

A distribuição dos produtos durante a análise de DRIFTS da RVE foi determinada através da espectrometria de massas. O procedimento realizado foi acompanhar durante o aumento de temperatura a evolução dos produtos formados por espectrometria de massas para associar esses dados aos obtidos por DRIFTS, considerando que os equipamentos estavam acoplados.

A Figura 70 apresenta as distribuições dos produtos durante o aumento contínuo de temperatura até 400°C e durante 1h nesta temperatura, para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z_{imp}. Observa-se que a formação dos produtos é influenciada pela temperatura e pelo suporte utilizado. Comparando os dois perfis, pode-se observar que o catalisador suportado em Z apresenta uma baixa formação de CO_2 e H_2 e uma maior formação em acetaldeído, quando comparado ao catalisador suportado em C50Z. Observa-se também para 5%NiZ que com o aumento de temperatura, o sinal correspondente ao etanol aumenta o que demonstra a desativação do catalisador. Para esse mesmo catalisador, observa-se a formação de eteno, obtido através da desidratação da molécula de etanol (Reação 24) (AKIYAMA; OKI; NAGAI, 2012). Para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} a formação de eteno não foi observada, o que está de acordo com os dados obtidos nos ensaios catalíticos de 6h.

Para o catalisador 5NiC50Z_{imp} verifica-se não somente uma maior formação em H_2 e CO_2 mas também em CO e CH_4 . A formação de acetaldeído é praticamente constante com o aumento da temperatura, ao contrário do catalisador 5%NiZ. Essa formação foi evidenciada também nos ensaios catalíticos com duração de 6h, nos quais foi possível observar uma maior formação em acetaldeído para o catalisador 5%NiZ. De acordo com os espectros de DRIFT, as bandas características de acetato são mais intensas para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} e a formação de acetatos pode estar relacionada a formação de acetaldeído. Ambos catalisadores promovem a formação de acetaldeído, porém, o catalisador suportado em C50Z favorece a ruptura de ligações C-H e conseqüentemente da ligação C-C e finalmente levando a formação de produtos CO_2 , CH_4 , CO e H_2 . De acordo com Cai *et al.* (2008), o suporte contendo CeO_2 promove a reação superficial do etanol, os átomos de oxigênio de CeO_2 ajudam na ativação da molécula de etanol, favorecendo sua quebra.

Figura 70: Perfis de espectrometria de massas durante as reações de reforma a vapor de etanol em função da temperatura sobre os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z.

As Figuras 71 e 72 apresentam os espectros de DRIFTS do catalisador 10%NiC50Z_{pol} que obteve o melhor desempenho entre os quais se variou o teor metálico e o método de preparação. Na Figura 71 são apresentados os espectros registrados da temperatura ambiente até 400°C

Figura 71. Espectros de DRIFT durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}. Tamb até 400°C.

O procedimento para a análise de DRIFTS/MS para o catalisador 10%NiC50Z_{pol} foi o mesmo realizado para os catalisadores 5%NiZ e 5%NiC50Z_{imp}. O espectro a Tamb apresenta uma banda localizada próxima a 860cm⁻¹ atribuída, de acordo com a literatura, a vibração ν (CCO) de espécies etóxi (IDRISS *et al.*, 1995). A banda localizada próximo a 1558cm⁻¹ foi atribuída a espécies acetato. A banda localizada em 1379 cm⁻¹ é atribuída a espécies etóxi. As bandas localizadas em 1054, 2899 e 2961cm⁻¹ são atribuídas a espécies etóxi as quais são formadas pela adsorção dissociativa de etanol sobre cátions do suporte (cátions Ce ou Zr) (SEMELSBERGER; BORUP, 2006). De acordo com Lima *et al.*(2008), estas bandas correspondem a diferentes modos vibracionais de espécies etóxi que se adsorvem sobre cátions Ce do suporte em modo bidentado e monodentado. A banda em 2899 cm⁻¹ é devido a radicais CH₂ em espécies etóxi (AKIYAMA; OKI; NAGAI, 2012). A ausência de bandas características de CO e formiatos mostra que o catalisador 10%NiC50Z_{pol} não é ativo na quebra da ligação C-C do etanol, o que já era esperado do metal níquel na temperatura ambiente (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2010)

O aumento da temperatura para 100°C leva a um aumento na intensidade da banda característica de CH₃ em acetaldeído, além do aumento na intensidade da banda em 1054 cm⁻¹ característica de espécies etóxi. Nessa temperatura é possível observar bandas características de CO e CO₂. A 200°C não se observa bandas características de etanol molecularmente adsorvido. É possível observar a presença de duas novas bandas em 1421 e 1545cm⁻¹,

características de vibrações simétricas e assimétricas de O-C-O de espécie acetato. A banda em 2959 cm^{-1} confirma a formação de espécies acetato, pois caracteriza estiramento de ligação C-H em grupos metil de acetato (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2010). Com o aumento da temperatura para 250°C é possível observar um aumento na intensidade das bandas de CO e CO_2 . A intensidade das bandas atribuídas a espécies acetato aumenta nesta temperatura e, além delas é possível observar uma banda pouco intensa em 1310cm^{-1} características de $\nu(\text{OCO})$ que, de acordo com a literatura, esta banda é decorrente da oxidação de espécies etóxi que foram, de alguma maneira, oxidadas em espécies acetato, provavelmente devido as propriedades redox do suporte C50Z. As bandas localizadas em 1345cm^{-1} e 1575cm^{-1} aparecem a partir de 250°C e são atribuídas a espécies acetato (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2010). Um mecanismo proposto ocorre através da desidrogenação de espécies etóxi a acetaldeído o qual pode ser novamente desidrogenado em espécies acetil, que reagem com oxigênio da superfície do suporte formando acetato (LIMA *et al.*, 2008). A 300°C é possível observar duas novas bandas em 1017 e 1055cm^{-1} atribuídas à formação de espécies bidentadas de carbonato que, de acordo Akiyama, Oki e Nagai (2012) se formam através da reação de CO_2 com anions O_2^- formando CO_3^- . A partir de 300°C , observa-se a variação da intensidade das bandas já apresentadas, destacando-se a intensidade das bandas características de CO_2 que aumentam com o aumento da temperatura. Já as bandas características de CO mantêm a intensidade o que pode demonstrar a atividade deste catalisador na reação deslocamento gás-água (VIGNATTI *et al.*, 2010). As duas bandas localizadas em 1421 e 1559cm^{-1} , características de espécies acetato, sofrem um aumento na intensidade que, de acordo com Sanchez-Sanchez *et al.* (2010), a presença de bandas características de acetato em alta temperatura pode ocorrer devido a oxidação de acetaldeído pelo suporte.

A Figura 72 apresenta os espectros de DRIFTS para o catalisador $10\%\text{NiC50Z}_{\text{pol}}$ na temperatura de 400°C . Foram registrados no total cinco espectros, a cada 15 minutos de análise.

Figura 72. Espectros DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}. T = 400°C.

É possível observar que as bandas observadas em 300 e 350°C se mantêm. Não se verifica bandas características de espécies formiatos, podendo estas estarem sobrepostas a bandas características de espécies acetato, que são intensas durante todo o tempo que se manteve a temperatura em 400°C. Estas espécies se acumulam na superfície com o tempo e por isso se tornam as principais espécies adsorvidas nessa temperatura. Bandas características de acetato começam a diminuir após 45 min. Tem sido reportado que espécies acetato formadas previamente podem ser decompostas via espécies carbonato (LIMA *et al.*, 2008). A presença de grupos OH no suporte, associado a defeitos em sítios Ce³⁺ podem favorecer a transformação de acetato em metano e carbonato e posteriormente este se decompõe em CO₂. A banda característica de CO não sofre modificação com o tempo, porém as bandas características de CO₂ aumentam de intensidade durante a reação o que pode ser decorrente da atividade do catalisador na reação (LIMA *et al.*, 2008), tanto na decomposição de acetatos quanto na conversão de CO a CO₂ via reação deslocamento gás-água.

A Figura 73 apresenta as distribuições em produtos durante o aumento contínuo de temperatura até 400°C e durante 1h nesta temperatura. É possível observar que um aumento na formação de H₂, CO, CH₄ e CO₂, até 300°C. A partir de 300°C ocorre um forte aumento do sinal do CO₂. Observando o espectro de DRIFTS, este corresponde ao forte aumento do sinal de CO₂. Isso indica que as espécies acetato estão sendo decompostas, produzindo CO₂. apresentam um máximo na formação próximo a 380°C e H₂ apresenta seu máximo após 2-3min a 400°C. Correlacionando esses resultados aos espectros de DRIFTS obtidos a 350°C e

400°C pode-se dizer que nesse intervalo de temperatura, as reações ocorrentes são a desidrogenação do etanol e subsequente decomposição do acetaldeído (Reações 6 e 32), sendo que os radicais CH_3 formados pela decomposição de acetaldeído podem ser dessorvidos na forma de CH_4 (Reação 33) (AKIYAMA *et al.*, 2011). A formação de CO_2 pode ocorrer através da decomposição de carbonato na superfície do suporte (promovido pela H_2O) (LIMA *et al.*, 2008) ou pela decomposição de espécies acetato (Reação 34), pois o aumento na formação destes produtos foi acompanhado de uma pequena diminuição das bandas características de acetato próximo a 400°C.

sendo que os radicais metil provenientes da decomposição de acetato (Reação 34) também podem ser dessorvidos como CH_4 (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2010).

Quando a reação atinge 400°C a formação de CH_4 começa a diminuir até os 5 minutos iniciais nesta temperatura. A diminuição na formação de CH_4 é acompanhada pelo aumento de H_2 , o que pode ser devido à desidrogenação dos radicais metil, oriundos da decomposição de espécies acetato levando a formação de H_2 e carbono, que é depositado sobre o catalisador, o que é esperado dos catalisadores de níquel. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Sanchez-Sanchez *et al.*, 2010. Nos 15 min iniciais de reação, a formação dos produtos principais sofre uma queda, evidenciando uma pequena desativação do catalisador e após esse período, observa-se que a formação desses produtos principais se estabiliza. Junto a essa diminuição, observa-se um pequeno aumento na formação de C_2H_4 , causada pela desidratação do etanol (Reação 24). Essa maior formação de C_2H_4 evidencia que a desativação do catalisador 10%NiC50Z_{pol} na reação de RVE possa estar ocorrendo também via polimerização de C_2H_4 , de acordo com a Reação 22 ($\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{monômeros} \rightarrow \text{C}$) (MAIA; ASSAF; ASSAF; 2012).

