INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo do efeito do suporte em catalisadores de Cobalto e Níquel para
obtenção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**

Sirlane Gomes da Silva

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear –
Materiais.

Orientador:
Dr. Vanderlei Sérgio Bergamaschi

**SÃO PAULO
2013**

À minha mãe, irmãos, sobrinhos e cunhas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me possibilita acordar todos os dias e sentir a alegria de poder trabalhar.

A minha mãe guerreira que sempre lutou, me deu forças para alcançar meus objetivos e conseguir minha formação.

Aos meus irmãos Kellen e Huslander que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos me ajudando perante todas as dificuldades e comemorando diante das conquistas.

Aos meus cunhas Hugo e Viviane que sempre estando a Quilômetros se mantiveram presentes principalmente nos momentos mais importantes.

Aos meus sobrinhos Júlia, Isac e Luísa que mantiveram minha alegria e vontade de ser cada vez melhor.

Aos meus familiares: pai, avós, tios e primos que sempre cada um da sua forma me impulsionaram para o que almejo.

Ao meu grande amigo irmão Rodrigo que sempre foi, é e será o meu escudo, conselheiro e orgulho tanto nos aspectos profissionais quanto nos pessoais.

As minhas companheiras de casa Gracielle e Shayenne que mesmo diante dos obstáculos frequentes estiveram comigo e me ajudaram a superá-los.

Aos novos companheiros de trabalho principalmente a Sandra Colombo que foi minha mãe, irmã, amiga e esteve em todos os momentos.

Aos meus amigos, amigos da UFU e IPEN e principalmente a Josiane, Roberta e Thiago que entre um café e outro e discussões de resultados mantiveram as brincadeiras para tornar o dia a dia mais tranquilo.

A 'pequena' grande pessoa que está sempre ao meu lado e que me torna cada vez mais forte para vencer obstáculos.

Ao IPEN/SP e INT/RJ por possibilitar a execução do trabalho.

Ao Dr. Vanderlei Sérgio Bergamaschi por me orientar.

Ao Dr. Almir de Oliveira Neto por sempre me aconselhar e ajudar nos momentos em que precisei.

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha, Dr. Mauro Celso Ribeiro e Thays Castro que ajudaram na principal parte deste trabalho.

A Dra. Fátima Carvalho e ao Dr. Marcelo Linardi que sempre ajudaram em tudo que era necessário para contribuição desta pesquisa.

A toda equipe de profissionais do administrativo do IPEN da pós-graduação e CCCH, sobretudo a Magali, Eliana, Bruna, Fernanda, Jéssica e Romério.

A Capes e Finep pelo apoio financeiro.

"Todo o futuro da nossa espécie, todo o governo das sociedades, toda a prosperidade moral e material das nações dependem da ciência, como a vida do homem depende do ar. Ora, a ciência é toda observação, toda exatidão, toda verificação experimental. Perceber os fenômenos, discernir as relações, comparar as analogias e as dessemelhanças, classificar as realidades, e induzir as leis, eis a ciência; eis, portanto, o alvo que a educação deve ter em mira. Espertar na inteligência nascente as faculdades cujo concurso se requer nesses processos de descobrir e assimilar a verdade."

Rui Barbosa.

ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM CATALISADORES DE COBALTO E NÍQUEL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Sirlane Gomes da Silva

RESUMO

Uma variedade de suportes de óxidos metálicos em catalisadores foram sintetizados visando sua utilização na reforma a vapor do etanol para produção de uma mistura rica em hidrogênio para ser empregado nas células a combustível. Os catalisadores foram preparados pelos métodos da coprecipitação e geleificação interna, utilizando cobalto e níquel como metais ativos suportados em óxidos de alumínio, zircônio, lantânio e cério. Após preparados e calcinados a uma temperatura de 550°C os sólidos foram caracterizados por diversas técnicas de análises tais como, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (método B.E.T.), temperatura de redução programada em H₂ (TRP-H₂) e análise termogravimétrica. Os testes catalíticos foram realizados em um reator monolítico de quartzo onde foram variadas as condições termodinâmicas da reforma a vapor do etanol nas temperaturas de operação entre 500°C e 800°C. O gás de síntese obtido na reforma a vapor do etanol foi analisado on-line por um cromatógrafo a gás. O catalisador cobalto/níquel suportado em uma mistura de céria e lantânia (Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃) apresentou bom desempenho catalítico com seletividade em hidrogênio, alcançando uma concentração superior a 65%, quando comparado aos outros sistemas catalíticos como: Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂; Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂ZrO₂; Co_{10%} / Ni_{5%} - ZrO₂; Co_{10%} / Ni_{5%} - La₂O₃; Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃/K_{2%}; Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃ / Na_{2%}; Ni_{10%} / Co_{5%} - CeO₂La₂O₃; Co-Al₂O₃ e Co-Al₂O₃CeO₂.

EFFECT STUDY OF THE SUPPORT IN NICKEL AND COBALT CATALYSTS TO OBTAINING HYDROGEN FROM ETHANOL STEAM REFORMING

Sirlane Gomes da Silva

ABSTRACT

A range of oxide-supported metal catalysts have been investigated for the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen and subsequent application in fuel cells. The catalysts were synthesized by the co-precipitation and internal gelification methods using cobalt and nickel as active metals supported on aluminum, zirconium, lanthanum and cerium oxides. After prepared and calcined at 550 °C the solids were fully characterized by different techniques such as X-rays diffraction (DRX), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy, nitrogen adsorption (B.E.T), temperature-programmed reduction in H₂ (TPR-H₂) and thermogravimetric analysis. The catalytic tests were performed in a monolithic quartz reactor and submitted to different thermodynamic conditions of steam reforming of ethanol at temperatures varying from 500 °C to 800 °C. The product gas streams from the reactor were analyzed by an on-line gas chromatograph. The cobalt/nickel catalyst supported on a ceria-lanthania mixture (Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃) showed good catalytic performance in hydrogen selectivity reaching a concentration greater than 65%, when compared to other catalytic systems such as: Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂; Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂ZrO₂; Co_{10%} / Ni_{5%} - ZrO₂; Co_{10%} / Ni_{5%} - La₂O₃; Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃/K_{2%}; Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃ / Na_{2%}; Ni_{10%} / Co_{5%} - CeO₂La₂O₃; Co-Al₂O₃ e Co-Al₂O₃CeO₂.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	19
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1- Geração de energia elétrica.....	20
3.2- Células a combustível	21
3.3- Produção de Hidrogênio	23
3.4- Reforma a Vapor	24
3.5- Métodos de Preparação.....	27
3.5.1- Método de coprecipitação.....	27
3.5.2- Método sol-gel de geleificação interna.....	27
3.6- Cobalto e níquel utilizados como metal ativo de catalisadores na reforma a vapor do etanol.....	28
3.7- Suportes avaliados na reforma a vapor.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1- Materiais.....	34
4.2- Metodologia experimental.....	35
4.2.1- Preparação dos catalisadores.....	35
4.3 - Técnicas de Caracterização.....	39
4.3.1 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	39
4.3.2 - Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	39
4.3.3 - Adsorção de nitrogênio (B.E.T.).....	40

4.3.4 - Difração de raios X (DRX)	40
4.3.5 - Análise termogravimétrica (ATG)	40
4.3.6 – Redução à temperatura programada (TPR).....	41
4.4 - Testes Catalíticos.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1 - Caracterização dos catalisadores.....	44
5.1.1 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	44
5.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.1.3 - Área superficial (BET).....	50
5.1.4- Difração de raio-X (DRX).....	51
5.1.5- Redução à temperatura programada (TPR).....	56
5.2 - Atividade Catalítica.....	60
5.2.1 - Catalisadores preparados pelo método de geleificação interna.....	61
5.2.2 - Catalisadores Preparados pelo Método da Coprecipitação.....	63
5.3 - Determinação de Carbono.....	74
6. CONCLUSÕES	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTAS DE TABELAS

Tabela		Página
1	Composição dos diferentes catalisadores preparados pelo método de co-precipitação.....	39
2	Comprovação da quantidade dos elementos nas amostras (% em massa) por EDS.....	44
3	Valores de área específica dos catalisadores.....	50
4	Teores de Carbono depositados sobre os diferentes catalisadores.....	75

LISTAS DE FIGURAS

Figura		Página
1	Matriz energética mundial e do Brasil.....	21
2	Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio..	22
3	Coluna de geleificação interna com óleo de silicone.....	35
4	Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método sol-gel.....	36
5	Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método co-precipitação.....	37
6	Método de co-precipitação utilizado para preparação dos catalisadores.....	38
7	Estação de análises de reforma instalada no INT.....	42
8	Reator de quartzo em forma de U.....	42
9	Gráfico quantificação dos elementos por EDS catalisador do catalisador CoNi/CeO ₂ La ₂ O ₃	45
10	Gráfico quantificação dos elementos por EDS catalisador do catalisador CoNi/CeO ₂ ZrO ₂	45
11	a)Imagem de MEV do catalisador Co/Al ₂ O ₃ CeO; b) Imagem de MEV do catalisador Co/Al ₂ O ₃	47
12	Imagens de MEV do catalisador CoNi/CeO ₂	48
13	Imagens de MEV do catalisador CoNi/ZrO ₂	48
14	Imagens de MEV do catalisador CoNi/La ₂ O ₃	48
15	Imagens de MEV do catalisador CoNi/ZrO ₂ CeO ₂	49

16	Imagens de MEV do catalisador $\text{CoNi/CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$	49
17	Imagens de MEV do catalisador $\text{NiCo/CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$	49
18	Imagens de MEV do catalisador $\text{CoNi/CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{K}$	50
19	Imagens de MEV $\text{CoNi/CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{Na}$	50
20	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-ZrO}_2$ calcinado a 550°C	52
21	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-La}_2\text{O}_3$ calcinado a 550°C	52
22	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2$ calcinado a 550°C	53
23	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{ZrO}_2$ calcinado a 550°C	54
24	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a 550°C	54
25	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{K}_{2\%}$ calcinado a 550°C	55
26	Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{Na}_{2\%}$ calcinado a 550°C	55
27	Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-ZrO}_2$	56
28	Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-La}_2\text{O}_3$	57
29	Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2$	58
30	Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{ZrO}_2$	59
31	Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$	60

32	Conversão de etanol (Xethanol) e distribuições dos produtos de reação em função do tempo obtidos durante a reforma a vapor de etanol com Microesferas Co/Al ₂ O ₃ ; T= 500°C, H ₂ O/EtOH=3:1	61
33	Seletividade para os produtos de reação (H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , acetaldeído, eteno, acetona e etano). Microesferas Co/Al ₂ O ₃ CeO ₂ ; T= 500°C, H ₂ O/EtOH=3:1	63
34	Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador CoNi/ZrO ₂ ; T= 500°C, H ₂ O/EtOH=3:1	64
35	Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador CoNi/La ₂ O ₃ ; T= 500°C, H ₂ O/EtOH=3:1	65
36	Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador CoNi/CeO ₂ ; T= 500°C, H ₂ O/EtOH=3:1	66

- 37** Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador $CoNi/CeO_2ZrO_2$; $T = 500^\circ C$, $H_2O/EtOH=3:1$ **67**
- 38** Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $CoNi/CeO_2La_2O_3$; $T = 500^\circ C$, $H_2O/EtOH=3:1$ **68**
- 39** Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $CoNi/CeO_2La_2O_3/Na$; $T = 500^\circ C$, $H_2O/EtOH=3:1$ **70**
- 40** Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $CoNi/CeO_2La_2O_3/K$; $T = 500^\circ C$, $H_2O/EtOH=3:1$ **70**

- 41** Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $NiCo/CeO_2La_2O_3$; $T= 500^\circ C$, $H_2O/EtOH=3:1$ **71**
- 42** Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $CoNi/CeO_2La_2O_3$; $T= 800^\circ C$, $H_2O/EtOH=3:1$ **72**

1- INTRODUÇÃO

A atual matriz energética mundial está sustentada em combustíveis fósseis, além de serem não renováveis, são poluidores e causadores de emissões dos gases do efeito estufa que aumentam o aquecimento global. Já a matriz energética brasileira é sustentada por energias renováveis. Energia esta obtida de fontes naturais, capazes de se regenerar, portanto potencialmente inesgotáveis, ao contrario dos recursos não renováveis.