A diminuição dos produtos principais da reação pode ser explicada através da desativação dos sítios ativos para a reação de decomposição de acetaldeído. Observando os espectros de DRIFT obtidos na temperatura de 400°C, verifica-se que a intensidade das bandas características de espécies acetato se mantém. Estas espécies se acumulam na

superfície ao longo do tempo de reação, podendo-se supor que uma vez os sítios ativos para decomposição do acetaldeído são desativados, a reação determinante é a decomposição de acetato (Reação 34). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Sanchez-Sanchez *et al.* (2010). Como é observado nos espectros DRIFT a 400°C, as bandas características de CO₂ se mantêm intensas ao longo do tempo, essa formação pode ser associada a atividade do suporte (sítios Ce³⁺) na transformação de acetato em CH₄ e carbonato e este carbonato posteriormente se decompõe em CO₂ (LIMA *et al.*, 2008).

Figura 73: Perfis de espectrometria de massas durante as reações de reforma a vapor de etanol em função da temperatura sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}.

A Figura 74 apresenta os espectros de DRIFT dos catalisadores promovidos Pt10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol} nas temperaturas de Tamb até T = 400°C durante as reações de reforma a vapor de etanol. O procedimento utilizado para as análises de DRIFTS/MS na RVE sobre estes catalisadores foi o mesmo utilizado para os catalisadores anteriormente apresentados.

Figura 74. Espectros DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores Pt10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol}. Espectros de Tamb a T=400°C.

Observando os espectros a Tamb para os dois catalisadores são observadas bandas características de espécies etóxi. As bandas localizadas em 1050 e 880cm⁻¹ são atribuídas, de acordo com a literatura, a modos estiramento assimétrico e simétrico de vibração $\nu(\text{CCO})$ de espécies etóxi (IDRISS *et al.*, 1995)(RESINI *et al.*, 2009). As bandas localizadas em 2896($\nu_s(\text{CH}_3)$) , 2904($\nu_{as}(\text{CH}_2)$), 2976 cm⁻¹ ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) são comuns aos dois catalisadores e correspondem a diferentes modos vibracionais de espécies etóxi, que são formadas a partir da

dissociação de moléculas de etanol adsorvidas (GAZSI *et al.*, 2011), (LIMA *et al.*, 2009). Observa-se também que o etanol se adsorve na superfície destes catalisadores promovidos de maneiras diferentes, pois o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} apresenta uma banda localizada em 1256 atribuídas a etanol moleculamente adsorvido. As bandas localizadas em 1443 e 1565 cm⁻¹ aparece para os dois catalisadores (sendo mais intensa para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}) e são atribuídas a formação de espécies acetato a partir da reação de grupos etoxi com OH da superfície. Estas bandas ($\nu_s(\text{OCO}) = 1443 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}(\text{OCO}) = 1565 \text{ cm}^{-1}$) indicam que a presença de água favorece a formação de acetato sobre estes catalisadores, a Tamb (LIMA *et al.*, 2009).

Aumentando a temperatura para 100°C observa-se para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} a presença de bandas características de CO₂, sendo um indício de que este catalisador tenha alguma atividade na quebra da ligação C-C da molécula de etanol em baixa temperatura. A literatura reporta que os catalisadores de Au possuem atividade na reação de deslocamento gás-água. Estudos de mecanismo da reação deslocamento gás-água por FTIR afirmam que os catalisadores Au/CeO₂ apresentam alta atividade para esta reação devido a uma forte modificação da ceria pela presença das partículas de Au, sendo que pequenas partículas de Au em contato íntimo com as vacâncias de oxigênio da ceria são os sítios ativos para a reação deslocamento gás-água nestes catalisadores (ANDREEVA *et al.*, 2006). As bandas características de espécies etóxi se mantêm nessa temperatura. O aumento da temperatura para 200°C leva ao aumento das bandas características de acetato e o aparecimento da banda localizada em 2959cm⁻¹ (característica de estiramento C-H de grupos metil), que evidencia a formação destas espécies (RESINI *et al.*, 2009). É possível observar também uma banda localizadas em 1304cm⁻¹ nos dois catalisadores (mais intensa que no catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}), banda esta que aumenta sua intensidade com o aumento da temperatura até 350°C e é característica de $\nu(\text{OCO})$ que, de acordo com a literatura, é decorrente da oxidação de espécies etóxi que foram, de alguma maneira, oxidadas em espécies acetato, provavelmente devido as propriedades redox do suporte C50Z. Esta banda também está presente nos espectros do catalisador 10%NiC50Z_{pol} (Figuras 69 e 70) mas, como observado, ela se apresenta mais intensa para os catalisadores promovidos, podendo-se dizer que a presença dos metais nobres influencia nas propriedades redox do suporte C50Z, como verificado nos perfis de RTP para estes catalisadores. As bandas localizadas em 1345cm⁻¹ e 1575cm⁻¹ aparecem a partir de 250°C e são atribuídas a espécies acetato (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2010). Nos catalisadores promovidos, estas bandas também

aparecem mais intensas do que apresentadas no catalisador 10%NiC50Z_{pol}. Observando os espectros em baixa temperatura, já é possível verificar a presença destas bandas características de espécies formiatos, podendo-se atribuir aos metais nobres a atividade em quebrar a ligação C-C da molécula de etanol em baixas temperaturas.

Para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} é possível observar, a partir de 200°C uma banda localizada em 2040cm⁻¹, a qual tem sido atribuída a modo vibracional $\nu(\text{CO})$ de CO adsorvido em pequenas partículas de Pt (LIMA *et al.*, 2008). Esta banda se mantém até 400°C, aumentando ligeiramente de intensidade, com o aumento da temperatura, provavelmente devido a uma maior formação de CO com a temperatura.

As bandas características de CO₂ também sofrem um aumento na intensidade com o aumento da temperatura, sendo mais intensas para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol}. De acordo com a literatura, catalisadores de Au suportados em ceria apresentam bons resultados na reação deslocamento gás-água em baixa temperatura (ANDREEVA *et al.*, 2006) e, aliado a atividade do níquel para esta reação, a intensidade das bandas de CO₂ são muito mais intensas para este catalisador do que para o catalisador promovido com Pt. De acordo com Q. Fu *et al.*, (2003), ocorre um mecanismo redox cooperativo entre Au e o suporte CeO₂, no qual o CO é adsorvido em sítios de Au, enquanto que o oxigênio necessário para a oxidação de CO a CO₂ é obtido através de oxigênios da superfície do suporte.

Os espectros obtidos para os catalisadores Au10%NiC50Z_{pol} e Pt10%NiC50Z_{pol} na temperatura de 400°C são apresentados na Figura 75.

Figura 75. Espectros DRIFTS durante a reação de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores Pt10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol}. T = 400°C.

É possível verificar, no início da reação a 400°C, a presença da banda em 2040cm⁻¹ característica de interação linear de CO em sítios metálicos de Pt (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2010). Porém, esta banda desaparece já no início da reação, não sendo mais observada no espectro registrado após 15min de reação. Não foi possível observar bandas características de

interação de Ni com CO na superfície. Verifica-se duas bandas características de espécies formiato, localizadas em 1345cm^{-1} e 1575cm^{-1} . Ao longo da reação, as intensidades destas bandas diminuem.

É possível observar que, para os dois catalisadores, a intensidade das bandas características de CO_2 varia ao longo do tempo. Para o catalisador $\text{Au10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$ as bandas características de CO_2 diminuem nos 30 min iniciais da reação e voltam a aumentar nos 30 min finais. Já para o catalisador $\text{Pt10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$ observa-se que estas bandas diminuem ao longo da reação.

Essa variação na intensidade das bandas características de CO_2 é acompanhada de um aumento na intensidade das bandas de características de acetatos para os dois catalisadores. Considerando que as espécies acetato se acumulam na superfície ao longo do tempo, se tornando o principal intermediário da reação, provavelmente a reação de decomposição de acetatos em CO_2 e $\text{CH}_3(\text{a})$ é mais lenta que a formação de acetatos na superfície, formação esta que envolve a desidrogenação de espécies etóxi levando a formação de acetaldeído, o qual pode ser novamente desidrogenado a acetil. Este intermediário pode reagir com oxigênio da superfície do suporte ou por grupos OH na superfície (promovidos pela H_2O adsorvida na reação de reforma a vapor), levando a formação de espécies acetato (LIMA *et al.*, 2008).

A Figura 76 apresenta as distribuições em produtos durante o aumento contínuo de temperatura até 400°C e durante 1h nesta temperatura, para os catalisadores $\text{Au10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$ e $\text{Pt10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$.

Figura 76: Perfis de espectrometria de massas durante as reações de reforma a vapor de etanol em função da temperatura sobre os catalisadores Pt10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol}

Observa-se que a formação de H₂ começa próximo a 170°C para Pt10%NiC50Z_{pol} e próximo a 150°C para Au10%NiC50Z_{pol}. Inicialmente, a fonte de H₂ em baixa temperatura pode ser a desidrogenação de etanol molecularmente adsorvido e também a decomposição de espécies etóxi, que leva a formação de H₂, CH₄ e CO. Em 200°C há uma queda na formação de H₂ para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol}, sendo que a 250°C essa formação volta a subir, acompanhada agora do aumento na formação de CH₄ e CO₂. Correlacionando estes resultados aos espectros de DRIFT obtidos para este catalisador, pode-se dizer que a partir desta temperatura, espécies acetato são decompostas em CO₂ e radicais metil, levando a dessorção

de CO₂ e CH₄ (Reação 34). Para os dois catalisadores, observa-se que o aumento na formação de CH₄ é acompanhada pelo aumento na formação de CO, o que começa próximo a 200°C. Acetaldeído, decorrente da desidrogenação do etanol pode ser decomposto nesta temperatura, levando a formação de CH₄ e CO (Reação 32). Estes resultados estão de acordo com Erdóhelyi *et al.* (2006)

A formação em CO₂ pode ser comparada para os dois catalisadores através dos espectros DRIFT e dos perfis de distribuição de produtos gasosos obtidos através do espectrômetro de massas (MS) (Figura 76). É possível observar pelos perfis de MS que a formação de CO₂ para ambos os catalisador atinge um máximo próximo a 350°C, porém após esta temperatura, essa formação sofre uma maior diminuição para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol}. Esse fato pode ser explicado, considerando a maior ou menor atividade do promotor na reação de deslocamento gás-água. Vignatti *et al.* (2010) reportaram um possível mecanismo para a reação deslocamento gás-água sobre catalisadores de Pt suportados em soluções sólidas ocorre da seguinte maneira:

Onde Pt e S são sítios de Pt e do suporte. Este mecanismo envolve a interação de CO adsorvido em platina com grupos OH terminais, formados devido a dissociação de moléculas de H₂ e *spillover* devido a interação com o metal durante a redução, o que leva a produção de grupos OH na superfície da céria parcialmente reduzida (associados a sítios Ce³⁺) (LIMA *et al.*, 2009), formando espécies formiatos. Estas espécies são convertidas em formiatos bidentados, pela coadsorção com H₂O, sendo finalmente decomposto em H₂ e CO₂ (VIGNATTI *et al.*, 2010). No espectro DRIFT para o catalisador Pt10%NiC50Z_{pol} é possível observar que a interação CO-Pt ocorre até os minutos iniciais da reação a 400°C, não sendo mais observada a partir do espectro registrado após 15min a 400°C. Assim, a diminuição na formação de CO₂ ao longo do tempo pode estar relacionada à perda da atividade dos sítios de Pt com o tempo.

Já os catalisadores de Au, não se observa o efeito *spillover* de H₂ de Au sobre o níquel ou sobre o suporte C50Z para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol}. A literatura reporta que os

catalisadores de Au suportados em CeO_2 se mostram ativos na reação deslocamento gás-água, devido a pequenas partículas que se formam na superfície do catalisador e conseqüente maior dispersão sobre o suporte. Essa maior dispersão favorece uma maior interação de Au com Ni ou mesmo com oxigênios adsorvidos na superfície, sendo que estes oxigênios se mostram mais ativos na reação de oxidação do que os oxigênios que fazem parte do retículo cristalino (MENG *et al.*, 2011).

Comparando os resultados obtidos para os catalisadores promovidos $\text{Pt10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$ e $\text{Au10\%NiC50Z}_{\text{pol}}$ com o catalisador $10\%\text{NiC50Z}_{\text{pol}}$, verifica-se melhora no desempenho com a adição dos metais nobres. É observado desativação dos catalisadores promovidos, porém esta ocorre após 30 min de reação a 400°C , diferente do catalisador $10\%\text{NiC50Z}_{\text{pol}}$ no qual se observa desativação abaixo de 400°C . Outro diferencial é a maior formação de CO_2 e CO e um pequeno aumento na formação de CH_4 para os catalisadores promovidos, podendo-se supor que após um tempo de reação, além da decomposição de acetatos que se acumulam na superfície, possivelmente a decomposição de acetaldeído também esteja ocorrendo. Desta maneira, acredita-se que a melhor atividade e estabilidade dos catalisadores quando metal nobre e Ni estão presentes pode ser explicada por um efeito cooperativo da atividade dos dois metais. O metal níquel possui atividade na quebra da ligação C-C do etanol, porém, a adição de metais nobres pode favorecer uma maior quebra desta ligação.

5.6 Análise dos catalisadores após a reação de reforma a vapor de glicerol – Formação de carbono sobre os catalisadores

5.6.1 Análise de Difração de Raios X após a reação de RVG

A Figura 77 apresenta os difratogramas dos catalisadores 5%NiC50Z_{imp}; 10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol} após a reação de RVG nas condições citadas. É possível observar, em todos os difratogramas, a presença de picos referentes ao Ni⁰, em 2θ ~ 44° e 52°, indicando que a fase de níquel se manteve reduzida total ou parcialmente durante o ensaio catalítico, sendo que o catalisador 10%NiC50Z_{pol} apresenta picos mais intensos da fase níquel. É possível observar também picos correspondentes a espécie NiO, em 37,3° e 43,4°, podendo então considerar que o níquel se apresenta parcialmente reduzido nos catalisadores após a reação. Considerando a maior intensidade dos picos característicos de Ni⁰, é possível afirmar que grande parte do níquel se mantém reduzido durante a reação.

É possível verificar também a presença de picos característicos de carbono grafite localizados em 2θ ~ 25,8°; 36,6°; 40,3°; 42,5° e 68,1°. Observa-se que para o catalisador no qual o níquel é adicionado através do método de impregnação, esta fase cristalina característica do carbono grafite apresenta pico mais definidos e intensos. Estes mesmos picos estão presentes nos difratogramas dos catalisadores preparados pelo método de polimerização em única etapa, porém bem menos intensos. Considerando que o tamanho de cristalito de NiO para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} é maior que para os catalisadores preparados por polimerização em única etapa, supõe-se que o maior tamanho de cristalito (menor a dispersão metálica) da fase níquel pode favorecer o aumento na velocidade de formação dos filamentos de carbono.

Figura 77. Difratogramas dos catalisadores 5%NiC50Z_{imp}, 10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol} após reação ensaios catalíticos de RVG a 700°C durante 6h.

5.6.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) dos catalisadores antes e após reação

A morfologia dos catalisadores 5%NiC50Z_{imp}; 10%NiC50Z_{pol} e Au10%NiC50Z_{pol} antes e após a reação de RVG são apresentados nas Figuras 78 a 80. Na figura 78 são apresentadas as micrografias do catalisador 5%NiC50Z_{imp} antes (A) e depois da reação de RVG (B). É possível observar na Figura 78(A) que a superfície do catalisador no qual o níquel é adicionado por impregnação é constituída por partículas grandes com tendência semi-esférica. Este mesmo resultados foi observado por Pérez-Hernández *et al.* (2011), os quais estudaram catalisadores de Ni suportados em CeO₂-ZrO₂ na reforma oxidativa do metanol. Quando se observa a Figura 78(B), após a reação, é possível verificar a formação de filamentos finos de carbono na superfície do catalisador. Através do difratograma obtido para este catalisador após reação (Figura 77) é possível verificar também a formação de carbono grafite com grande cristalinidade. O carbono grafite não é facilmente detectado por MEV, mas o carbono filamentosso possui nanotubos estruturados e podem ser vistos nas imagens MEV.

Como já reportado, a presença de espécies NiO como cristalitos pouco interagidos com o suporte (*free* NiO), são responsáveis pela formação de carbono nos catalisadores de níquel (MAIA *et al.*, 2007; KOO *et al.*, 2008). Desta maneira, a esta espécie de “*free* NiO”, identificada através do perfil de RTP do catalisador 5%NiC50Z_{imp} na Figura 25 (Pico α), pode estar favorecendo a formação de filamentos de carbono sobre este catalisador. Porém, a formação do carbono filamentosso não afeta a atividade catalítica, mas resulta na variação do leito catalítico por obstrução do mesmo. O ensaio catalítico de RVG para o catalisador 5%NiC50Z_{imp} apresentou uma alta formação em CO, a qual pode ser relacionada à formação de carbono.

De acordo com a literatura, o processo contínuo de formação de filamentos de carbono pode levar a fragmentação do catalisador (BARTHOLOMEW, 2001). Porém, menores tamanhos de cristalitos de Ni podem favorecer a formação de carbono filamentosso com baixa taxa de crescimento, assim como partículas de Ni mais dispersas, devido à baixa força motriz para a difusão do carbono através dos cristalitos (LEE; LI, 2008). Desta maneira, a formação contínua de carbono pode estar acompanhada com gaseificação de parte deste carbono, levando a formação de CO.

Figura 78. Micrografias do catalisador 5%NiC50Z_{imp} com ampliação de 10 mil vezes (em detalhe é apresentada ampliação de 25 mil vezes): (A) catalisador fresco, antes da reação; (B) catalisador após reação de RVG a 700°C durante 6h.

As micrografias obtidas para o catalisador 10%NiC50Z_{pol} são apresentadas na Figura 79. Na Figura 79(A) é apresentada a micrografia deste catalisador antes da reação e a Figura 79(B) apresenta a micrografia deste catalisador após a reação de RVG a 700°C durante 6h. Comparando a Figura 79(A) com a Figura 78(A), é possível observar uma diferença na distribuição das partículas na superfície do catalisador impregnado (5%NiC50Z_{imp}) com o catalisador preparado por polimerização em única etapa (10%NiC50Z_{pol}). O catalisador no qual o níquel é adicionado via polimerização (Figura 79(A)) apresenta a superfície mais plana, porém com algumas fragmentações e com pequenas partículas segregadas, ao contrário da superfície do catalisador no qual o níquel é impregnado. Esse fato confirma que o método de preparação por polimerização leva a formação de partículas com tamanho mais homogêneo e com melhor distribuição. Provavelmente essa melhor distribuição das partículas, tanto de NiO quanto do suporte C50Z na superfície, leva a diferenças na formação de carbono sobre este catalisador (Figura 79(B)). É possível observar a formação de carbono, porém em menor quantidade e menos filamentosos que o obtido no catalisador preparado por impregnação.