Diante do cenário de grande aumento populacional e maior industrialização, a preocupação com o acréscimo na emissão de poluentes ao meio ambiente aumentou o interesse, nos últimos anos, no sentido do desenvolvimento de tecnologias limpas e eficazes para produção de energia.

O uso de energias sustentáveis tem sido crucial para o desenvolvimento da humanidade, conduzindo a melhoria de vida da sociedade e preservando o meio ambiente. No mundo industrializado o desenvolvimento de recursos energéticos tem se tornado essencial à agricultura, transportes, tecnologia da informação e telecomunicações que são hoje, pré-requisitos de uma sociedade desenvolvida. O aumento do consumo de energia desde a Revolução Industrial trouxe alguns problemas sérios como o aquecimento global, que apresenta riscos potencialmente graves para o mundo. (ALEXIADIS, 2007)

Neste contexto, o desenvolvimento de processos envolvendo fontes alternativas de energias renováveis, tem recebido atenção especial da comunidade científica. Desta forma, é necessário um conjunto de esforços em pesquisa e empenho na utilização de fontes renováveis.

Em todo o mundo, existe um grande comprometimento para a implementação de sistemas alternativos para transformar a energia da biomassa em energia elétrica sem emissão de poluentes, pois será possível gerar energia limpa no próprio local de consumo, diminuindo as perdas associadas ao transporte de energia e chegando até mesmo em áreas habitadas isoladas onde ainda não há sistemas elétricos.

A produção de uma tecnologia limpa e eficaz, como as células a combustível é um cenário de grande viabilidade e atratividade. Estas células são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica diretamente, produzindo-a com baixo impacto ambiental. A diferença principal em relação às pilhas e baterias é que nas células a combustível os reagentes não estão contidos no interior do sistema, mas sim armazenados externamente, ou seja, podem ser alimentadas continuamente, enquanto que as pilhas e baterias são descarregadas com o tempo de uso.

O uso de células a combustível, alimentadas com hidrogênio obtido a partir de fontes que utilizam métodos ambientalmente corretos e economicamente viáveis, é considerada uma tecnologia com alta eficiência energética, desta forma terá uma importância fundamental no cenário da economia mundial.

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente da reforma do gás natural (metano) sendo que a utilização desta tecnologia carrega os problemas relacionados à emissão de poluentes e caráter não renovável. O uso de biomassa e seus derivados, como o etanol, é uma alternativa interessante na obtenção do H₂ “limpo” baseando-se no fato de que, além de ser renovável, a quantidade de CO₂ emitida para a atmosfera é bastante reduzida em virtude da absorção deste durante o próprio crescimento da biomassa na fotossíntese. Sem dúvida, avaliando a infraestrutura tecnológica e logística nacional de produção e distribuição associada ao benefício ambiental por ele proporcionado, o etanol emerge como a principal fonte a ser empregada em tecnologias para produção de hidrogênio no país.

Vários trabalhos têm sido descritos sobre o uso desse gás como vetor de energia para as células a combustível. A escolha do método de produção de hidrogênio, a partir de um combustível, depende da disponibilidade dos recursos, da quantidade e da pureza do hidrogênio exigida. (LIMA et al. , 2009; MATTOS et al. , 2012; LINARDI 2010).

Existem três métodos para produção termoquímica do gás hidrogênio: oxidação parcial, reforma auto-térmica e reforma a vapor, sendo que os dois primeiros apresentam baixa eficiência, ou seja, baixo teor de produção de hidrogênio. Já a reforma a vapor possui maior eficiência e não é

necessária a introdução de um diluente para continuar a reação (BERGAMASHI, 2005).

O uso de catalisadores na reação de reforma do etanol resulta em menores temperaturas de operação e maior velocidade de reação, além de reduzir o consumo de energia usada no processo e maximizar o rendimento em hidrogênio. Durante a última década alguns estudos têm sido feitos para melhor a preparação desses materiais (com metais, óxidos metálicos e mais recentemente catalisadores bimetálicos) visando à compreensão sobre os caminhos de reação e as fases formadas pela superfície catalítica (MATTOS et al. , 2012).

Os catalisadores metálicos suportados em óxidos cerâmicos aumentam a conversão e a seletividade do hidrogênio na reação de reforma a vapor do etanol. Entretanto, existem vários desafios no desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes para a conversão em hidrogênio. Portanto é de suma importância produzir catalisadores que apresentem alta estabilidade e elevada atividade para essa reação.

2- OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram: o de sintetizar e caracterizar os catalisadores heterogêneos de cobalto e níquel suportados em óxidos de zircônio, alumínio, cério e lantânio a fim de avaliar o efeito destes diferentes suportes na reforma a vapor do etanol visando a produção de hidrogênio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Geração de energia elétrica

Neste início de século, estamos presenciando mudanças frequentes de hábitos, tecnologias, alimentação e trabalho, e o surgimento de novos paradigmas e instabilidades políticas, sociais e econômicas em quase todas as regiões do planeta. Não podemos negar o impacto que uma determinada região do planeta pode provocar em outra. É uma consequência do mundo globalizado e avançado.

Os países estão procurando melhorar a qualidade de vida e amenizar os problemas socioeconômicos dentro e fora de suas fronteiras. Estão todos procurando parcerias para suprir suas necessidades e minimizar fraquezas devido às necessidades globais, como a energia.

Na história moderna, os países que souberam utilizar suas fontes energéticas tornaram-se grandes potências. É o caso da Inglaterra, no século XVIII, cujo desenvolvimento foi baseado no carvão, dando impulso à primeira Revolução Industrial, e dos EUA do século XX que, com a descoberta do petróleo no final do século XIX, tornou-se a maior potência do planeta.

De acordo com LAMPREIA et al. (2011) acontece atualmente uma nova fase em termos de energia, como a que ocorreu com o carvão e o petróleo anteriormente. Uma nova economia de energia está surgindo, dependente da descoberta dos limites que a natureza impõe à utilização dos recursos fósseis, seja pela sua reserva ou pela poluição, estabelecendo a necessidade de se produzir energia mais limpa e eficiente.

Embora não tenha sido descoberta nenhuma nova fonte abundante de energia em qualquer região do planeta, como ocorreu no passado, estão surgindo diversas melhorias tecnológicas na utilização das fontes energéticas. As fontes de energia estão se diversificando, não estando concentradas em apenas combustíveis fósseis, de acordo com KUMAR et al. (2010).

FIGURA 1- Matriz energética mundial e do Brasil.

Fonte: Ministério das Minas e Energia (MME)

A FIG. 1 compara a matriz energética mundial com a do Brasil em 2010. Pode-se observar que o Brasil apresenta maior utilização dos recursos renováveis tais como, os derivados da cana e hidroelétricas em relação a matriz energética mundial, entretanto continua dependendo de recursos não renováveis como o petróleo e gás natural.

A nova era de energia busca além de uma forma renovável, produzir eletricidade, próximo ao local de consumo, ao contrário de grandes centrais de produção de energia, eliminando, as perdas que ocorrem na transmissão e, sobretudo o alto custo de construção e manutenção das linhas de transmissão.

As células a combustível seriam uma alternativa a utilização de combustíveis fósseis para obtenção de eletricidade, permitindo a minimização dos impactos ambientais mais também uma eficiência energética e possibilidade de geração de energia bem distribuída.

3.2 Células a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de combustíveis diretamente em energia elétrica

e térmica. Estas células apresentam algumas vantagens em relação a outras fontes de energia como, por exemplo, alta confiabilidade, alta eficiência, operação sem ruído e a baixa ou nenhuma emissão de poluentes (ANDÚJAR et al. , 2009).

Segundo LINARDI (2010) os sistemas de energia de célula a combustível possuem três tipos distintos de aplicações:

- Geração de energia estacionária
- Geração de energia para eletrotração (automóveis e ônibus)
- Geração de energia portátil (telefones e laptops).

Basicamente, a célula a combustível converte o combustível e o oxigênio em eletricidade, tendo como resíduo final a água. As estruturas de todas as células são semelhantes, de acordo com o esquema apresentado na FIG. 2.

FIGURA 2- Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.

Fonte: VILLULLAS H. M. et al. (2002).

As células a combustíveis em geral são conhecidas pelo tipo de eletrólito que utilizam e sua temperatura de operação. Os tipos de células de maior interesse são:

BAIXAS TEMPERATURAS

- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell): o tipo de eletrólito que usam é uma membrana e opera a aproximadamente a 80°C. São

promissoras, pois permite partidas rápidas, além das vantagens de alta eficiência com baixa emissão de poluentes.

- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell): o eletrólito é o ácido fosfórico concentrado e operam entre 160 e 200°C. Para temperaturas menores o ácido fosfórico torna-se péssimo condutor iônico e o envenenamento do catalisador (platina), torna-se mais severo.

ALTAS TEMPERATURAS

- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell): o eletrólito é um sólido condutor de íons e operam entre 800 e 1000°C. É um tipo de célula altamente promissora, poderá ser utilizada em grandes aplicações de alta potência industrial e estações centrais de geração de eletricidade em grande escala.
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell): o eletrólito é uma mistura de carbonato de sódio, de lítio e potássio, operam entre 600 e 800°C. Têm como vantagem, tolerância a CO e CO₂.
(LINARDI et al. , 2000).

O emprego do hidrogênio em células a combustível apresenta grande potencial para a geração de energia elétrica em fonte estacionárias de pequeno e médio porte e em aplicações veiculares (LIGURAS et al., 2003). Entretanto, o hidrogênio deve ser obtido a partir de fontes renováveis para que a geração de energia elétrica seja sustentável.

3.3 Produção de Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples e mais abundante no universo, possui uma grande quantidade de energia por unidade de massa. Está associado em inúmeras substâncias químicas, mas não se encontra livre na natureza, portanto torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias para obtenção desse gás (U S DEPARTMENT OF ENERGY, 2008).

O hidrogênio pode ser obtido a partir de outras fontes de combustíveis podendo ser considerado como vetor de energia. Ele tem sido crescentemente estudado e existe um razoável consenso sobre suas vantagens em sistemas de energia do futuro, por ser um combustível limpo, ser obtido de fontes renováveis e por possuir alta quantidade de energia por unidade de massa.

A opção brasileira pelo hidrogênio obtido principalmente do etanol deve-se a vários fatores, que tornam esta escolha interessante. O etanol é um combustível líquido, de fácil armazenamento e transporte, já havendo no Brasil toda a infraestrutura para a sua produção, armazenamento e distribuição em todo território nacional. Além disso, o etanol possui outras características muito importantes como ser pouco tóxico e ser um biocombustível, portanto renovável e é rico em hidrogênio (LINARDI, 2008). O etanol brasileiro é produzido a partir da cana-de-açúcar e é um dos mais produtivos do mundo, um hectare de cana produz de forma econômica e ecologicamente amigável cerca de 7500 litros de etanol (ANDREOLI, 2008).

Portanto a produção de hidrogênio a partir desse álcool possui certas vantagens em relação a outros combustíveis como metanol e metano, pois a infraestrutura e distribuição brasileira estão bem evoluídas.

As principais tecnologias para a produção de hidrogênio são: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma auto-térmica que é basicamente a resultante da combinação das duas primeiras (PISCINA et al., 2008). A escolha da tecnologia a ser empregada na geração de hidrogênio é fortemente vinculada à sua aplicação e às características de cada uma delas. Entretanto a reforma a vapor possui maior eficiência e não é necessária a introdução de oxigênio para continuar a reação (BERGAMASCHI, 2005).