Considerando que o catalisador 10%NiC50Z_{pol} apresenta tamanho de cristalito menor para NiO, comparado ao catalisador 5%NiC50Z_{imp} (Tabelas 2 e Tabela 9), evidenciando uma melhor distribuição destas partículas, pode-se dizer que essa melhor distribuição das partículas desfavoreceu a formação de carbono filamentosos. Provavelmente, níquel presente na superfície do catalisador 10%NiC50Z_{pol} se encontra mais interagido com o suporte. Esse fato é confirmado através do perfil de RTP deste catalisador (Figura 41), na qual se observa uma maior intensidade para o pico de redução correspondente a redução de espécies de níquel interagidas com as vacâncias de oxigênio do suporte (Pico β - consumo de H₂ para este pico é apresentado na Tabela 10) que o que ocorre para este catalisador é que a composição. Este maior contato do níquel com as vacâncias pode levar ao aceleração da gaseificação do carbono na superfície ou retardar a formação de carbono inativo.

A presença das vacâncias de oxigênio ou de íons oxigênio livres na superfície podem estar limitando a formação de carbono filamentosos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Ranjbar e Rezaei (2012). O difratograma de DRX para este catalisador (Figura 77) mostra também que a formação de carbono grafite cristalino é pequena, considerando a intensidade dos picos característicos desta fase. Desta maneira, pode-se dizer que o carbono formado, tem estrutura amorfa.

Figura 79. Micrografias do catalisador 10%NiC50Z_{pol} com ampliação de 10 mil vezes (em detalhe é apresentada ampliação de 25 mil vezes): (A) catalisador fresco, antes da reação; (B) catalisador após reação de RVG a 700°C durante 6h.

As micrografias obtidas para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} são apresentadas na Figura 80. Na Figura 80(A) é apresentada a micrografia deste catalisador antes da reação e a Figura 80(B) apresenta a micrografia deste catalisador após a reação de RVG a 700°C durante 6h. Este catalisador foi escolhido para a análise de formação de carbono, pois, comparado aos demais catalisadores promovidos com metais nobres, ele apresentou uma alta formação de carbono, observada tanto durante a reação com o aumento na pressão no leito catalítico quanto após a reação, com a determinação da quantidade de carbono em mmol (Tabela 25).

É possível observar que o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} apresenta a superfície mais plana e com pequenas partículas segregadas. Comparando a micrografia obtida para este catalisador com a obtida para o catalisador 10%NiC50Z_{pol} é possível verificar que a adição de Au provoca variação na superfície do catalisador. No catalisador não promovido, a superfície aparece com muitas fragmentações, ao contrário da superfície do catalisador Au10%NiC50Z_{pol}. Quando se observa a micrografia do catalisador promovido após a reação de RVG, observa-se um comportamento bem diferente do catalisador não promovido, após a reação. Para Au10%NiC50Z_{pol} verifica-se uma alta formação de carbono filamentosos, filamentos formados de maneira não ordenada, diferente da formação de carbono filamentosos observada no catalisador 5%NiC50Z_{imp} (Figura 78(B)).

A presença de Au pode estar modificando a disposição do níquel na superfície e a conseqüente interação do mesmo com o suporte, como observado nos perfis de RTP dos catalisadores promovidos (Figura 57). Além disso, foi verificado, através da composição superficial apresentada para estes catalisadores (Tabela 23) que a presença de Au promove a maior exposição do níquel na superfície, favorecendo assim a maior formação de carbono. Os dados de distribuição gasosa para o catalisador Au10%NiC50Z_{pol} a 700°C apresentam uma alta formação gasosa, apesar da maior formação de carbono. Durante as 6h de reação o catalisador apresentou pequenas variações na composição gasosa, entretanto, considerando a alta pressão observada no leito do reator, supõe-se que não somente carbono filamentosos foi formado durante a reação. A presença de Au promove efetivamente a quebra da molécula de glicerol, porém supõe-se que este catalisador favorece a formação de compostos orgânicos de alto peso molecular e a partir destes compostos possa também ocorrer a formação de carbono, não somente pela decomposição de CH₄ ou pela reação de *Boudouard*, mas sim pela decomposição de hidrocarbonetos ou polimerização destes (WESTRICH; CHEN; SCHWANK, 2010).

Figura 80. Micrografias do catalisador Au10%NiC50Z_{pol} com ampliação de 10 mil vezes (em detalhe é apresentada ampliação de 25 mil vezes): (A) catalisador fresco, antes da reação; (B) catalisador após reação de RVG a 700°C durante 6h.

6 CONCLUSÕES

Após a avaliação dos catalisadores de Ni suportados em soluções sólidas de CeO_2 - ZrO_2 e desenvolvimento de todo o trabalho apresentado nesta tese de doutorado, foi possível obter as seguintes conclusões:

Nos resultados apresentados para os suportes é possível verificar que a inserção de Zr^{4+} ao retículo cristalino de CeO_2 provoca modificações na estrutura cristalina deste óxido, evidenciada pela modificação do parâmetro de rede (observado a partir das análises de DRX) quando se compara os óxidos mistos CeO_2 - ZrO_2 preparados com os óxidos puros de CeO_2 e ZrO_2 . A diminuição no parâmetro de rede também é evidenciada através das análises de espectroscopia Raman, através do deslocamento da banda característica de materiais com estrutura cúbica fluorita para frequências mais altas. A inserção de Zr^{4+} favorece a redução da solução sólida (observado a partir das análises de RTP), pois aumenta o número de defeitos no *bulk* do óxido, aumentando a mobilidade de oxigênio no retículo, facilitando a redução de CeO_2 . Este efeito também foi evidenciado através das análises de XANES RTP H_2 . É possível concluir também que o processo de redução está intimamente relacionado à formação de vacâncias e a capacidade de estocagem de oxigênio dos suportes sendo que o suporte C50Z apresentou um maior consumo de H_2 e maior mobilidade de oxigênio, comparado aos demais.

Através dos resultados obtidos a partir do primeiro conjunto de catalisadores, no qual se manteve constante a carga metálica e se variou a composição do suporte, é possível O método polimérico para a preparação dos suportes, a partir da incorporação de Zr^{4+} no retículo cristalino de CeO_2 , levou à formação soluções sólidas que influenciam o comportamento catalítico do níquel frente às reações de RVG e RVE. A associação do NiO com os suportes mistos CZ pode ter gerado centros ativos Ni-Ce³⁺ que favoreceram a atividade catalítica. A solução sólida CeO_2 - ZrO_2 aumentou a estabilidade e a resistência à formação de carbono (comparado aos catalisadores suportados nos suportes puros C e Z) devido a mobilidade de oxigênio que estes suportes mistos possuem, o que leva a gaseificação do carbono formado. O catalisador 5%NiC50Z_{imp} apresentou melhor seletividade em produtos nas reações estudadas, provavelmente pela maior formação de vacâncias e, conseqüentemente, maior interação do suporte com as espécies de níquel.

Considerando os resultados apresentados pelo catalisador 5%NiC50Z_{imp}, foram estudados os catalisadores nos quais se variou o teor metálico e o método de preparação. Foi possível verificar que o método de preparação influencia nas propriedades estruturais e no desempenho catalítico dos catalisadores. O método de polimerização em única etapa

favoreceu uma maior homogeneidade para a fase NiO, que se encontrou mais dispersa sobre o suporte C50Z (confirmado pelo menor tamanho de cristalito calculado através das análises de DRX), quando comparado com os catalisadores preparados por impregnação. Essa maior dispersão da fase níquel levou a uma maior sinterização desta fase, após o processo redutivo (observado através das análises de XPS) Além disso, possivelmente uma pequena parte do níquel adicionado via polimerização pode estar inserido na solução sólida C50Z. Esse maior contato da fase níquel com a solução sólida foi observado também através dos perfis de redução dos catalisadores, nos quais foi possível observar uma maior redução de espécies NiO localizadas nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio do suporte. O catalisador 10%NiC50Z_{pol} apresentou o melhor desempenho catalítico tanto para a reação de RVE quanto para RVG, o que foi atribuído ao teor metálico, a uma melhor dispersão do níquel e também a uma maior quantidade de Ce na superfície do deste catalisador. Estas duas características levaram a um maior contato ente Ni-Ce, o que promoveu uma maior ativação das vacâncias e maior participação do suporte no processo catalítico sobre o catalisador 10%NiC50Z_{pol}.

A partir do desempenho do catalisador 10%NiC50Z_{pol} foram estudados catalisadores promovidos com metais nobres. Observou-se que a adição dos metais nobres modificou algumas propriedades do catalisador não promovido 10%NiC50Z_{pol} tais como o tamanho de cristalito e a redução da fase níquel e do suporte, sendo que esta ultima característica foi atribuída ao efeito *spillover* do hidrogênio sobre os metais nobres. Esse maior grau de redução do níquel pode ser consequência de um maior número de átomos de níquel expostos na superfície, e estas duas características levaram a uma maior interação Ni-CO, observada através das análises de DRIFTS apresentadas. Assim, a adição de metais nobres favoreceu um aumento na seletividade em produtos gasosos e diminuição na deposição de carbono nas reações de RVE e RVG apresentadas.

As análises de DRIFTS/MS evidenciaram que a composição do suporte influencia nos intermediários formados ao longo da reação de RVE e que o 5%NiC50Z_{imp} favoreceu a maior ruptura de ligações C-H, quando comparado ao catalisador 5%NiZ. O método de preparação utilizado também teve influencia na formação de intermediários da reação de RVE e consequentemente no mecanismo da reação. A partir desta análise também foi possível observar que a presença de metais nobres pode favorece a maior quebra da ligação C-C da molécula de etanol em menores temperaturas.

Como resultados finais, a análise de carbono dos catalisadores também comprovou que o método de preparação, o teor metálico e a presença de metais nobres influencia na

deposição de carbono, considerando que para os catalisadores preparados por impregnação foi observado a formação de carbono filamentosos, devido a presença de espécie NiO pouco interagida com o suporte. A adição de níquel através do método de polimerização em única etapa levou a uma melhor distribuição de NiO na superfície, favorecendo uma maior interação do níquel com o suporte, desfavorecendo a formação de carbono filamentosos. O metal Au apresentou um resultado diferenciado na deposição de carbono, o que foi atribuído a maior quebra da molécula de glicerol, porém provavelmente este catalisador favoreceu a formação de compostos orgânicos de alto peso molecular e a partir destes compostos também ocorreu a formação de carbono, não somente pela decomposição de CH₄ ou pela reação de *Boudouard*, mas sim pela decomposição de hidrocarbonetos ou polimerização destes.