3.3 Reforma a Vapor

O manuseio do gás hidrogênio armazenado em cilindros pode ser perigoso, devido à formação de uma mistura explosiva de hidrogênio e oxigênio do ar. O processo de reforma a vapor utilizando um combustível primário é um

caminho viável para resolver o problema de manuseio do hidrogênio. Desta forma a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do etanol pode viabilizar o uso deste combustível como vetor de energia, removendo as dificuldades de estocagem e distribuição.

As reações de reforma a vapor apresentam as seguintes vantagens em relação aos outros processos, (BROWN, 2001; MING et al., 2002).

- não requer oxidação do combustível,
- possui maior eficiência,
- tamanho reduzido do sistema como um todo,
- produz alta concentração de hidrogênio.

A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio na indústria. Ela utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono e envolve a reação do etanol com vapor em superfícies catalíticas. Sendo, portanto um processo endotérmico (SILVA et al. 2005).

Segundo HARYANTO et. al.(2005), existem reações que podem ser termodinamicamente possíveis paralelamente a reação principal da reforma a vapor (equação 1), dependendo do catalisador e das condições reacionais. As principais reações que ocorrem são apresentadas nas equações seguintes:

- Reforma a vapor do etanol

- Decomposição do etanol

- Hidrogenólise do etanol a CH_4 e H_2O

- Desidratação do etanol a etileno

- Desidrogenação do etanol a acetaldeído

- Decomposição do acetaldeído a CH_4 e CO

- Formação de acetona

- Reforma a vapor do CH_4

- Reforma seca do CH_4

- Deslocamento da água

- Metanação

O princípio de funcionamento da reforma a vapor do etanol pode ser descrito da seguinte forma: a reação catalítica ocorrida na fase gasosa é realizada através dos catalisadores os quais possuem uma estrutura porosa contendo metais ativos. Os reagentes e os produtos difundem através das estruturas dos catalisadores, enquanto o calor da reação é fornecido e removido por condução. (BERGAMASCHI, 2005).

A conversão do etanol e a seletividade do hidrogênio dependem do tipo de catalisador, do suporte, do método de preparação e das condições termodinâmicas tais como, temperatura e relação molar água/etanol. Dependendo do catalisador utilizado a reação de reforma a vapor do etanol pode levar a reações indesejadas, formando carbono o que pode desativar o catalisador.

3.5 Métodos de preparação

Vários métodos de síntese têm sido utilizados para a preparação dos catalisadores heterogêneos. Dentre os diferentes métodos utilizados pode-se destacar o método de coprecipitação e o método sol-gel de geleificação interna.

3.5.1 Método de coprecipitação

A coprecipitação é um método frequentemente usado para produzir nanocatalisadores na forma de óxidos. Nessa técnica, um ou mais precursores (sais dos metais) na forma de soluções aquosas são misturados e precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos. Em seguida, o precipitado é lavado, seco e calcinado.

Segundo LIU et. al. (2002) este método se baseia na preparação de soluções homogêneas contendo cátions desejados, na precipitação simultânea e estequiométrica desses íons formando um sólido insolúvel em solução.

3.5.2 Método sol-gel de geleificação interna

Segundo ROCHA (2005) o processo sol-gel é aquele que envolve primeiramente a preparação de um sol, em fase aquosa. Este sol é uma dispersão das partículas do composto contendo o sal, que em seguida são convertidas por geleificação interna ou externa em partículas do gel sólido, com tamanho e forma controlada. As partículas do gel assim obtidas são calcinadas em temperatura controlada, para a transformação em partículas densas ou porosas dos óxidos metálicos.

O processo de sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol*/ para um sistema *gel*. O termo *sol*/ é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto o termo *gel*/ pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas

(gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALAFAYA E KUBOTA, 2002)

3.6 Cobalto e níquel utilizados como metal ativo de catalisadores na reforma a vapor do etanol

Catalisadores de níquel têm sido muito estudados na reação de reforma a vapor do etanol devido à sua grande aplicação industrial na reforma de hidrocarbonetos. Apesar de se saber que o níquel promove a quebra da ligação C-C, ele apresenta como grande desvantagem uma severa desativação por deposição de coque, o que motiva a realização de estudos sobre a adição de promotores, como forma de minimizar esse problema (PISICINA et al., 2008).

JALOWIECKI – DUHAMEL et al. (2010) testaram catalisadores de níquel suportados em céria na reação de reforma a vapor do etanol mantendo a razão molar água/etanol 3:1. A influência de diferentes parâmetros foi analisada, como a temperatura da reação, tamanho das partículas de Ni e seletividade em H₂. Foi observado que ocorreu conversão de 100% do etanol em 400 ° C, entretanto a maior seletividade em hidrogênio foi encontrada em temperaturas menores. Diferentes técnicas físico-químicas, incluindo XPS, DRX, TPR foram utilizadas para caracterizar os catalisadores. As análises permitiram estimar o tamanho das nanopartículas de NiO em 2-3 nm e a existência de fortes interações na interface entre NiO e CeO₂.

Catalisadores de cobalto também são muito estudados na literatura. SANTOS et al. (2005) visaram estudar o efeito do teor de cobalto no suporte de Al₂O₃, os catalisadores continham 4, 10 e 20% em massa de Co e foram analisados na reforma a vapor do etanol a 400°C e na razão molar água/etanol 3:1. A conversão média de etanol em produtos foi de 47%, 74% e 99% nos catalisadores que continham 4, 10 e 20% de cobalto, respectivamente. Os autores observaram que no catalisador com 4% de metal ativo houve um menor recobrimento da superfície catalítica enquanto no material que continha 20% o recobrimento foi maior mais em contratempo não ocorreu à reação de desidratação do etanol nos sítios ácidos da alumina. Verificaram ainda que

neste sistema além da reação de reforma a vapor também ocorreu à reação de deslocamento gás-água, este comportamento foi evidenciado pela baixa composição de CO e aumento de produção de H_2O e CO_2 .

BATISTA et al (2003) estudaram a atividade e estabilidade de catalisadores a base de cobalto suportado em alumina, sílica e magnésia, preparados pelo método de impregnação. Os autores verificaram que em experimentos iniciais usando o catalisador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi observado a formação eteno em grandes quantidades. Este resultado foi atribuído como sendo a desidratação do etanol promovida pelos sítios ácidos da alumina. Os catalisadores Co/SiO_2 produziram quantidades de CO na faixa de 3 a 8%, enquanto que o catalisador de Co/MgO produziu uma quantidade superior, ou seja, da ordem de 14% em CO. Análises elementares de carbono foram realizadas nos catalisadores com o objetivo de avaliar a massa percentual de carbono com relação a massa total do catalisador após 9 horas de operação. O catalisador suportado em alumina apresentou maior quantidade de carbono depositado (24,6%) o que levou os pesquisadores a propor que os sítios ácidos da alumina podem promover a quebra das moléculas de etanol por meio da reação de desidratação conduzindo a formação de eteno que sofre decomposição a carbono e H_2 . O desempenho do catalisador na reforma a vapor do etanol foi afetado negativamente pela formação de coque ao longo da reação.

MOURA et al. (2012) mostrou o efeito das propriedades de partículas de ródio em catalisadores de cobalto comparando suportes de alumina e magnésia na reforma a vapor do etanol. Foi verificado que o ródio metálico possuía partículas com cerca de 2.4 e 2.6 nm em todos os suportes, mas a mistura dos óxidos de Mg e Al levou à distribuição de menores partículas, o que foi devido ao cobalto estar localizado no suporte afetando a sua acidez. O catalisador de ródio e cobalto suportado nessa mistura dos óxidos de Mg e Al foi a amostra mais promissora para a produção de hidrogênio na reforma, mostrando a maior seletividade em hidrogênio, baixa produção de eteno e alta área superficial ativa.

Segundo BUSCA et al. (2010) catalisadores de cobalto podem apresentar alta seletividade, estudos sugeriram que as ligas de Ni e Co

suportado ZnO ou em zircônia permitem o melhor comportamento catalítico entre os catalisadores de metais não nobres.

A produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol na presença de catalisadores suportados como Ni/MgO e Co/MgO foi estudada por FRENÍ et al (2003) para uso em células a combustível. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida, a partir de soluções etanóicas de nitrato de níquel e nitrato de cobalto. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo. A razão molar água etanol na alimentação foi de 8:4. De acordo com os resultados os pesquisadores concluíram que: o catalisador de Ni/MgO possui propriedades adequadas para ser proposto como um sistema catalítico eficiente para produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol. Catalisadores a base de níquel exibiram maior atividade e seletividade a hidrogênio quando comparado com o catalisador a base de cobalto, mas por outro lado os catalisadores a base níquel quando submetidos a altas temperaturas são afetados pela sinterização do metal.

CHEN et al. (2012) testaram catalisadores de Ni, Co e catalisadores bimetalícos Ni e Co suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida e caracterizados utilizando as técnicas de TPR, DRX e XPS. As reações de reforma foram realizadas em um micro-reator de leito fixo e fluxo contínuo, os gases de saída foram monitorados por um cromatógrafo a gás. Os catalisadores de Ni demonstraram maior atividade para a ruptura da ligação C-C em ambos os suportes, foi verificada também forte interação entre o suporte e os metais ativos de Ni e Co no composto bimetalílico afetando a atividade catalítica. No suporte de Al_2O_3 as atividades catalíticas encontradas foram nas seguintes proporções de metais ativos: 10% Ni > 6,7% Co / 3,3 %Ni > 3,3% Ni / 6,7% Co > 10 % Co; entretanto no suporte de ZrO_2 a tendência foi de 10% Ni > 6,7% Co / 3,3 %Ni > 10% Co > 3,3% Ni / 6,7% Co.

GARBARINO et al. (2013) demonstraram a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores compostos de nanopartículas de cobalto e níquel suportadas em alumina. A técnica de preparação utilizada foi de redução em solução aquosa. Os materiais a base de Co foram muito ativos na conversão de etanol e se mostraram mais eficientes do que o Ni, produzindo menor

quantidade de metano, o que pode ser explicado devido ao cobalto ter a capacidade de oxidar compostos intermediários. No entanto todos os materiais produziram espécies carbonadas, em particular na forma de nanotubos, que pode ser tomados como evidência da desativação dos sítios ativos em experimentos mais prolongados.

3.7- Suportes avaliados na reforma a vapor

O primeiro passo para obter um bom catalisador é a escolha de um suporte adequado, que apresente uma estrutura porosa e que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o material a ser utilizado. O emprego do suporte, além de promover uma maior dispersão da fase ativa, e controle das propriedades texturais, causa um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho catalítico, além disso, através da interação fase ativa/suporte o catalisador torna-se mais seletivo (RODELLA, 2001).

Vários suportes tem sido testados nas reformas de combustíveis, FATSIKOSTAS et al (2002) avaliaram o desempenho de catalisadores de níquel suportados em La_2O_3 , Al_2O_3 e MgO na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram conduzidos sob diferentes condições experimentais de temperatura e razão molar água/etanol. Os resultados obtidos com o catalisador suportado em Al_2O_3 foram inicialmente compatíveis com o catalisador de níquel suportado em La_2O_3 , contudo as seletividades aos produtos de interesse diminuíram com o tempo de reação devido a deposição de coque na superfície dos catalisadores. No caso do catalisador de níquel suportado em MgO , este mostrou-se estável nas condições experimentais estudadas, mas a seletividade a hidrogênio foi inferior aos outros sistemas catalíticos.

SUN et al. (2005) compararam a atividade catalítica do níquel na reação de reforma a vapor do etanol usando diferentes suportes (Y_2O_3 , La_2O_3 e Al_2O_3). Trabalhando à pressão atmosférica e a 300°C , obtiveram conversões de 93,1% e 99,5% utilizando Y_2O_3 , La_2O_3 , respectivamente, enquanto a seletividade a hidrogênio foi de 53,2% e 48,5%, respectivamente. O melhor

desempenho catalítico do Ni / La₂O₃ (alta atividade e estabilidade) foi atribuído à formação de oxicarbonato de lantânio, que poderia promover a remoção do coque, evitando a desativação. Já o catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou uma seletividade ao hidrogênio de 47,7% a 300° C.

A influencia da natureza do suporte de Al₂O₃, MgO e TiO₂ na reforma a vapor do etanol também foi avaliada por LIGURAS et al. (2003). Os autores prepararam catalisadores com 5% em massa de rutênio e os resultados mostraram a seguinte ordem de atividade: Al₂O₃ > MgO > TiO₂. O catalisador 5%Ru/Al₂O₃ exibiu alta seletividade para os produtos da reação de reforma com pequena formação de subprodutos. Suportes a base de alumina são sempre utilizados na reação de reforma a vapor do etanol porque eles permitem uma boa interação com diferentes tipos de suporte e promotores.

MACHOCKI et al.(2010) observaram que a Céria tem uma grande influência sobre os efeitos da reforma a vapor do etanol. Catalisadores de cobalto suportados em óxidos de zircônia e céria foram testados e apresentaram maior dispersão do metal ativo nos óxidos mistos desses dois suportes, apresentando ainda maiores seletividades em hidrogênio e maior conversão de etanol.

AKIYAMA et al. (2012) testaram diferentes suportes tais como ZrO₂, V₂O₅, CeO₂, MgO e Al₂O₃ em catalisadores de níquel na reação de reforma a vapor do etanol. As condições termodinâmicas testadas foram nas temperaturas de 573 - 773 K e a razão molar etanol/água 1:13. Os catalisadores suportados em ZrO₂ e V₂O₅ apresentaram maior atividade em relação aos outros suportes. Também foi adicionado os dopantes Li, K, Cs, Ce e La nos catalisadores suportados em ZrO₂, apresentando a maior estabilidade na presença de Ce, entretanto o sólido que continha Cs apresentou a menor formação de carbono na superfície ativa do catalisador.

A formação de carbono na reforma a vapor do etanol pode prejudicar o desempenho do catalisador, podendo desativa-lo ao longo do tempo da reação causando uma menor atividade catalítica porque ocorre a obstrução dos poros e perda de atividade (SATTERFIELD, 1993 ; BOROWIECKI T. et al. , 1999), portanto é necessário um cuidado especial na escolha do metal ativo e

do suporte para que não ocorra a formação de 'coque' e desativação do catalisador.

Uma estratégia de melhorar o desempenho dos catalisadores é a escolha do suporte e de seu metal ativo. Neste sentido este trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores que maximizem a seletividade em hidrogênio e iniba a formação de carbono, propondo a preparação de catalisadores de Co e catalisadores binários Ni/Co suportados em óxidos cerâmicos de zircônio, cério, alumínio e lantânio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes de grau analítico utilizados na obtenção, caracterização dos catalisadores e nas reações catalíticas foram os seguintes:

- Uréia
- Hexametenotetramina (HMTA)
- Hidróxido de amônio
- Tetracloroeto de carbono
- Nitratos de cobalto, níquel, alumínio, cério, lantânio, potássio e sódio.
- Etanol
- Água destilada

A escolha do sal precursor é importante para ser usado em catálise, no sentido de se evitar compostos que bloqueiem os sítios ativos do catalisador. Desta forma os sais metálicos precursores dos suportes de zircônio, alumínio, e dos catalisadores de cobalto que serão usados neste trabalho estão na forma de nitrato. Os precursores na forma de nitrato possuem maior solubilidade e menor temperatura de decomposição térmica comparado com compostos contendo cloretos, além disso, os sais de cloretos funcionam como inibidores e podem produzir uma diminuição na atividade catalítica (DAVID e JOHNSON, 1985).

Os equipamentos usados na etapa de preparação dos catalisadores foram:

- Unidade da coluna de geleificação
- Unidade de precipitação

Os equipamentos usados na reforma a vapor do etanol foram:

- Unidade de bancada para análises de reforma a vapor.

4.2- Metodologia experimental

4.2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por dois métodos diferentes: i) Método sol-gel e ii) Método de coprecipitação.

i) Método sol-gel

O método para a preparação dos catalisadores na forma de micro-esferas foi o método sol-gel de geleificação interna. Este método baseia-se na geleificação interna de pequenas gotículas, no interior das quais se gera amônia por hidrólise de substâncias como hexametilenotetramina (HTMA) e uréia.

Inicialmente foi feita a dissolução dos sais para o preparo dos suportes catalíticos (Alumina e Céria) pela dissolução em água a partir de um íon precursor na forma de nitrato. Os sais de cobalto foram dissolvidos em água e a solução obtida foi adicionada na solução contendo os suportes catalíticos. Esta solução foi submetida à agitação mecânica constante e em seguida foi adicionada a solução de uréia e HMTA, até atingir o pH de aproximadamente 3. Após essa agitação por uma hora, injetou-se a solução em óleo de silicone aquecido (90°C) na coluna de geleificação, apresentada na FIG. 3. As gotículas esféricas produzidas foram imediatamente geleificadas no óleo.

FIGURA 3- Coluna de geleificação interna com óleo de silicone.

O diagrama de blocos da FIG. 4 simplifica a metodologia utilizada.

FIGURA 4 - Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método sol-gel.

As microesferas obtidas foram transferidas para um sistema de filtração onde foram feitas lavagens utilizando o volume de 1:1 em três etapas: primeiramente com tetracloreto de carbono para eliminar o óleo de silicone impregnado na sua superfície e na segunda etapa com uma solução de

hidróxido de amônio (1:1), com a finalidade de remover os íons nitratos impregnados no gel e possíveis resíduos de uréia e HMTA. Finalmente foram lavadas com água (1:1) para retirar o excesso de amônia.

Após as lavagens as microesferas foram submetidas a tratamento térmico em estufa a 100 °C por 14 horas e em seguida calcinadas a 550 °C por 6 horas. A calcinação é realizada para transformar hidróxidos mistos contendo os cátions metálicos em óxidos, além da remoção de componentes voláteis, que podem levar ao desenvolvimento de tensões internas nas microesferas e eventualmente causar rupturas.

Os catalisadores resultantes foram designados como: $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ (catalisador com 10% de cobalto suportado em alumina) e $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$ (catalisador com 10% de cobalto suportado em alumina e céria).

ii) Método da coprecipitação

O diagrama de blocos da FIG 5. simplifica a metodologia de coprecipitação que foi utilizada.

FIGURA 5 - Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método coprecipitação.

Inicialmente a solução de nitrato de níquel, cobalto e as soluções contendo os sais para o preparo dos suportes foram feitas na composição mássica pré-determinada, conforme a tabela 1. Em seguida, simultaneamente gota a gota, foram adicionadas em uma solução de hidróxido de amônio ($\text{pH}=12 \pm 0,5$) usada como precipitante sob constante agitação. A FIG. 6 apresenta o material utilizado para a preparação do catalisador. O precipitado resultante foi levado à estufa durante 24 horas e depois calcinado a 550°C por 4 horas.

FIGURA 6- Método de coprecipitação utilizado para preparação dos catalisadores

De acordo com BATISTA (2004), catalisadores de cobalto com teores abaixo de 8% apresentam menores seletividade em hidrogênio. E ainda HYUN-SEOG (2006) encontrou melhores resultados quando os catalisadores suportados em céria e zircônia foram preparados na proporção 1:1.

Partindo desse pressuposto os catalisadores foram preparados nas seguintes proporções mássicas, apresentados na tabela 1 com suas respectivas codificações.

Tabela 1- Composição dos diferentes catalisadores preparados pelo método de coprecipitação.

Catalisador	Composição Mássica (%)							
	Co	Ni	CeO ₂	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	K	Na
Co _{10%} / Ni _{5%} - ZrO ₂	10,00	5,00	-	-	85,00	-	-	-
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ ZrO ₂	10,00	5,00	50,00	-	35,00	-	-	-
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂	10,00	5,00	85,00	-	-	-	-	-
Co _{10%} / Ni _{5%} - La ₂ O ₃	10,00	5,00	85,00	-	-	-	-	-
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	10,00	5,00	42,50	42,50	-	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃ /K _{2%}	10,00	5,00	41,50	41,50	-	-	2,00	-
Co _{10%} /Ni _{5%} -CeO ₂ La ₂ O ₃ /Na _{2%}	10,00	5,00	41,50	41,50	-	-	-	2,00
Ni _{10%} /Co _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	5,00	10,00	42,50	42,50	-	-	-	-

4.3 - Técnicas de Caracterização

4.3.1 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análise elementar dos metais ativos e dos suportes presentes nos catalisadores foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva. Para isso, depositou-se a amostra, na forma de pó, sobre um porta amostras utilizando fita adesiva de dupla face de carbono para sua fixação. As análises foram efetuadas em um microscópio da JEOL modelo JSM-6010LA concomitantemente com a MEV no laboratório de produção de hidrogênio do IPEN/SP. Em cada amostra foram analisados 4 pontos distintos e foi feita uma média aritmética dos valores obtidos.

4.3.2 - Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

A análise da morfologia do material foi realizada através da microscopia eletrônica por varredura por emissão de campo. Para isso, depositou-se a amostra, na forma de pó, sobre um porta amostras utilizando

fita adesiva de dupla face de carbono para sua fixação. As análises foram efetuadas em um microscópio da JEOL modelo JSM-6010LA, sendo as imagens geradas por um detector de elétrons secundários.

4.3.3 - Adsorção de nitrogênio (B.E.T.)

Os valores de área específica dos catalisadores foram determinados utilizando-se a fisissorção de nitrogênio a -196°C em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2010 da Micromeritics. Esta técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio e hélio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura de trabalho do nitrogênio líquido. Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre as partículas com a área específica do mesmo, utilizaram-se equações matemáticas elaboradas por BRUNAUER, EMMETT e TELLER. Estes testes foram realizados no INT (Instituto Nacional de Tecnologia / RJ)

4.3.4 - Difração de raios X (DRX)

A utilização da técnica de difração de raios-X visou à identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. O método do pó foi aplicado para a realização das análises empregando-se um difratômetro Bruker-AXS, modelo D8. A aquisição de dados foi realizada no intervalo $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ do ângulo de incidência da radiação, no modo contínuo, com passos de 1° e tempo de contagem de 1 minuto por passo. A interpretação dos difratogramas dos materiais foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). As amostras foram analisadas no INT (Instituto Nacional de Tecnologia / RJ).

4.3.5 - Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de se avaliar a formação de carbono após a reação de reforma a vapor do etanol. A análise foi realizada empregando-se um equipamento Rigaku TAS-100, dotado de um acessório TG 8110. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até 1000°C sob fluxo de uma mistura 30%(v/v) O_2/N_2 (78 mL min^{-1}). As análises foram feitas no INT (Instituto Nacional de Tecnologia / RJ).

4.3.6 – Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada no INT (Instituto Nacional de Tecnologia / RJ) e utilizada com a finalidade de se verificar o comportamento dos suportes quando na presença de uma atmosfera redutora (H_2).

As amostras previamente depositadas em um reator tubular de quartzo na forma de U foram submetidas a um pré tratamento a 100°C com hélio puro ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) com o intuito de remover, principalmente, água. Após o pré-tratamento, o material foi resfriado até temperatura ambiente sob corrente de He e, então, foi passada uma mistura 30% H_2 (v/v) / He ($100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$). A temperatura do sistema foi elevada a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C .

4.4 - Testes Catalíticos

A FIG. 7 apresenta a unidade de bancada onde foram realizados os testes catalíticos no INT (Instituto Nacional de Tecnologia / RJ). Esta unidade é composta: por dois saturadores contendo etanol e água, dois banhos térmicos para manter a temperatura adequada dos saturadores.

Um reator de quartzo em forma de U, como demonstrado na FIG. 8, foi introduzido em um forno tubular para acomodar o catalisador. O

cromatógrafo Micro GC Agilent 3000 A foi acoplado on-line para realizar as análises um controlador de vazão de gases (Brooks Instrument 0154) com um computador para aquisição de dados.