Desta maneira, é possível concluir que os catalisadores de níquel suportados em CeO₂-ZrO₂ são promissores para as reações de RVE e RVG, sendo que o método de preparação por polimerização em única etapa é viável para este sistema, levando a formação de catalisadores mais homogêneos e com melhor desempenho catalítico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S.R.; TO, S.D.F.; BRICKA, M.R.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, 2875 - 2880, 2007a.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 129, p. 355-364, 2007b.

AKIYAMA, M.; OKI, Y.; NAGAI, M. Steam reforming of ethanol over carburized alkali-doped nickel on zirconia and various supports for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 181, p. 4-13, 2012.

ALVAREZ-GALVAN, M.C.; NAVARRO, R.M.; ROSA, F.; BRICEÑO, Y.; RIDAO, M.A.; FIERRO, J.L.G. Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts. **Fuel**, v. 87, p. 2502–2511, 2008.

AMINZADEH, A., SARIKHANI-FARD, H. Raman spectroscopic study of Ni/Al₂O₃ catalyst. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n.7–8, 1421-1425, 1999.

ANDRADE, Lidiane Maria. **Reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃**. 2007. 132f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ANDONOVA, S.; AVILA, C. N.; ARISHTIROVA, K.; BUENO, J. M. C.; DAMYANOVA, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 105, p. 346-360, 2011.

ANDREEVA, D.; IVANOV, I.; ILIEVA, L.; ABRASHEV, M.V. Gold catalysts supported on ceria and ceria–alumina for water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 127–132, 2006.

ARAQUEA, M.; MARTINEZA, L. M.; VARGAS, J.C.; ROGERA, A. C. Producción selectiva de H_2 por el reformado con vapor de glicerol sobre óxidos mixtos tipo fluorita Ce-Zr-Co-(Ru/Rh). In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 22., 2010, Vina del Mar. **Anais...** Chile: Federação Iberoamericana de Sociedades de Catálise, 2010.CD-ROM.

ARMAROLI, T.; BÉCUE, T.; GAUTIER, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (Drifts): application to the in situ analysis of catalysts. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, p. 215-237, 2004.

BARRIO, L.; KUBACKA, A. ; ZHOU, G. ; ESTRELLA, M. ; MARTÍNEZ-ARIAS, A. ; HANSON, J. C. ; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. ; RODRIGUEZ J.A. Unusual physical and chemical properties of Ni in $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y}$ oxides: structural characterization and catalytic activity for the water gas shift reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 12689-12697, 2010.

BARROSO, M.N.; GALETTI, A. E.; ABELLO, M.C. Ni catalysts supported over $MgAl_2O_4$ modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, p. 124–131, 2011.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 17–60, 2001.

BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Nickel catalysts supported on ZrO_2 , Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 and CaO-stabilized ZrO_2 for the steam reforming of ethanol:Effect of the support and nickel load. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 24-32, 2008.

BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M. Reduction of NO by CO on Cu/ ZrO_2/Al_2O_3 catalysts: Characterization and catalytic activities. **Fuel**, v. 88, p. 1673-1679, 2009a.

BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E. M. Effect of the Y_2O_3 – ZrO_2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, p. 179-187, 2009b.

BELLIDO, J.D.A.; TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Carbon dioxide reforming of ethanol over Ni/ Y_2O_3 – ZrO_2 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3–4, p. 485-488, 2009c.

BERYARIVA, E.; FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANI, M. CO oxidation on Pd/ CeO_2 - ZrO_2 catalysts. **Catalysis Today**, v. 45, p. 179-183, 1998.

BOARO, M.; GIORDANO, F.; RECCHIA, S.; DAL SANTO, V.; GIONA, M.; TROVARELL, A. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, n. 3, p. 225-237, 2004.

BRAYNER, R.; CIUPARU, D.; CRUZ, G. M.; VINCENT, F. F.; VERDURAZ, F. B. Preparation and characterization of high surface area niobia, ceria–niobia and ceria–zircônia. **Catalysis Today**, v. 57, p. 261-266, 2000.

BEDRANE, S.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Oxygen storage and oxygen mobility on ceria and ceria-zirconia supported noble metals. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 138, p. 125-134, 2001.

BIROT, A.; EPRON, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO–CO₂–CH₄ interconversion reactions on the H₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 17-25, 2008.

BOBADILLA, L.; INNOCENTI, R.; IVANOVA, S.; SAEKI, M. J.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Catalizadores para el reformado con vapor de glicerina: Influencia del método de preparación y de la presencia de oro. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 22., 2010, Vina del Mar. **Anais...** Chile: Federação Iberoamericana de Sociedades de Catálise, 2010.CD-ROM.

BOROWIECKI, T.; DENIS, A.; GAC, W.; DZIEMBAJ, R.; PIWOWARSKA, Z.; DROZDEK, M. Oxidation–reduction of Ni/Al₂O₃ steam reforming Catalysts promoted with Mo. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, p. 259–267, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309 - 319, 1938.

BUFFONI, I. N.; POMPEO, F.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. **Catalysis Communications**, v.10, p. 1656-1660, 2009.

BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. H. CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 14, n. 1-2, p. 105-115, 1998.

BUNLUESIN, T.; GOTTEA, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 107-114, 1998.

BUSCA, G.; COSTANTINO, U.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; RESINI, C.; SISANI, M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5356-5366, 2010.

CAI, W.; WANG, F.; ZHAN, E.; VAN VEEN, A.C.; MIRODATOS, C.; SHEN, W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 96-107, 2008.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS. In: CURSO IBERO – AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES, 2., São Carlos, Brasil. **Anais...** São Carlos: Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnología para el Desarrollo, 2001. p. 307-27.

CHAYAKUL, K.; SRITHANRATANA, T.; HENGRASMEE, S. Catalytic activities of Re-Ni/CeO₂ bimetallic catalysts for water gas shift reaction. **Catalysis Today**, v. 175, p. 420–429, 2011.

CHEN, J.; WU, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, J. Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄–CO₂ reforming. **Fuel**, v. 87, p. 2901–2907, 2008.

CHEN, H.; ZHANG, T.; DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.; GHADIRI, M.; DING, Y. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7208-7222, 2009.

CHEN, H.; DING, Y.; CONG, N. T.; DOU, B.; DUPONT, V.; GHADIRI, M.; WILLIAMS, P. T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, p. 779-788, 2011.

CHENG, X.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; AU, C. T.; SHI, C. A combined DRIFTS and MS study on reaction mechanism of NO reduction by CO over NiO/CeO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 395-404, 2009.

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. 178, p. 25-33, 2011a.

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Carbon deposition on bimetallic Co–Ni/Al₂O₃ catalyst during steam reforming of glycerol. **Catalysis Today**, v. 164, p. 268-274, 2011b.

CHIODO, V.; FRENI, S.; GALVAGNO, A.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, p. 1-7, 2010.

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

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

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 9-145.

CIOLA, R. **Fundamentos em catálise**. São Paulo: EDUSP, 1981. 377 p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1990. 279 p.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método *Pechini*. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p.14-19, 2007.

CUI, Y.; GALVITA, V.; RIHKO-STRUCKMANN, L.; LORENZ, H.; SUNDMACHER, K. Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 29-37, 2009.

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 271-282, 2002.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; MARTINEZ HUERTA, M. V.; FIERRO, J. L. G. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. **Applied catalysis A: General**, v. 337, p. 86-96, 2008.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; MARTINEZ HUERTA, M.V.; 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, p. 149–159, 2009.

DATURI, M.; BINET, C.; LAVALLEY, J. C.; BLANCHARD, G. Surface FTIR investigations on Ce_xZr_{1-x}O₂ system. **Surface and Interface Analysis**, v. 30, n. 1, p. 273–277, 2000.

DAVE, C.D.; PANT, K. K. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. **Renewable Energy**, v. 36 p. 3195-3202, 2011.

DELACRUZ, V. M. G.; HOLGADO, J. P.; PEREÑÍGUEZ, R.; CABALLERO, A. Morphology changes induced by strong metal–support interaction on a Ni–ceria catalytic system. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 307-314, 2008.

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

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GARCÍA, M. A. G.; KIENNEMANN, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 617-622, 2004.

DI MONTE, R.; KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M.; PAZÉ, C.; GUBITOSA, G. NO reduction by CO over Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂-Al₂O₃ catalysts: in situ FT-IR studies of NO and CO adsorption. **Inorganica Chimica Acta**, v. 334, p. 318–326, 2002.

DISKIN, A. M.; CUNNINGHAM, R. H.; ORMEROD, R. M. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts. *Catalysis Today*, v. 46, p. 147-154, 1998.

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

ERDŐHELYI, A.; RASKÓ, J.; KECSKÉS, T.; TÓTH, M.; DOMOK, M.; BAÁN, K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, p. 367–376, 2006.

FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J.M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging. **Catalysis Today**, v. 59, p. 373-386, 2000.

FARRAUTO, R.; HWANG, S.; SHORE, L.; RUETTINGER, W.; LAMPERT, J.; GIROUX, T.; LIU, Y.; ILINICH, O. New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 1- 27, 2003.

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

FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; HUNGRÍA, A.B.; ANDERSON, J.A.; CONESA, J.C.; SORIA, J. New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by microemulsion: Part 1. Characterization and catalytic behavior for CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n.1, p. 39-50, 2001.

FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; DI MONTE, R.; KASPAR, J.; SERGO, V.; GUBITOSA, G.; FERRERO, A.; GRAZIANI, M. Modification of the Redox Behaviour of CeO₂ Induced by Structural Doping with ZrO₂. **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 173-183, 1996.

FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANI, M. On the rate determining step in the reduction of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. L11-L14, 1999.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 53-57, 2002.

FU, Y. P.; HU, S. H.; LIU, B. L. Structure characterization and mechanical properties of CeO₂-ZrO₂ solid solution system. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p 3005-3011, 2009.