FIGURA 7- Estação de análises de reforma instalada no INT.

FIGURA 8- Reator de quartzo em forma de U

A reação de reforma a vapor do etanol foi conduzida em reator de leito fixo e à pressão atmosférica, utilizando aproximadamente 20 mg de catalisador diluído em material inerte (SiC) com razão mássica SiC/catalisador igual a 3. A ativação dos catalisadores foi realizada utilizando uma corrente de hidrogênio puro ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), partindo-se da temperatura ambiente até 750°C com rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e mantido por 1 hora a 750°C . Feito isto, a temperatura do sistema foi resfriada até a temperatura de reação (500°C) sob fluxo de inerte (N_2) para, então, alterar o gás para a mistura reacional H_2O / etanol.

A razão molar H_2O / etanol empregada foi igual a 3 sendo a mistura gasosa entre os reagentes obtida através da passagem de correntes

independentes de nitrogênio ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) pelos saturadores contendo água e etanol mantidos a aproximadamente 55° C e 18° C , respectivamente, com auxílio dos banhos térmicos, para se atingir a razão molar água/etanol desejada. Com isso, a composição final da mistura reacional obtida foi de 5% de etanol / 15% de água / 80% nitrogênio.

Os produtos de reação, ou seja, a conversão do etanol e a distribuição dos produtos formados foram analisados por cromatografia em fase gasosa sendo utilizado um cromatógrafo (Micro GC Agilent 3000 A), “on line” com o reformador, dotado de dois canais com detectores de condutividade térmica (TCD) e com duas colunas: uma peneira molecular e uma Poraplot U.

A conversão do etanol e a distribuição dos produtos formados foram calculados pelas Equações 12 e 13, respectivamente.

$$X_{\text{ETANOL}} = \frac{(n_{\text{ETANOL}})_{\text{ALIMENTAÇÃO}} - (n_{\text{ETANOL}})_{\text{SAÍDA}}}{(n_{\text{ETANOL}})_{\text{ALIMENTAÇÃO}}} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

$$S_x = \frac{(n_x)_{\text{produzido}}}{(n_x)_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Onde $(n_x)_{\text{produzido}}$ = número de mols dos produtos gerados (x = hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído ou eteno) e $(n_x)_{\text{total}}$ = somatório dos n_x mols produzidos.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização dos catalisadores

5.1.1 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A quantificação dos elementos presentes nas amostras foi feita pela técnica EDS. Os resultados apresentados na tabela 2 revelaram a presença de cobalto e níquel, na composição do catalisador, permitindo concluir que suas distribuições no suporte foram homogêneas e a porcentagem esperadas.

Tabela 2: Comprovação da quantidade dos elementos nas composições químicas dos catalisadores (% em massa) por EDS

Nome do catalisador	Co	Ni	CeO ₂	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	K	Na
Co _{10%} - Al ₂ O ₃	9,5	-	-	-	-	90,5	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - ZrO ₂	9,6	4,5	-	-	85,9	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ ZrO ₂	9,6	4,2	57,3	-	28,9	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂	9,9	4,1	86,0	-	-	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - La ₂ O ₃	9,1	4,5	86,4	-	-	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	9,5	4,2	44,6	41,7	-	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃ /K _{2%}	9,0	4,1	36,8	48,9	-	-	1,2	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃ /Na _{2%}	9,1	4,1	47,6	37,7	-	-	-	1,5
Ni _{10%} /Co _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	4,0	9,4	43,7	42,9	-	-	-	-

A quantidade de suportes foi próximo aos valores nominais mesmo com alguns elementos presentes na composição dos catalisadores possuindo a faixa de apresentação bem próximas, conforme apresentado nas FIG. 9 e FIG. 10.

FIGURA 9- Gráfico quantificação dos elementos químicos por EDS do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$

FIGURA 10- Gráfico quantificação dos elementos químicos por EDS do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{ZrO}_2$

A escolha dos metais ativos e suportes, tanto como as suas quantidades nos catalisadores sintetizados foi devido a alguns autores apresentarem estudos que indicavam que esses materiais apresentavam alta seletividade em hidrogênio como também alta conversão de etanol.

MATTOS e NORONHA (2005) compararam o desempenho dos metais ativos Cobalto, Paládio e Platina suportados em céria na oxidação parcial do etanol. Os resultados demonstraram que a conversão do etanol foi mais acentuada nos catalisadores contendo Co. Apresentando resultados que competem com a escolha do cobalto como um dos metais ativos do presente estudo.

GUIL-LÓPEZ et al. (2011) avaliaram os catalisadores de óxidos de Co, Ni e Cu com 18 % em massa desses metais na reforma a vapor oxidativa do etanol. Os catalisadores com óxidos de Co e Ni apresentaram aproximadamente 52% de produção em hidrogênio em temperaturas de

operação em 550°C. A utilização do níquel como metal ativo pressupõe bons resultados na reforma do etanol. SANTOS et al. (2005) também estudaram o efeito do teor de cobalto no suporte de Al_2O_3 , os catalisadores continham 4, 10 e 20% em massa de Co. Os autores concluíram que um aumento no teor de Cobalto aumentou a seletividade em hidrogênio quando foram avaliados na reforma a vapor do etanol. Portanto devido à literatura apresentar resultados satisfatórios de catalisadores contendo cobalto e níquel, e assim não sendo necessária a utilização de metais nobres o que diminui o custo da síntese do material produzido, desta forma, utilizou-se 15% em massa de metal ativo com a presença de 10% de Co e 5% de Ni.

PROFETI et al. (2008) testaram o desempenho catalítico de catalisadores de cobalto suportados em alumina promovidos com 0,3% em massa de metais nobres (Pt, Pd, Ru, Ir) para reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que o sistema catalítico contendo Irídio (Ir) como promotor apresentou maior seletividade em H_2 quando comparado aos demais promotores adicionados ao catalisador de Co. Uma alternativa utilizada para melhorar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados foi o acréscimo de potássio e sódio (2% em massa) como dopantes.

LIMA et al. (2008) testaram catalisadores de Pt suportados em óxidos de cério, zircônio e uma mistura de cério e zircônio ($\text{Ce/Zr} = 3$), os resultados mostraram que a natureza do suporte influencia significativamente nos produtos de reação. ALVAREZ-GALVAN et al. (2008) prepararam uma série de catalisadores de Pt suportados em Al_2O_3 , CeO_2 e La_2O_3 com objetivo de estudar a influência dos suportes céria e lantania sobre a atividade e estabilidade para produção de hidrogênio visando sua aplicação nas células de combustível, os resultados demonstraram que esses aditivos sob a alumina aumentam a estabilidade para a produção de H_2 . Em um outro trabalho LIMA et al. (2012) testaram catalisadores de Ni suportados em céria e lantania, eles comprovaram que todos os catalisadores foram ativos e possuíam seletividade em hidrogênio, no entanto quando se aumentava a quantidade de lantania sobre a céria se aumentava a deposição de carbono na superfície catalítica. Com base nestes resultados e com o intuito de prevenir a formação de coque e aumentar a estabilidade dos catalisadores, preparou os catalisadores

suportados em alumina, zircônia, lantania e céria e seus óxidos mistos, para aumentar a produção de hidrogênio e a conversão de etanol na reforma a vapor.

5.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias por MEV dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$ preparados pelo método de geleificação interna e calcinados a 550°C são apresentadas na FIG. 11.

a

b

FIGURA 11 – a) Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$; b) Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Observa-se que as microesferas ficaram quebradiças e não apresentaram forma uniforme. Segundo BERGAMASCHI V. S., 2005 vários parâmetros podem ter causado esse efeito, tais como, a temperatura do óleo de silicone na coluna de geleificação, a temperatura e tempo de calcinação, a concentração da solução de lavagem, a quantidade de HMTA adicionado, o pH da solução introduzida na coluna e o tratamento térmico do catalisador.

As FIG. 12, 13 e 14 apresentam as micrografias por MEV dos catalisadores cobalto e níquel suportados em diferentes suportes como CeO_2 , ZrO_2 e La_2O_3 obtidos pelo método de coprecipitação.

FIGURA 12- Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2$

FIGURA 13- Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{ZrO}_2$

FIGURA 14- Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{La}_2\text{O}_3$

Uma análise das micrografias permite observar que os materiais que podem ser mais porosos são os catalisadores suportados em La_2O_3 e CeO_2 . Entretanto o catalisador suportado em La_2O_3 não teve morfologia tão homogênea como os demais. Observa-se na FIG. 14 alguns aglomerados de partículas, essa aglomeração também está presente no material suportado em zircônia. O catalisador que se apresentou morfologia mais homogênea e sem grandes aglomerados foi o suportado em céria apresentado na FIG. 12.

As FIG. 15 e 16 apresentam as micrografias por MEV dos catalisadores cobalto e níquel suportados em diferentes óxidos mistos: CeO_2ZrO_2 e $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método de coprecipitação.

FIGURA 15- Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{ZrO}_2$

FIGURA 16- Imagem de MEV do catalisador Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃

As micrografias mostram que os catalisadores suportados em CeO₂La₂O₃ foi o material de morfologia mais homogênea e que também pode ter apresentado maior porosidade.

A FIG. 17 apresenta a micrografia por MEV do catalisador preparado com 10% de Ni e 5% de Co suportado em CeO₂La₂O₃ obtidos pelo método de coprecipitação.

FIGURA 17- Imagem de MEV do catalisador Ni_{10%}/Co_{5%} - CeO₂La₂O₃

Observa-se que este catalisador apresentou morfologia homogênea e boa dispersão.

As FIG. 18 e 19 apresentam as micrografias por MEV dos catalisadores $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ com a adição dos dopantes potássio e sódio obtidos pelo método de coprecipitação.

FIGURA 18- Imagem de MEV do catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3 / \text{K}_{2\%}$

FIGURA 19- Imagem de MEV $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Na}_{2\%}$

Através da análise destas imagens observa-se que este catalisador mostrou-se homogêneo no que se diz respeito à morfologia externa, sem grande formação de aglomerados.

5.1.3 - Área superficial-BET

Determinou-se as áreas específicas pela técnica de adsorção gasosa (método BET) através de adsorção física de nitrogênio.

A tabela 3 mostra os resultados da área superficial dos diferentes catalisadores calcinados a 550°C.

Tabela 3 - Valores de área específica dos diferentes catalisadores

Catalisador	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)
Co _{10%} - Al ₂ O ₃	290
Co _{10%} / Ni _{5%} - ZrO ₂	24,76
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ ZrO ₂	29,34
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂	106,42
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	37,76
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃ /K _{2%}	59,63
Co _{10%} /Ni _{5%} -CeO ₂ La ₂ O ₃ /Na _{2%}	29,72
Ni _{10%} /Co _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	31,46

As menores áreas apresentadas são para os catalisadores suportados em zirconia (Co_{10%} / Ni_{5%} - ZrO₂ e Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂ZrO₂). Estes catalisadores apresentaram baixa área superficial, provavelmente devido a baixa área deste suporte, o que foi observado também por LIMA et al, 2008.

O suporte de céria apresentou maior área superficial, em relação aos demais catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, ou seja, uma área de 106,42 m².g⁻¹. É importante destacar que SILVA et al. (2011), também encontraram alta área superficial quando prepararam catalisadores suportados em céria.

ALVAREZ-GALVAN et al. (2008) testaram suportes de alumina com a adição de céria e lantânia. Estes autores observaram que a área superficial dos catalisadores aumentava com a adição destes promotores.

O catalisador Co-Al₂O₃ foi o que apresentou maior área superficial, (290 m².g⁻¹), este resultado é característico dos catalisadores suportados em

alumina e esta de acordo com os resultados obtidos por PROFETI et al. (2008). LIMA et al. (2009) também encontraram altas áreas superficiais para alumina, embora tenham encontrado baixas áreas para os catalisadores suportados em céria.

A adição de dopante alcalino como o potássio ao sistema catalítico aumentou a área superficial, enquanto que quando adicionou sódio diminuiu a área superficial ativa do catalisador. Este fato pode ser atribuído a segregação do íon sódio sobre a superfície do suporte catalítico.

5.1.4- Difração de raio-X (DRX)

As fases cristalinas formadas após a preparação dos catalisadores foram identificadas por difração de raios-X. A FIG. 20 apresenta o difratograma para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{ZrO}_2$, pode-se observar que o material apresentou-se amorfo impossibilitando a identificação das fases cristalinas.

FIGURA 20 - Difratograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{ZrO}_2$ calcinado a 550°C .

A FIG. 21 apresenta o difratograma para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a 550°C . O ângulo 2θ próximo a $30,0$ e $55,0$ indicam a presença de lantania incorporado ao catalisador de bimetálico de Co/Ni. Este resultado esta de acordo com TANABE (2010).

FIGURA 21 - Difratograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{La}_2\text{O}_3$

A FIG. 22 apresenta o difratograma para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{CeO}_2$ também calcinado a 550°C . Os picos em 2θ próximo a $28,0$ e $55,0$ indicam a presença de céria incorporado ao catalisador de bimetálico de Co/Ni. Estes resultado está de acordo com SILVA et al. (2011).

FIGURA 22 - Difratograma do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{CeO}_2$

Apresenta-se na FIG. 23 o resultado da análise de difração de raios X para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ calcinado a 550°C . Observa-se que o difratograma não apresenta uma estrutura cristalina bem definida, provavelmente porque houve uma mistura de fase entre zircônia e céria, assim os picos estão sobrepostos. Estes resultados também foram demonstrados por LIMA et al. (2008).

FIGURA 23 - Difratograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{ZrO}_2$.

Apresenta-se na FIG. 24 o resultado da análise de difração de raios X para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a 550°C . Os picos em aproximadamente $2\theta = 28, 35, 48$ e 58 indicam a presença de CeO_2 e aproximadamente $2\theta = 25$ e 32 , indicam a presença de La_2O_3 .

FIGURA 24 - Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}$ - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a 550°C .

As FIG. 25 e 26 apresentam os resultados de análise de difração de raios X para os catalisadores $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{K}_{2\%}$ e $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{Na}_{2\%}$, respectivamente. Observa-se que a adição de dopantes em pequenas quantidades não alterou a estrutura cristalina dos catalisadores apresentados difratogramas semelhantes ao da FIG. 24.

FIGURA 25 - Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}$ - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{K}_{2\%}$ calcinado a 550°C .

FIGURA 26 - Difratoograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}$ - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/\text{Na}_{2\%}$ calcinado a 550°C .

5.1.5 - Redução à temperatura programada (TPR)

a) Suporte de ZrO_2

A FIG. 27 apresenta o perfil de redução para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}$ - ZrO_2 preparado pelo método de coprecipitação.

FIGURA 27- Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}$ - ZrO_2

No perfil de redução observa-se 3 picos de redução para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{ZrO}_2$ em aproximadamente 400, 600 e 800 °C. O cobalto pode interagir com a zircônia dificultando sua redução resultando em picos entre 300 e 800 °C, mesmo com a adição de níquel esse perfil continua sendo observado nesse suporte segundo TANABE (2010) o mesmo autor ainda relata que o pico apresentado entre 600 e 700 °C atribui-se a redução de $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$

b) Suporte de La_2O_3

A FIG. 28 apresenta o perfil de redução para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{La}_2\text{O}_3$ preparados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 28- Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{La}_2\text{O}_3$

Observa-se 2 picos de redução para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{La}_2\text{O}_3$ em aproximadamente 400 e 700 °C. A temperatura próxima de 400 °C

pode ser atribuído a redução das espécies $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ segundo a equação 14, resultando em $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

Estes resultados estão de acordo com a literatura segundo TANABE (2010), este autor ainda afirma que próximo a 700°C ocorre a redução da espécie CoLaO_3 , segundo a equação 15.

c) Suporte de CeO_2

A FIG. 29 apresenta o perfil de redução para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2$ preparado pelo método de co-precipitação.

FIGURA 29- Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2$

A temperatura próxima de 400°C observa-se um pico que pode ser atribuído a redução das espécies CoO e NiO segundo a equação 16, próximo a 800°C pode ser atribuído a redução da céria, pois segundo MACHOCKI et al. (2010) a redução de CeO_2 acontece acima de 700°C .

d) Suporte $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$

A FIG. 30 apresenta o perfil de redução para o catalisador contendo óxidos mistos de céria e zirconia em sua composição ($\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{ZrO}_2$).

FIGURA 30- Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{ZrO}_2$

O perfil de TPR apresenta 2 picos de redução bem definidos para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2$. O pico próximo de 400°C refere-se a redução de CoO e NiO e o pico próximo a 800°C atribui-se a redução de $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$.

e) Suporte $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$

A FIG. 31 apresenta o perfil de redução para o catalisador contendo óxidos mistos de céria e zircônia em sua composição $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$

FIGURA 31- Perfil de TPR para o catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}-\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$

Neste perfil de redução observa-se apenas 2 picos de redução bem definidos para o catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$. O pico próximo de 400°C refere-se a redução de CoO e NiO e o pico próximo a 700°C pode ser atribuído a redução da espécie CeO_2 .

5.2 - Atividade Catalítica

Investigou-se o desempenho dos diferentes catalisadores preparados pelos métodos de geleificação interna e coprecipitação. As condições experimentais de reforma a vapor do etanol foram fixadas para uma temperatura de 500 °C e relação molar água/etanol igual a 3:1, para um tempo de operação de 6 horas. O gás produzido na reação de reforma a vapor do etanol foi analisado em um cromatógrafo a gás acoplado on-line ao reator catalítico.

É importante destacar que a atividade catalítica, a conversão do etanol e a distribuição dos produtos formados dependem das condições termodinâmicas da reação de reforma a vapor do etanol, tais como, temperatura de reação e também das condições de reação como razão molar água/etanol e tempo de reação, além disso, da natureza do catalisador, como a composição química do metal ativo e do suporte.

5.2.1 – Atividade dos catalisadores preparados pelo método de geleificação interna

A FIG. 32 apresenta os resultados de conversão de etanol e distribuição dos produtos da reação de reforma a vapor do etanol para os catalisadores (forma de microesferas) preparados pelo método de geleificação interna.

FIGURA 32- Conversão de etanol (X etanol) e distribuições dos produtos de reação em função do tempo obtidos durante a reforma a vapor de etanol para catalisador Co - Al₂O₃. Condições de operação= 500°C, relação molar H₂O/EtOH=3:1.

O catalisador de Cobalto suportado em alumina levou a uma maior desidratação do etanol (equação 4) que sua conversão, de acordo HARYANTO

et. al.(2005) isso se deve à grande formação de eteno. Geralmente os catalisadores utilizando metais de transição suportados em alumina promovem maior formação de etileno devido a presença de sítios ácidos da alumina (LIMA et al., 2009). Entretanto a alumina apresenta elevada área superficial, permitindo obter dessa forma, maior dispersão da fase ativa.

Observa-se ainda que a conversão do etanol superou 80%, entretanto a seletividade em hidrogênio ficou abaixo de 10%, sob as condições de operação, com perda de atividade. Estes resultados estão de acordo com LIMA (2009) que afirma que os catalisadores quando suportados em alumina possuem baixa seletividade em H_2 .

No sentido de melhorar o desempenho do catalisador Co/Al_2O_3 preparou-se sistemas catalíticos contendo óxidos mistos em sua composição, ou seja, adicionou óxido de cério na alumina e os resultados são apresentados na FIG. 33.

FIGURA 33- Seletividade para os produtos de reação: H_2 , CH_4 , CO, CO_2 , acetaldeído, eteno, acetona e etano e conversão do etanol Catalisador: $Co-Al_2O_3CeO_2$; Condições de operação: $T=500^\circ C$, relação molar $H_2O/EtOH=3:1$

Observa-se que com a adição de céria no suporte de alumina a seletividade em hidrogênio aumentou para aproximadamente 35%, observa-se também que ocorreu uma diminuição a formação de eteno e a conversão de

etanol ficou abaixo de 70%, além disso ocorreu uma maior formação de acetaldeído. Segundo LIMA et al (2009) a céria possui a função de suporte e também de promotor, desta forma, a céria quando adicionada na composição do catalisador possui uma boa performance na seletividade em H_2 diminuindo a formação de eteno.

É importante ressaltar que os catalisadores preparados pelo método sol-gel não apresentaram bom desempenho quando foram avaliados na reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. A baixa seletividade em hidrogênio com os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel pode estar relacionada com o tamanho de partículas obtidos e da dispersão da fase ativa que pode ter formado aglomerados, dificultando desta forma a adsorção das espécies produzidas na reação.

5.2.2 – Atividade dos catalisadores preparados pelo Método da Coprecipitação

A atividade catalítica depende do método de preparação dos catalisadores, desta forma, um segundo método de preparação foi utilizado no sentido de comparar o desempenho de cada método. Além disso, os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação foram avaliados na reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio, adicionando-se um segundo metal ativo e variando a composição dos suportes.

No processo de reforma a vapor do etanol, a maioria dos catalisadores testados são monometálicos. Entretanto estes metais sozinhos nem sempre são eficientes e ativos na produção de hidrogênio, sugerindo desta forma a adição de um segundo metal ativo apropriado usado para melhorar seu desempenho, além disso, a adição do suporte contribui para maior dispersão do catalisador através da interação metal-suporte. Os suportes podem ainda promover a migração do grupo OH, contribuindo e facilitando a reação de reforma do etanol.

Inicialmente foram preparados catalisadores bimetalicos contendo 10% em Cobalto mais 5% em Níquel. Estes catalisadores foram suportados em óxidos simples de zircônia, céria e lantania e em seguida foram preparados utilizando uma mistura destes óxidos, obtendo-se assim catalisadores bimetalicos de óxidos mistos.

Segundo estudos de BUSCA et al. (2010), a adição de um segundo metal ativo como o níquel na composição do catalisador contendo apenas cobalto melhorou a performance quando foi utilizado na reforma a vapor do etanol. Neste sentido, a introdução de um segundo metal ativo na composição do catalisador de cobalto e a variação na composição do suporte foi realizado neste trabalho para melhorar a atividade catalítica e por consequência a seletividade em hidrogênio na reforma a vapor do etanol.

Avaliação dos Suportes:

a) Suporte de ZrO_2

A FIG. 34 apresenta os resultados para o catalisador bimetalico Co/Ni suportado em zircônia preparado pelo método da coprecipitação.

FIGURA 34- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador $Co_{10\%} / Ni_{5\%} - ZrO_2$; Condições da reação: $T = 500^\circ C$, relação molar $H_2O/EtOH = 3:1$.

Observa-se que este catalisador de $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{ZrO}_2$ não possui boa estabilidade e que há forte desativação desde no início da reação de reforma a vapor do etanol, pois a conversão inicial do etanol foi de aproximadamente 40% e diminuiu com o tempo de operação. Também é possível observar que houve uma maior desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído (equação 5), aproximadamente 45%. Estes resultados também foram encontrados por LIMA et al. (2008), onde o catalisador suportado em zircônia teve baixa seletividade em hidrogênio e alta concentração de acetaldeído.

b) Suporte de La_2O_3

Após avaliação do suporte de zircônia, o próximo suporte utilizado foi a lantânia. A FIG. 35 apresenta o catalisador Co/Ni suportado em lantânia, preparado pelo método de coprecipitação. Observa-se que este catalisador apresentou maior estabilidade em relação aos demais catalisadores avaliados até o momento e uma melhor seletividade, ou seja, 55% em hidrogênio. Este catalisador apresentou alta taxa de desidrogenação, acima de 20%, entretanto apresentou baixa taxa de conversão de etanol. LIMA et al. (2012) afirmam que a maior seletividade em hidrogênio em catalisadores suportados em lantânia deve-se ao fato das espécies oxigenadas diminuírem o recobrimento dos metais ativos por espécies carbonáceas.