FU, Q.; KUDRIAVTSEVA, S.; SALTSBURG, H.; STEPHANOPOULOS, M. F. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 93, p. 41-53, 2003.

GALTAYRIES, R.; SPORKEN, R.; RIGA, J.; BLANCHARD, G.; CAUDANO, R. XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film characterization. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 88, p. 951-956, 1998.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., BENITO, M., FERREIRA-APARICIO, P., COLILLA, M., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L. Síntesis y caracterización de catalizadores para reformado de biogás por método sol-gel. In: SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 20., 2006, Gramado. **Livro de resumos...** Rio Grande do Sul: Sociedade Brasileira de Catálise, 2006. p. 190.

GAZSI, A.; KOÓS, A.; BÁNSAGI, T.; SOLYMOSI, F. Adsorption and decomposition of ethanol supported Au catalysts. **Catalysis Today**, v.160, p.70-78, 2011.

GHOM, A.; ZAMANI, C.; NAZARPOUR, S.; ANDREU, T.; MORANTE, J. R. Oxygen sensing with mesoporous ceria–zirconia solid solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, p. 216-221, 2009.

GOMES, Leticia Borges. **Desenvolvimento de catalisadores de rutênio suportado em $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de reforma a vapor e oxidativa do etanol**. 2006. 116f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

GONZALEZ-DELACRUZ V. M.; TERNERO, R. P. F.; HOLGADO, J. P.; CABALLERO, A. Modifying the Size of Nickel Metallic Particles by H_2/CO Treatment in Ni/ZrO_2 Methane Dry Reforming Catalysts. **American Chemical Society Catalysis**, v. 1, p. 82-88, 2011.

GUTIERREZ-ORTIS, J.I.; RIVAS, B.; FONSECA, R.L.; VELASCO, J.R.G. Combustión of aliphatic C_2 chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 147-155, 2004.

HATTORI, Y.; KONISHI, T.; KANEKO, K. XAFS and XPS studies on the enhancement of methane adsorption by NiO dispersed ACF with the relevance to structural change of NiO . **Chemical Physics Letters**, v. 355, p. 37-42, 2002.

HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen Storage in $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 14-25, 1998.

HORI, C. E., PERMANA, H., SIMON NG, K. Y., BRENNER, MORE, A. K., RAHMOELLER K. M., BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 105-117, 1998.

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

HULL, S.; NORBERG, S. T.; IAHMEDA, I.; ERIKSSON, S. G.; MARROCCELLI, D.; MADDEN, P.A. Oxygen vacancy ordering within anion-deficient Ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 2815–2821, 2009.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA (JCPDS). Pensilvânia: JCPDS, 1994. 1 CD-ROM.

IDRISS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMAN, J.P.; KIENNEMANN, A.; BARTEAU, M.A. Reactions of acetaldehyde on CeO_2 and CeO_2 -supported catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 155, p. 219–237, 1995.

IRIONDO, A.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; GÜEMEZ, M.B.; NAVARRO, R.M.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.C.; FIERRO, J.L.G. Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1275–1278, 2009.

IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F.; BARRIO, V. L.; GÜEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 83–93, 2011.

KANEKO, K.; TAMAURA, Y. Reactivity and XAFS study on $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{NiO}$ ($x = 0.025-0.3$) system in the two-step water-splitting reaction for solar H_2 production. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 1008–1014, 2009.

KARPENKO, A.; LEPPERT, R.; CAI, J.; PLZAK, V.; CHUVILIN, A.; KAISER, U.; BEHM, R.J. Deactivation of Au/CeO_2 catalyst during the low-temperature water–gas shift reaction and its reactivation: A combined TEM, XRD, XPS, DRIFTS, and activity study. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 139–150, 2007.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285–298, 1999.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; DI MONTE, R.; HICKEY, N.; SERGO, V. Effect of ZrO_2 content on textural and structural properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions made by citrate complexation route. **Inorganica Chimica Acta**, v. 349, p. 217–226, 2003.

KIM, S.; MERKLE, R.; MAIER, J. Oxygen nonstoichiometry of nanosized ceria powder. **Surface Science**, v. 549, p. 196-202, 2004.

KOO, K. Y.; ROH, H. S.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; PARK, S. B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, p. 183–190, 2008.

KQUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M. H.; CHIN, Y. H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 430-440, 2006.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Editora Acta, 1993. 240 p.

LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CHAROJROCHKUL, S. Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, p. 180 – 188, 2007.

LARRONDO, S. A.; KODJAIAN, A.; FÁBREGAS, I.; ZIMICZ, M. G.; LAMAS, D. G.; WALSÖE DE RECA, B. E.; AMADEO N. E. Methane partial oxidation using Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3607-3613, 2008.

LEE, W. J.; LI, C. Z. Opposite effects of gás flow rate on the rate of formation of carbon during the pyrolysis of ethane and acetylene on a nickel mesh catalyst. **Carbon**, v. 46, p. 1208 –1217, 2008.

LETICHEVSKY, S. **Efeito das condições de preparação nas características dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ obtidos pelo método de coprecipitação**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C. A.; AVILLEZ, R.R.; SILVA, M.I.P.; FRAGA, M.A.; APPEL, L.G. Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 203-210, 2005.

LI, D.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, p. 1-24, 2011 (Review).

LI, J. H.; WANG, C. C.; HUANG, C. J.; SUN, Y. F.; WENG, W. Z.; WAN, H. L. Mesoporous nickel oxides as effective catalysts for oxidative dehydrogenation of propane to propene. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 99 – 105, 2010.

LI, Y.; WANG, X.; XIE, C.; SONG, C. Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, p. 213–222, 2009.

LI, X.; NI, C.; FENG, C.; LU, X.; CHEN, Z. Mesoporous mesocrystal $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ with enhanced catalytic property for CO conversion. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 2185–2190, 2009.

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

LIMA, S. M.; CRUZ, I. O.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F.B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO_2 catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 356–368, 2008.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; COSTA, L. L.O.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. M.; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO_2 catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 268–281, 2009.

LIN, X. M. ; LI, L. P. ; LI, G. S. ; SU, W. H. Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ with different particle size. **Materials Chemistry and Physics**, v. 69, p. 236–240, 2001.

LIOTTA, L. F.; LONGO, A.; PANTALEO, G.; DI CARLO, G.; MARTORANA, A.; CIMINO, S.; RUSSO, G.; DEGANELLO, G.. Alumina supported $\text{Pt}(1\%)/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ monolith: Remarkable stabilization of ceria–zirconia solution towards CeAlO_3 formation operated by Pt under redox conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 470–477, 2009.

LIU, Q.; LIU, Z.; ZHOU X.; LI, C.; DING, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO_2 catalysts. **Journal of Rare Earths**, v. 29, p. 872–877, 2011.

LUCREDIO, 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, p. 77–85, 2010.

MAIA, Thaisa Aparecida. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 , e ZrO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol**. 2007. 175f. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, J. M; ASSAF, E. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ - Al_2O_3 . **Química Nova**, v. 30, p. 339-345, 2007.

MAIA, T. A.; ASSAF, J. M; ASSAF, E. M. Steam reforming of ethanol for hydrogen production on Co/ CeO_2 - ZrO_2 catalysts prepared by polymerization method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 1029-1034, 2012.

MANFRO, R. L.; COSTA, A. F.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO_2 . **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 330-33, 2011.

MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol (Study of zirconia and magnesia suspensions in ethanol). **Cerâmica**, v. 47, p. 187-192, 2001.

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

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÉRE, P.C. FÍGOLI, N.S. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/ Al_2O_3 catalysts. **Applied Surface Science**, v. 210, p. 222–230, 2003.

MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SOTERO A. P.; TAMURA, E.; GARCIA, F.; SASAKI, J. M. *In situ* system for X-ray absorption spectroscopy experiments to investigate nanoparticle crystallization. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, 468-470, 2006.

MENG, M.; TU, Y.; DING, T.; SUN, Z.; ZHANG, L. Effect of synthesis pH and Au loading on the CO preferential oxidation performance of Au/ MnO_x - CeO_2 catalysts prepared with ultrasonic assistance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 9139-9150, 2011.

MIDILLI, A.; DINCER, I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4209-4222, 2008.

MIGUEL, A. H.; ANDRADE, J. B. Catalyst and Noncatalyst Aldehydes Emissions from Brazilian Ethanol-Fueled Vehicles. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 1, p. 124 - 127, 1990.

MIYATA, T.; SHIRAGA, M. LI, D.; ATAKE, I.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Promoting effect of Ru on Ni/Mg(Al)O catalysts in DSS-like operation of CH₄ steam reforming. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 447-451, 2007.

MIHAYLOV, M.; HADJIIVANOV, K.; KNOZINGER, H. Formation of Ni(CO)₄ during the Interaction between CO and Silica-Supported Nickel Catalyst: an FTIR Spectroscopic Study. **Catalysis Letter**, v. 76, p. 59-63, 2001.

MOLINA, R.; PONCELET, G. α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study. **Journal of Catalysis**, v. 173, p. 257-267, 1998.

MONDELLI, C.; DAL SANTO, V.; TROVARELLI, A.; BOARO, M.; FUSI, A.; PSARO, R.; RECCHIA, S. An *operando* DRIFTS-MS study on model Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ redox catalyst: A critical evaluation of DRIFTS and MS data on CO abatement reaction. **Catalysis Today**, v. 113, p. 81-86, 2006.

MONTE, R.; KASPAR, J. Heterogeneous environmental catalysis-a gentle art: CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as a case history. **Catalysis Today**, v. 100, p. 27-35, 2005.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

MUNUERA, G.; GONZALEZ-ELIPE, A. R.; ESPINGS, J.P. XPS Study of phase mobility in Ni/TiO₂ systems. **Surface Science**, v. 211, p. 1113-1122, 1989.

NAGAI, Y.; YAMAMOTO, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, S.; NONAKA, T.; OKAMOTO, T.; SUDA, A.; SUGIURA, M. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1). **Catalysis Today**, v. 74, p. 225 - 234, 2002.