FIGURA 35- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H₂, CH₄, CO, CO₂, acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador Co_{10%} / Ni_{5%} - La₂O₃; Condições da reação: T= 500°C, H₂O/EtOH=3:1.

FATSIKOSTAS et al. (2004) estudaram a reação de reforma do etanol sobre catalisadores de Ni suportados em La₂O₃. Segundo os autores este catalisador mostra-se seletivo e estável. Essa explicação é pelo fato que uma fina camada de La₂O₃ é formada na superfície de níquel, conforme resultado de análise de DRX. Essa camada de La₂O₃ reage com o carbono depositado sobre sítios ativos de Ni, evitando assim a desativação do catalisador segundo as equações 17 e 18.

c) Suporte de CeO₂

Os resultados dos testes catalíticos para o catalisador Co/Ni suportado em céria preparado pelo método de coprecipitação estão apresentados na FIG. 36.

FIGURA 36- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H₂, CH₄, CO, CO₂, acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂; Condições da reação: T= 500°C, H₂O/EtOH=3:1.

Comparando os resultados das figuras 34, 35 e 36, observa-se que o catalisador bimetalico Co/Ni suportado em céria foi o que apresentou maior estabilidade e seletividade em hidrogênio, aproximadamente de 60% quando comparado com os suportes contendo zircônia ou lantânia. Estes resultados estão de acordo com LIMA et al. (2009) que verificaram também que os catalisadores suportados em céria apresentam uma maior concentração em H₂.

Este catalisador apresentou também uma melhor conversão de etanol, em relação aos demais suportes avaliados, mas esta conversão ainda é considerada baixa, apenas 40% de etanol. Entretanto, uma maior formação de CO (em média 7%) foi observada quando utilizou este catalisador.

A céria tem características básicas e propriedades redox, também funciona como armazenador de oxigênio, além de conferir aos metais ativos maior dispersão. Possui capacidade de geração de vacâncias de O_2 e capacidade de formação de sítios ativos superficiais atuando como promotor da reação de deslocamento gás-água (equação 10).

Podemos avaliar que a adição de níquel ao cobalto melhorou a atividade do processo e a seletividade em hidrogênio, mas não foi suficiente para obter resultados satisfatórios. Neste sentido utilizou-se suportes mistos para melhorar o desempenho catalítico na reforma a vapor do etanol.

d) Suporte $CeO_2 - ZrO_2$

Na FIG. 37 são apresentados os resultados de conversão de etanol e seletividade para os produtos da reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador Co/Ni suportado em $CeO_2 - ZrO_2$.

FIGURA 37- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano acetona, acetato de etila). Catalisador $Co_{10\%} / Ni_{5\%} - CeO_2ZrO_2$; Condições da reação: $T = 500^\circ C$, $H_2O/EtOH = 3:1$.

Observa-se que este catalisador suportado em óxidos mistos de cério e zircônio apresentou baixa conversão de etanol maior formação de acetaldeído e menor seletividade oscilando entre 55 e 60% em hidrogênio quando comparado ao catalisador suportado apenas com céria (FIG. 36). Estes resultados estão de acordo com LIMA et al. (2008). Segundo estes autores, a desativação desse suporte misto (céria/zircônia) pode ser devido a formação de carbono na superfície catalítica, eles também verificaram que a adição de zirconia na céria diminuiu a produção de hidrogênio e aumentou a formação de acetaldeído e eteno, mostrando a importância da composição do suporte na reação de reforma do etanol.

e) Suporte Misto $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$

A FIG. 38 apresenta a seletividade para os produtos de reação de reforma a vapor do etanol utilizando o catalisador bimetalico Co/Ni suportado em $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$.

FIGURA 38- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $\text{Co}_{10\%} / \text{Ni}_{5\%} - \text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$; Condições da reação: $T = 500^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 3:1$

De acordo com a FIG. 38 o suporte $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ foi o que apresentou maior estabilidade, maior taxa de conversão do álcool (aproximadamente 40%) e também maior seletividade em hidrogênio (acima de 65%), em relação aos demais suportes mistos avaliados. Observa-se também que ocorreu uma redução na formação de CO ao longo da reação, ou seja, maior seletividade do CO_2 em relação ao CO, o que também pode provar a decomposição do acetaldeído, de acordo com a equação 6. Pode ter havido também o deslocamento da água, pois houve alta taxa de formação de CO_2 , de acordo com a equação 10. Segundo LIMA et al. (2012) essa melhora verificada no suporte de céria com a adição de lantânia pode ser devido ao fato de se aumentar as vacâncias de oxigênio no suporte, e por consequência a mobilidade dos íons oxigênio na rede cristalina do suporte,

Portanto dentre os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação o sistema catalítico Co/Ni suportado em $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ foi o que apresentou melhor desempenho para os testes catalíticos na reforma a vapor do etanol, obtendo uma seletividade de 65% em hidrogênio.

f) Adição de dopantes como Potássio e Sódio na composição do catalisador

Diante da escolha do melhor suporte foram introduzidos dopantes como Na e K na composição do catalisador (Co10%/Ni5% - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$). A introdução de dopantes alcalinos é no sentido de neutralizar os sítios ácidos do suporte e melhorar a atividade e estabilidade dos catalisadores. Metais alcalinos catalisam reações entre o carbono depositado e o vapor, o que torna interessante a adição desses metais ao catalisador. Além disso, quando adicionados aos catalisadores de metais de transição como Co e Ni aumentam o enriquecimento eletrônico dos mesmos devido a modificações da interação entre compostos intermediários adsorvidos e a fase metálica.

Os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores Co10%/Ni5% - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/2\%\text{Na}$ e Co10%/Ni5% - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3/2\%\text{K}$ estão apresentados nas FIG. 39 e 40 respectivamente.

FIGURA 39- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H₂, CH₄, CO, CO₂, acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador Co10%/Ni5%-CeO₂La₂O₃/Na2%; T= 500°C, H₂O/EtOH=3:1

FIGURA 40- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H₂, CH₄, CO, CO₂, acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador Co10%/Ni5%-CeO₂La₂O₃/K2%; T= 500°C, H₂O/EtOH=3:1

Os resultados apresentados mostraram que não houve grande alteração no perfil catalítico, com a introdução destes promotores. Estes resultados indicam que a atividade e seletividade do catalisador pode estar associada a forte interação e dispersão dos metais ativos com o suporte. O bom desempenho do suporte $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ está relacionado com a presença de espécies oxigenadas na rede cristalina do catalisador evitando assim o depósito de carbono, desta forma, pode-se afirmar que este suporte misto apresenta característica de óxidos anfóteros, apresentando desta forma propriedades ácido-base.

g) Efeito da composição do catalisador Co/Ni

Em uma segunda etapa, variou-se a composição dos metais ativos em 5% em cobalto e 10% em níquel, preparados pelo método de coprecipitação. A avaliação deste catalisador foi no sentido de verificar o seu desempenho na reforma a vapor do etanol para um possível aumento na seletividade em hidrogênio.

O resultado do teste catalítico para o catalisador 5%Co/10%Ni suportado em $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ esta apresentado na FIG. 41.

FIGURA 41- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador $\text{Ni}_{10\%}/\text{Co}_{5\%}$ - $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$; $T = 500^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 3:1$

Pode-se observar que a seletividade em hidrogênio manteve-se constante e semelhante ao catalisador contendo 10%Co/5%Ni como apresentado na FIG. 38. Entretanto houve uma maior instabilidade do material na taxa de conversão de etanol, o que pode ser devido à formação de coque bloqueando os sítios ativos do níquel, concluindo desta forma que um maior teor de cobalto em relação ao níquel na composição do catalisador favoreceu uma melhor seletividade em hidrogênio.

h) Influencia da temperatura de reforma do etanol

Estudou-se a influencia da temperatura da reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador que apresentou melhor desempenho, ou seja, Co_{10%} / Ni_{5%} - CeO₂La₂O₃ preparado pelo método de coprecipitação. Os resultados estão apresentados na FIG. 42.

FIGURA 42- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H₂, CH₄, CO, CO₂, acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador 10%Co/5%Ni/CeO₂La₂O₃; T= 800°C, H₂O/EtOH=3:1

Para este teste catalítico manteve-se constante os demais parâmetros e variou a temperatura da reação de reforma a vapor do etanol de 500 °C para 800 °C. Observa-se que com o aumento da temperatura de reação houve uma conversão total de etanol, indicando que a conversão do etanol esta diretamente relacionada com o aumento da temperatura. É importante destacar que com o aumento da temperatura ocorreu um aumento na seletividade de CO e por consequência uma redução na seletividade em hidrogênio, quando comparado com os resultados obtidos para temperatura de reação em 500 °C, conforme apresentado na FIG. 38.

Estes resultados estão de acordo com a literatura. Segundo MATTOS et.al (2012) os principais produtos de reação de reforma a vapor do etanol são H_2 , CO, CO_2 e CH_4 . A medida que a aumenta-se a temperatura de reação aumenta a seletividade de CO e por consequência diminui a seletividade de hidrogênio, metano e CO_2 . Já quando o reator de reforma a vapor do etanol é operado em temperaturas mais baixas (abaixo de 500 °C) é prevista uma vasta gama de produtos secundários indesejáveis, tais como os compostos oxigenados de acetaldeído e acetona e também ocorre a formação de hidrocarbonetos, como exemplo, etileno. As reações de desidrogenação e desidratação do etanol são mais rápidas que a reforma a vapor e, consequentemente, o acetaldeído e etileno, pode estar presente em concentrações significativas na distribuição do produto.

O aumento da temperatura de reação provoca um aumento na conversão de etanol acompanhada concomitantemente com a diminuição nas seletividades de acetona, acetaldeído, e etileno e aumento nas concentrações de H_2 , CO, CO_2 e CH_4 . Este fato é devido à formação de H_2 e CO ser termodinamicamente favorecidas a altas temperaturas.

Entretanto, observa-se que houve uma queda na seletividade de hidrogênio (FIG 42). Este efeito provavelmente pode ser devido a altas temperaturas aplicadas na reação de reforma do etanol e por consequência afetou a estrutura cristalina do sólido levando a sinterização do catalisador Co/Ni. Segundo BERGAMASCHI (2005) o níquel pode ser sinterizado acima de 600 °C, diminuindo desta forma sua atividade catalítica.

i) Influencia da relação molar H₂O/ EtOH

A cinética de reação mostra que um aumento na razão molar água/etanol melhora a conversão do etanol. No entanto, a evaporação da água consome uma quantidade maior de calor, portanto não há uma relação favorável entre a produção de H₂ e o calor consumido na evaporação.

Segundo IOANNIDES (2001) razões molares água/etanol maiores que 3 não apresenta vantagens significantes, resultando numa eficiência reduzida na produção de hidrogênio, devido a um aumento na entalpia da reação para evaporação de água.

5.3 - Determinação de Carbono

Normalmente o carbono é formado na etapa de decomposição térmica do etanol. Desta forma átomos de carbono podem ser gerados pela quebra da ligação C-C do etanol.

Segundo LIMA et al (2009), existem três reações que podem contribuir para formação de coque na superfície catalítica:

As baixas temperaturas de reação favorecem a formação de carbono através de reações de 19 e 20. No entanto a formação de carbono, por meio da reação 21 (decomposição metano) é a principal via para alta temperatura.

O mecanismo de formação de coque sobre o catalisador Ni durante a reforma a vapor do etanol dissocia-se em metano na superfície de níquel, produzindo espécies altamente reativas de carbono segundo TRIMM (1997).

Este carbono pode ser submetido a alguns processos, incluindo a reação com a água, a encapsulação da superfície da partícula de Ni, ou dissolução do cristalito de Ni seguido pela nucleação e crescimento de filamentos de carbono (por exemplo, cristais capilares).