NASCENTE, P. A. P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, p.145 – 150, 2005.

NAVARRO, R.M.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M.C.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, p. 60-72, 2006.

NELSON, A.E.; SCHULZ, K.,H. Surface chemistry and microstrucyural analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surface. **Applied Surface science**, v. 210, p. 206-221, 2003.

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; GALLO, A.; DAL SANTO, V.; CRUCIANI, J.; CERRATO, G. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.111– 112, p.225– 232, 2012.

NIMLOS, M. R.; BLANKSBY, S. J.; QIAN, X.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D.K. Mechanisms of glycerol dehydration. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 6145-6156, 2006.

ONG, D.; LI, J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, p. 206-212, 2006.

OVERBURY, S. H.; HUNTLEY, D. R.; MULLINS D. R.; GLAVEE G. N. XANES studies of the reduction behavior of (Ce_{1-y}Zr_y)O₂ and Rh/(Ce_{1-y}Zr_y)O₂. **Catalysis Letters**, v. 51, p. 133 - 138, 1998.

PARRES-ESCLAPEZ, S.; SUCH-BASAÑEZ, I.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J.; ALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C.; BUENO-LÓPEZ, A. Study by isotopic gases and in situ spectroscopies (DRIFTS, XPS and Raman) of the N₂O decomposition mechanism on Rh/CeO₂ and Rh/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 390 – 401, 2010.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂–ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. **Catalysis Today**, v. 93, p. 95-105, 2004.

PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, p. 744 – 754, 1998.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; GUTIÉRREZ-MARTÍNEZ, A.; PALACIOS, J.; VEGA-HERNÁNDEZ, M.; RODRÍGUEZ-LUGO, V. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6601 – 6608, 2011.

PFAU, A.; SCHIERBAUM, K.D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. **Surface Science**, v. 321, n.1–2, p. 71-80, 1994.

PINTOS, D. G.; JUAN, A.; IRIGOYEN, B. Oxygen vacancy formation on the Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂(111) surface. A DFT+U study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14937-14944, 2012.

POJANAVARAPHAN, C.; LUENGARUEMITCHAI, A.; GULARI, E. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Au/CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.192, p.105-113, 2012.

POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Vaporeformación de glicerol. Estudio de catalizadores de Pt y Ni soportados sobre SiO₂. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 22., 2010, Vina del Mar. **Anais...** Chile: Federação Iberoamericana de Sociedades de Catálise, 2010.CD-ROM.

POMPEO F., SANTORI, G. F., NICHIO, N. N. Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 183-188, 2011.

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

PROFETI, L.P.R.; DIAS, J.A.C.; ASSAF, E.M., ASSAF, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 525-533, 2009b.

PROFETI, L. P.R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Ethanol steam reforming for production of hydrogen on magnesium aluminate-supported cobalt catalysts promoted by noble metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 17-25, 2009.

PROFETI, L. P. R.; DIAS, J. A. C.; ASSAF, E. M., ASSAF, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 525-533, 2009.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.987-1000, 2010.

RANJBAR, A.; REZAEI, M. Preparation of nickel catalysts supported on $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ for methane reforming with carbon dioxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 6356-6362, 2012.

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

RAO, G. R.; SAHU, H. R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions synthesized by combustion method. **Proceedings – Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences**, v. 113, p. 651-658, 2001.

RECHE, Tiago Vicente. **Preparação e caracterização da catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol**. 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

REDDY, B. M.; KHAN, A.; AOUIE, P. L. M.; LORIDANT, S.; VOLTA, J. C. Structural characterization of nanosized CeO_2 - SiO_2 , CeO_2 - TiO_2 , and CeO_2 - ZrO_2 catalysts by XRD, raman, and HREM techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 3355-3363, 2005.

REDDY, B. M.; LAKSHMANAN, P.; KHAN, A. Investigation of surface structures of dispersed V_2O_5 on CeO_2 - SiO_2 , CeO_2 - TiO_2 , and CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides by XRD, raman, and XPS techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 16855-16863, 2004.

RESINI, C.; MONTANARI, T.; BARATTINI, L.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; PRESTO, S.; RIANI, P.; MARAZZA, R.; SISANI, M.; MARMOTTINI, F.; COSTANTINO, U. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 83–93, 2009.

RIBEIRO, E. S.; GUSHIKEM, Y.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. . **Princípios Básicos de XAS e XPS**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/02/24/principios-basicos-de-xas-e-xps/>>. Acesso em: 31 mar. 2012.

RICOTE, S.; JACOBS, G.; MILLING, M.; JI, Y.; PATTERSON, P. M.; DAVIS, B. H. Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, p. 35–47, 2006.

RIVAS, B.; LÓPEZ-FONSECA, R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; GONZÁLEZ-VELASCO J. R. Mecanismo de la combustión catalítica de 1,2-dicloroetano sobre óxidos mixtos de ceria/circonia In: SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 20., 2006, Gramado. **Livro de resumos...** Rio Grande do Sul: Sociedade Brasileira de Catálise, 2006. p. 205.

ROH, H.S., EUM, I.H., JEONG, D.W. Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts under severe conditions. **Renewable Energy**, v. 42, p. 212-216, 2012.

RUI-FANG, W.; YIN, Z.; YONG-ZHAO, W.; CHUN-GUANG, G.; YONG-XIANG, Z. Effect of ZrO₂ promoter on the catalytic activity for CO methanation and adsorption performance of the Ni/SiO₂ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 37, n. 5, p. 578-582, 2009.

RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. Characterization of alumina supported nickel-ruthenium systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 126, p. 257-271, 1995.

SAFARIAMIN, M.; TIDAHY, L.H.; ABI-AAD, E.; SIFFERT, S.; ABOUKAIS, A. Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 748 – 753, 2009.

SANCHEZ-SANCHEZ, M.C.; YERGA, R. M. N.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X. E.; FIERRO, J. L. G.. Mechanistic aspects of ethanol steam reforming reaction for hydrogen production on Pt, Ni and PtNi catalysts supported on γ -Al₂O₃. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 3873-3882, 2010.

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, p. 2028 – 2036, 2012.

SCOPUS Base de referências bibliográficas. Disponível em:
<<http://www.scopus.com/home.url>>. Acesso em: 31 mar. 2012.

SEMELSBERGER, T. A.; BORUP, R. L. Thermodynamic equilibrium calculations of hydrogen production from the combined processes of dimethyl ether steam reforming and partial oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 155, p.340–352, 2006.

SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B**, v.25, p. 925–946, 1969.

SHAN, W.; LUO, M.; YING, P.; SHEN, W.; LI, C. Reduction property and catalytic activity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts for CH_4 oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 1-9, 2003.

SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, TIMOTHY A. **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Ignez Caracelli. 50. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5851-5858, 2008.

SMITH, C. **Biodiesel revolution gathering momentum**. Disponível em: <http://www.straight.com/print/3568>. Acesso em 27 mar. de 2012.

SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; KUNKES, E. L.; DUMESIC, J. A. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas/PE. **Anais...** Brasil: Sociedade Brasileira de Catálise, 2007. CD-ROM.

SOLSONA, B.; CONCEPCIÓN, P.; HERNÁNDEZ, S.; DEMICOL, B.; NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO_2 mixed oxides catalysts. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 51-58, 2012.

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

SONG, D.; LI, J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, p. 206–212, 2006.

SPRAGUE ELECTRIC CO. Preparing dielectric ceramic materials using Ti, Nb or Zr resin intermediates. US n. 3330697, 26 ago. 1963.

SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; POTDAR, H.S.; RATNASAMY, P. Structural studies on $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 323-334, 2003.

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

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.; INOUE, M. Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO₂–ZrO₂ Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO₂–ZrO₂ Catalysts for Partial Oxidation of Methane. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 14-24, 2001.

TAKENAKA, S.; KATO, E.; TOMIKUBO, Y.; OTSUKA, K. Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO₂ over supported Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 176-185, 2009.

THYSSEN, Vivian Vasquez. **Catalisadores de Ni suportado em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol**. 2012. 121f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

VIGNATTI, C. I.; AVILA, M. S.; APESTEGUÍA, C. R.; GARETTO, T. F. Study of the water-gas shift reaction over Pt supported on CeO₂–ZrO₂ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 297-303, 2011.

VIEIRA, Fagner Ticiano Gomes. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO₂: Cr**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2007.

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

XU, D.; LI, W.; DUAN, H.; GE, Q.; XU, H. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. **Catalysis Letters**, v. 102, n. 3–4, p. 229-235, 2005.

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

YOUN, M. H.; SEO, J. G.; CHO, K. M.; PARK, S.; PARK, D. R.; JUNG, J. C.; SONG, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: Effect of Ce/Zr molar ratio. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5052-5059, 2008.

WANG, J. B.; TAI, Y. L.; DOW, H. P.; HUANG, T. J. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 69-79, 2001.

WANG, X.; LI, M.; WANG, M.; WANG, H.; LI, S.; MA, X. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. **Fuel**, v. 88, p. 2148-2153, 2009.

WEN, W.; CALDERON, J. E.; BRITO, J. L.; MARINKOVIC, N.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. In situ time-resolved characterization of Ni-MoO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 2121-2128, 2008.

WESTRICH, T. A.; CHEN, X.; SCHWANK, J. W. Isooctane decomposition and carbon deposition over ceria-zirconia supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, p. 83-93, 2010.

WU, R. F.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Z.; GAO, C. G.; ZHAO, Y. X.; Effect of ZrO₂ promoter on the catalytic activity for CO methanation and adsorption performance of the Ni/SiO₂ catalyst. **Journal of Chemistry and Technology**, v. 37, p. 578-582, 2009.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOL, S.; DOOLIN, P. K. Characterization of catalytically active sulfated zirconia. **Catalysis Today**, v. 53, p. 419-432, 1999.

ZEC, S.; BOSKOVIC, S.; KALUPEROVIC, B.; BOGDANOV, Z.; POPOVIC, N. Chemical reduction of nanocrystalline CeO₂. **Ceramics International**, v. 35, p. 195-198, 2009.