Os estudos sobre a formação de carbono sobre catalisadores de Co e Ni durante a reação de reforma do etanol são poucos estudados e ainda não são bem compreendidos. Segundo LIMA et al. (2012), os dois tipos de deposição de carbono são relativos ao carbono amorfo e filamentos de carbono.

Determinaram-se os teores de carbono nos catalisadores utilizados na reação de reforma a vapor do etanol. O teor de carbono analisado nos catalisadores após o uso foi através da técnica de análise térmica. Esta análise fornece informações importantes no sentido de saber se o catalisador esta permanecendo ativo ou se ele esta sendo desativado ao longo da reação de reforma a vapor do etanol. A tabela 4 apresenta os teores de Carbono depositados sobre os diferentes catalisadores conforme preparados neste trabalho.

Tabela 4 – Teores de Carbono depositados sobre os diferentes catalisadores

CATALISADOR	TEOR DE C (%) APÓS A REFORMA
Co _{10%} / Ni _{5%} - ZrO ₂	0,27
Co _{10%} / Ni _{5%} - La ₂ O ₃	0,34
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂	0,15
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ ZrO ₂	0,17
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	0,08
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃ /K _{2%}	0,11
Co _{10%} / Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃ /Na _{2%}	0,15
Ni _{10%} / Co _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	0,15

Os resultados demonstram que os catalisadores que contém céria na composição do suporte foram os que apresentaram menores teores de carbono. Este resultado esta de acordo com os obtidos nos testes catalíticos

onde se observou uma maior estabilidade deste material e também uma maior seletividade em hidrogênio.

Além disso, observa-se que o suporte misto $\text{CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ foi o que apresentou menor teor de carbono depositado na sua superfície. Este resultado comprova a alta capacidade de estocagem de oxigênio presentes na céria e lantânia, além de conferir aos metais ativos maior dispersão.

6- CONCLUSÕES

Os resultados de EDS mostraram que os métodos de sínteses utilizados produziram catalisadores com teores metálicos próximos aos teores nominais.

O método de coprecipitação mostrou-se mais eficiente em relação ao método sol-gel diante da reforma a vapor do etanol no que se diz respeito à seletividade em hidrogênio.

A introdução de níquel como segundo metal ativo também melhorou a eficiência do catalisador, entretanto não converteu totalmente o etanol na reação de reforma a vapor.

A mistura de óxidos mistos nos suportes produziu catalisadores mais ativos a conversão do etanol e também melhor seletividade para o hidrogênio.

O catalisador $\text{Co}_{10\%}/\text{Ni}_{5\%}\text{-CeO}_2\text{La}_2\text{O}_3$ foi o mais estável, o que produziu maior quantidade de hidrogênio (acima de 65%) e também houve menor deposição de carbono em relação aos demais sistemas catalíticos. Entretanto todos os catalisadores mostraram baixa conversão de etanol para temperatura de operação a 500 °C.

Com o aumento de temperatura de reforma a vapor do etanol de 500 parta 800 °C se observou uma conversão total do etanol, mas com a diminuição da seletividade em hidrogênio, este fato pode estar relacionado a uma maior deposição de carbono nos sítios catalíticos.

As análises térmicas comprovaram a formação de carbono na superfície dos catalisadores durante a reação de reforma a vapor do etanol, indicando que este evento pode desativar o catalisador. Entretanto o catalisador que apresentou menor depósito de carbono ao longo da reação de reforma a vapor do etanol foram os catalisadores suportados em céria. Este fato esta relacionado a alta capacidade da céria em estocagem de oxigênio.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKIYAMA,M., OKI Y., NAGAI M.; Steam reforming of ethanol over carburized alkali-doped nickel on zircônia and various supports for hydrogen production. **Catalysis Today**, v.181, p. 4– 13,2012
2. ALEXIADIS A. ; Global warming and human activity: A model for studying the potential instability of the carbon dioxide/temperature feedback mechanism. **Ecological modeling** , v. 203, p. 243–256, 2007.
3. 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.
4. ANDREOLI C.; Convergência de agricultura e energia: produção de biomassa celulósica para bicomcombustíveis e eletricidade. **Economia e Energia**, v. 6, p. 3-14, 2008.
5. ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F.; Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
6. BATISTA, M.S., SANTOS, R.K.S., ASSAF, E.M., ASSAF, J.M. e TICIANELLI, E.A.; Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 99-103, 2003.
7. BATISTA, M.S., SANTOS, R.K.S., ASSAF, E.M., ASSAF, J.M. e TICIANELLI, E.A.; High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v.134, p.27-32, 2004.
8. BERGAMASCHI V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio**. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
9. 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.

10. BOROWIECKI T., GOLEBIEWSKI A., RICZKOWSKI J., STASINSKAS B.;
Studies in Surface Science and Catalysis , p. 119, 711, 1999.
11. BROWN L. F.; A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell powered automobiles. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 26, p. 381-397, 2001.
12. CHEN, L., CHOONG C.K.S., ZHONG Z., HUANG L., WANG Z., LIN J.; Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. ***International Journal Hydrogen Energy***, v. 37, p.16321 e 16332, 2012.
13. DAVID W.; JOHNSON, J.R.; Sol-Gel processing of ceramics and glass. ***American Ceramic Society Bulletin***. V.64, p. 1597-1602 (1985).
14. FATSIKOSTAS, A.N., KONNDARIDES, D.I. e VERYKIOS, X.E.; Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass derived ethanol, ***Catalysis Today***, v. 75, p. 145-155, 2002.
15. FATISKOSTAS, A.N. and VERYKIOS X.E.; Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. ***Journal of Catalysis***, v.225, p.439-452, 2004.
16. FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO N., SAADARO, L., FRUSTERI, F.; Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co., ***Catalysis Communications***, v. 4, p. 259-268, 2003.
17. GARBARINO,G., RIANI P., LUCCHINI M.A.,CANEPA F.,KAWALE S., BUSCA G.; Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming .***International Journal Hydrogen Energy***, v.38, p. 82 e 91, 2013.
18. GUIL-LÓPEZ, R., NAVARRO R .M., PEÑA M. A., FIERRO J.L.G.; Hydrogen Production By Oxidative Ethanol Reforming On Co, Ni And Cu Ex-Hydrotalcite Catalysts. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 36, p.1512 e 1523, 2011.
19. HARYANTO, A., FERNANDO S., MURALI N., ADHIKARI S.; Current status of hydrogen production techniques by stem reforming of ethanol: a review. ***Energy & Fuels***, v. 19, p. 2098-2106, 2005
20. IOANNIDES, T.; Thermodynamic Analysis of ethanol processors for fuel cell applications. ***Journal of Power Sources***, v.92, p.17-25, 2001.

21. JALOWIECKI-DUHAMEL L., PIREZ C., CAMPRON M., DUMEIGNIL F., PAYEN F.; Hydrogen production from ethanol steam reforming over cerium and nickel based oxyhydrides. **International Journal Hydrogen Energy** ,v 35 , p 1274 1 – 12750 , 2010
22. KARIM, A. M., SU, Y., SUN, J., YANG, C., STROHM, J. J., KING, D. L., WANG, Y.; A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, p. 441–448, 2010.
23. KUMAR, A., KUMAR K., KAUSHIK, K., SHARMA S., MISHARA S.; Renewable energy in India: Current status and future potentials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v. 14, p. 2434–2442, 2010.
24. LAMPREIA, J., ARAÚJO, M. S. M., CAMPOS C. P., FREITAS M. A. V., ROSA L. P., SOLARI R., GESTEIRA C., RIBAS R., SILVA N.F.; Analyses and perspectives for Brazilian low carbon technological development in the energy sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3432 – 3444, 2011.
25. LIGURAS, D.K. KONDARIDES, D.I. e VERYKIOS, X.E.; Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts., **Applied Catalysis B; Environmental** 43, 345-354, 2003.
26. LINARDI M.; Hidrogênio e células a combustíveis. **Economia e Energia**, v. 6, p. 15-40, 2008.
27. LINARDI M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**, Artliber Editora Ltda, 2010.
28. LINARDI M., WENDT H., GOTZ M.; Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
29. LIMA, S. M., COLMAN, R. C., JACOBS, G., BURTRON, H. D., SOUZA, K. R., LIMA, A. F. F. L., LUCIA, G. A., LISIANE V. M., NORONHA, F. B.; Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO. **Catalysis Today**, v. 146, p. 110-123, 2009.
30. LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., GRAHAM U.M., JACOBS G, DAVIS B. H., MATOS L.V., NORONHA F. B.; Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst, **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 268 –281, 2009.

31. LIMA, S. M., SILVA A. M., CRUZ I. O., JACOBS, G., DAVIS D. H., MATTOS L. V., NORONHA, F. B.; H_2 ; Production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂. **Catalysis Today**, v. 138, p. 162-168, 2008.
32. LIMA, S. M., SILVA A. M., COSTA L. O. O., ASSAF J. M., MATTOS L. V., SARKARI R., VENUGOPAL A., NORONHA F. B.; Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 121–122, p. 1–9, 2012.
33. LIU, Y., ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T.; Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A: Ba, Sr or Ca) ultrafine particles use for CH₄ oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 213-221, 2002.
34. MACHOCKI, A., DENIS A., GRZEGORCZYK W., GAC W.; Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5551–5558, 2010.
35. MATTOS, L. V., NORONHA F. B.; The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 50–59, 2005.
36. MATTOS, L. V., JACOBS G., DAVIS B. H., NORONHA, F. B.; Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical reviews**, v. 112, p. 4094 – 4123, 2012.
37. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Disponível em <http://www.tec.abinee.org.br/2012/arquivos/s3b.pdf>. Acesso em: 05 dez, 2013.
38. MING, Q., HEALEY T., ALLEN L., IRVING P.; Steam reforming of hydrocarbon fuels. **Catalysis today**, p. 51-64, 2002.
39. MOURA, J. S., SOUZA M. O. G., BELLIDO J. D. A., ASSAF E. M., OPPORTUS M., REYES P., RANGEL M.; Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3213 e 3224, 2012.
40. PISCINA, P. R., HOMS, N.; Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 2459–2467, 2008.
41. PROFETI L. P. R., TICIANELLI E. A., ASSAF E. M.; Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Source**, v. 175, p. 482–489, 2008.

42. RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2** . 2001. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
43. ROH, H. S., PLANTON, A., WANG, Y., and KING, D.L.; Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v.110, 2006.
44. SANTOS R. K. S. , BATISTA M. S. , ASSAF E. M. Efeito do teor metálico em catalisadores de Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor do etanol. **Química Nova**, v. 28, p. 587-590, 2005.
45. SATTERFIELD C. N.; Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice; **Ed. McGraw-Hill: New York**, p. 554, 1993.
46. SILVA M.; SOUZA A., SILVEIRA J.; Análises termodinâmica e físico-química da reforma a vapor do etanol produção de hidrogênio para uso em PEMFC. **Revista Ciências Exatas, Taubaté**, v. 11, p. 81-87, 2005.
47. SILVA A. M., SOUZA K. R., MATTOS L. V., JACOBS G., DAVIS B. H., NORONHA F. B.; The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today** , v.164, p. 234–239,2011.
48. SUN, J., QIU, X., WU,, ZHU, W.; H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 437 – 445, 2005.
49. TANABE E. Y. **Catalisadores de Níquel e Cobalto obtidos a partir de óxidos tipo perovskitas para reação de reforma a vapor do etanol**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
50. TRIMM D. L.; Coke formation and minimization during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, p. 233-238, 1997.
51. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY.; **Fuel Cells: A Handbook**. Seventh Edition, 2004.
52. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY; Hydrogen production. **Fuel Cell Technologies Program**, 2008.

53. VILLULLAS H. M., TICIANELLI E. A., GONZÁLEZ E. R.; Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. ***Química Nova na Escola***, v. 15, p. 28-34, 2002.