ZHANG, J.; WU, Z.; LIU, T.; HU, T.; WU, Z.; JU, X. XANES study on the valence transitions in cerium oxide nanoparticles. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 531-532, 2001.

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

ZHANG, B. ; TANG, X. ; LI, Y. ; XU, SHEN, W. ; Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2367-2373, 2007.

ZHOU, G. ; BARRIO, L. ; AGNOLI, S. ; SENANAYAKE, S.D. ; EVANS, J. ; KUBACKA, A. ; ESTRELLA, M. ; HANSON, J.C. ; MARTINEZ-ARIAS, A. ; FERNANDEZ-GARCIA, M. ; RODRIGUEZ, J.A. High activity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-y}$ for H_2 production through ethanol steam reforming: tuning catalytic performance through metal–oxide interactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 1-6, 2010.

ZINKEVICH M.; DJUROVIC, D.; ALDINGER, F. Thermodynamic modeling of the cerium–oxygen system. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 11–12, p. 989-1001, 2006.

ZIMICZ, M. G.; LARRONDO, S. A.; PRADO, R. J.; LAMAS, D.G. Time-resolved in situ XANES study of the redox properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ mixed oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, disponível *on line* em 01 de março de 2012.

ANEXO A – Padrões do JCPDS para identificação das estruturas cristalinas

ANEXO B: Cálculo do consumo de H₂ e redutibilidade nas análises de RTP

Para determinação do consumo de H₂ nas curvas de RTP, utilizou-se dois padrões de CuO, um para os cálculos de consumo de H₂ e redutibilidade correspondentes aos suportes (Figura 81) e outro para os cálculos correspondentes aos catalisadores (Figura 82). Através da Reação 44 verifica-se que 1 mol de H₂ é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰.

Figura 81: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises de redução a temperatura programada dos suportes.

Figura 82: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises de redução a temperatura programada dos catalisadores.

(Reação 39)

A área sob a curva de redução de CuO na Figura 78, para a massa de 13 mg de CuO foi de 11213, indicando a presença de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de CuO e, conseqüentemente, o consumo de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de H_2 . Já a área correspondente a curva de redução de CuO na Figura 79, para massa de 11mg de CuO foi de 4717, indicando a presença de $1,38 \times 10^{-4}$ mol de CuO e, conseqüentemente, o consumo de $1,38 \times 10^{-4}$ mol de H_2 .

Com esses dados e através da área total calculada para cada catalisador de níquel, calculou-se a quantidade de H_2 consumido na redução dos catalisadores, através da relação:

$$N_{H_2} = \frac{A_e \times n}{A_c} \quad (\text{Equação 8})$$

Na qual:

N_{H_2} = quantidade de H_2 em mols consumida para redução

A_e = área total obtida

n = número de mols de H_2 consumido na redução de CuO

A_c = área total obtida na redução do padrão CuO

Após determinação do número de real de H_2 consumido na análise de RTP, quantificou-se o número teórico de mols de H_2 necessário para a redução dos óxidos, pois através dessa análise foi possível constatar se o óxido analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do óxido de cério (Reação 19) e óxido de níquel (Reação 40).

Portanto para redução de 1mol de Ce^{4+} a Ce^{3+} é necessário 0,5 mol de H_2 . Já para a redução de 1 mol de NiO a Ni^0 é necessário 1 mol de H_2 . Desta maneira, o consumo teórico de hidrogênio para ambos os óxidos pode ser descrito pela Equação 9:

$$N_T = n_{\text{óxido}} \times n_{H_2 \text{ reação}} \quad (\text{Equação 9})$$

Na qual:

N_T = número de mols teórico consumido na redução

$n_{\text{óxido}}$ = massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mols

$n_{H_2 \text{ reação}}$ = número de mols de H_2 estequiométricos na reação

ANEXO C: Dados obtidos por Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)

Espectros de EDX dos catalisadores estudados

Porcentagens obtidas para os elementos presentes nos catalisadores

5%NiZ			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	31,3	29,7	29,9
Ni	4,2	4,5	4,5
Zr	64,5	65,8	65,5
5%NiC25Z			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	23,5	25,6	24,6
Ni	6,2	5,9	6,0
Zr	45,3	44,2	40,2
Ce	25,1	24,4	29,3
5%NiC50Z_{imp}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,7	19,2	18,5
Ni	5,9	5,3	5,9
Zr	20,6	20,9	19,9
Ce	54,8	54,6	55,7
5%NiC75Z			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,3	18,8	18,5
Ni	4,4	5,0	4,9
Zr	7,4	8,0	8,0
Ce	69,9	68,2	68,5
5%NiC			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	17,4	16,5	20,9
Ni	4,9	5,4	4,9
Ce	77,7	78,1	74,2
10%NiC75Z_{imp}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	19,4	19,1	19,6
Ni	10,8	10,5	10,4
Zr	18,1	18,2	16,7
Ce	51,6	52,2	53,3
15%NiC75Z_{imp}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,8	20,1	20,7
Ni	16,3	16,1	15,5
Zr	18,5	17,5	17,6
Ce	46,5	46,3	46,3
5%NiC75Z_{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	21,0	26,7	28,1
Ni	5,8	4,5	4,5
Zr	17,2	18,2	18,3
Ce	55,9	50,6	49,1

10%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	19,2	23,7	24,9
Ni	10,3	8,8	9,7
Zr	16,6	17,7	18,7
Ce	54,0	50,5	48,3
15%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,9	19,2	20,1
Ni	15,1	14,3	14,7
Zr	13,9	14,9	14,4
Ce	52,1	51,4	50,3
Ru10%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	20,2	20,8	20,9
Ni	10,6	11,6	9,5
Zr	16,2	14,7	16,9
Ru	1,1	0,9	1,1
Ce	51,8	51,9	51,4
Rh10%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,9	18,5	19,2
Ni	9,8	10,7	10,8
Zr	15,5	15,9	16,2
Rh	0,9	0,9	0,8
Ce	54,8	53,9	53,0
Rh10%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,9	18,5	19,2
Ni	9,8	10,7	10,8
Zr	15,5	15,9	16,2
Rh	0,9	0,9	0,8
Ce	54,8	53,9	53,0
Pt10%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	18,9	19,9	19,8
Ni	9,1	9,5	8,3
Zr	16,7	16,5	18,3
Ce	55,3	54,0	53,7
Au10%NiC75Z _{pol}			
Elemento	Medida 1	Medida 2	Medida 3
O	20,3	20,4	19,9
Ni	9,6	10,7	9,1
Zr	18,9	15,8	16,1
Ce	51,2	53,1	54,8

ANEXO D: Principais bandas identificadas através das análises de DRIFTS – CO e de DRIFTS/MS para a reação de Reforma a Vapor de Etanol

Espécies intermediárias	Localização no espectro (número de onda - cm⁻¹)	Referência
CO	2170 e 2120	Gonzalez-Delacruz <i>et al.</i> , 2011
CO ₂	2360; 2342; 2329; 2321	Vignatti <i>et al.</i> , 2010
Ce ³⁺ (CO) ₂ assimétrica	2170	Cheng <i>et al.</i> , 2009
Ce ³⁺ (CO) ₂ simétrica	2110	Cheng <i>et al.</i> , 2009
v(CO ₃)	1540	Mondelli <i>et al.</i> , 2006
1560 e 1575	Fernández-García <i>et al.</i> , 2001
v(HCO ₃)	1470 e 1645	Mondelli <i>et al.</i> , 2006
δ(OH)	1250	Mondelli <i>et al.</i> , 2006
Ni ⁰ (CO) ₄	2056	Mihaylov; Hadjiivanov; Knozinger (2001)
Ni ⁰ (CO) _x	2084	Gonzalez-Delacruz <i>et al.</i> , 2011
Rh ⁺ -(CO) ₂ simétrico	2090	Gutierrez <i>et al.</i> , 2011
Rh ⁺ -(CO) ₂ assimétrico	2020	Gutierrez <i>et al.</i> , 2011
Rh ⁰ -CO	2068	Gutierrez <i>et al.</i> , 2011
(Rh) ₂ -CO	1865	Gutierrez <i>et al.</i> , 2011
Pt ⁰ -CO	2081	Zhang; He e Tanaka, 2006
Au ⁰ -CO	2089	YUN JIN <i>et al.</i> , 2011
Ru ⁰ -CO	2050±40	Mazzieri <i>et al.</i> , 2003
Ru ⁿ⁺ (CO) _x	2156-2133	González-Carballo <i>et al.</i> , 2012
C ₂ H ₅ OH adsorvido	1256, 1340 e 1434	Chiodo <i>et al.</i> , 2010
ρ(CH ₃) em acetaldeído	960	Chiodo <i>et al.</i> , 2010
Acetato	1560	Chiodo <i>et al.</i> , 2010
v(CO) de espécies acetil	1625	Lima <i>et al.</i> , 2009
C-H de grupamento etila	1390	Lima <i>et al.</i> , 2009
v(CCO) de espécies etóxi	860	IDRISS <i>et al.</i> , 1995
Espécies etóxi adsorvidas em Ce	1054, 2899 e 2961	Semelsberger; Borup, 2006
CH ₂ em espécies etóxi	2899	Akiyama; Oki; Nagai, 2012
O-C-O em grupos acetato	1421 e 1545	Sanchez-Sanchez <i>et al.</i> , 2010
C-H em grupos metil de acetato	2959	Sanchez-Sanchez <i>et al.</i> , 2010
v(OCO)	1310	Resini <i>et al.</i> , 2009
Espécies formiato	1345 e 1575	Sanchez-Sanchez <i>et al.</i> , 2010
v _s (CH ₃)	2896	Gazsi <i>et al.</i> , 2011
v _{as} (CH ₂)	2904	Gazsi <i>et al.</i> , 2011
v _{as} (CH ₃)	2976	Gazsi <i>et al.</i> , 2011
v _s (OCO) formação de acetato	1443	Lima <i>et al.</i> , 2009
v _{as} (OCO) formação de acetato	1565	Lima <i>et al.</i> , 2009