

Letícia Borges Gomes

**Desenvolvimento de catalisadores de Rutênio suportado  
em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de reforma a vapor e  
oxidativa de etanol**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química  
de São Carlos, da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em Ciências  
(Química Analítica).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisabete Moreira Assaf

São Carlos  
2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Seção e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Gomes, Letícia Borges

Desenvolvimento de catalisadores de Rutênio suportado em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a reação de reforma a vapor e oxidativa de etanol./ Letícia Borges Gomes. São Carlos, IQSC, 2006. 116p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisabete Moreira Assaf

1. Reforma a vapor. 2. Reforma oxidativa. 3.  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . I. Título

## DEDICATÓRIA

*À minha família, por toda dedicação a minha educação e criação, por acreditarem nos meus sonhos, incentivando-me a não desistir deles, ficando sempre do meu lado e, principalmente por me amarem tanto!*

*Ao meu amor, Bruno, pelo apoio, incentivo, compreensão e todo amor ofertado!!!*

## *AGRADECIMENTOS*

*À Deus, pela graça de viver.*

*À minha família, pelo amor a mim dedicado.*

*À professora Elisabete Moreira Assaf, pela oportunidade e credibilidade a mim atribuídas para realizar este trabalho.*

*Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional.*

*Aos amigos do laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC, Alessandra, Analine, Cecília, Eurico, Henrique, Jorge, Lidiane, Ricardo e Thaísa, pelo ambiente agradável e descontraído.*

*Em especial, a Lidiane e a Thaísa, pela amizade e todo o apoio a mim prestado.*

*Ao Jorge, e ao Eurico, sempre dispostos a discutir meus resultados, assim como para conversar e brincar.*

*Ao prof. José Mansur, pela oportunidade de realizar diversas análises na UFSCar.*

*Ao meu namorado, Bruno, pelo companheirismo, preenchendo minha vida de alegria e satisfação, agradeço por compartilhar sua vida comigo. Amo você!!!*

*Às amigas da república, Analine e Cláudia. Em especial a companheira Analine, e sua família, pela fiel amizade, pelos conselhos, pelos muitos momentos de diversão e por todo afeto a mim concedido durante todo este tempo aqui em São Carlos.*

*A Estela, por incentivar-me a prestar a prova de ingresso ao mestrado no IQSC.*

*A todos os amigos que sempre estiveram ao meu lado.*

*"A vida é uma peça de teatro que não  
permite ensaios...  
Por isso, cante, ria, dance, chore e viva  
intensamente cada momento de sua vida...  
Antes que a cortina se feche e a peça termine  
sem aplausos".*

*Charles Chaplin*

## RESUMO

Visando a produção de hidrogênio, como uma fonte renovável de energia, estudaram-se as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol sobre catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi verificado o efeito do suporte e das interações metal/suporte sobre a atividade e seletividade para as reações. Os suportes e catalisadores foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio pelo método B.E.T., para avaliar as áreas superficiais específicas, espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), para determinar a distribuição qualitativa da fase metálica sobre os suportes, difração de raios-X (DRX), para identificação das fases óxidas, espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-vis NIR), para avaliar as transições eletrônicas presentes no material, e redução a temperatura programada (RTP), para avaliação do comportamento de redução e das fases redutíveis. Através dos ensaios catalíticos, pode-se verificar que todos os catalisadores foram ativos para ambas as reações de reforma, sob as temperaturas de 400, 600 e 700°C, onde a conversão do etanol aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da adição de CeO<sub>2</sub> ao suporte catalítico. O catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> foi o mais ativo frente a reação de reforma a vapor e o 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o catalisador mais ativo para a reação de reforma oxidativa do etanol. A maior seletividade para H<sub>2</sub> foi obtida a 600°C para ambas as reações de reforma, com exceção dos catalisadores 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que foi mais seletivo a 700°C para a reforma a vapor, e 3%Ru/CeO<sub>2</sub>, que foi mais seletivo a 400°C para a reforma oxidativa.

## ABSTRACT

Aiming at hydrogen production, as a source of renewable energy, Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were studied in ethanol steam reform and ethanol oxidative reforming. The effect of the support and metal/support interaction was verified on the activity and selectivity of the reactions. The supports and catalysts were characterized by x-rays dispersive spectroscopy (XDS), to verify the qualitative distribution of the metallic phase on the supports, x-rays diffraction (XRD), for identification of the crystalline oxide phases, spectroscopy in the region of the ultraviolet and the visible (UV-vis NIR), to evaluate the electronic transitions present in the material, and temperature programmed reduction (TPR), for evaluation of the reductive phases. According to the catalytic tests, all catalysts were active for both reactions under the temperatures of 400, 600 and 700°C, where the ethanol conversion increased together with the increase of the temperature and, with the addition of CeO<sub>2</sub> to the catalytic support. The 3%Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst was the most active for ethanol steam reforming and the 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was the most active for ethanol oxidative reforming. The higher selectivity for H<sub>2</sub> occurred at 600°C for both reactions, excluding the 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, which was more selective at 700°C for steam reforming, and the 3%Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst, which was more selective for the oxidative reforming at 400°C.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Processo da produção renovável de hidrogênio e eletricidade através do etanol derivado da biomassa com alta eficiência e emissão zero de poluentes. 19
- Figura 2:** Linha de reação utilizada para testes catalíticos. 46
- Figura 3:** Difractogramas de raios-X dos suportes calcinados a 500°C/3h. (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) CeO<sub>2</sub>; (c) 15% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) 20% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (e) 25% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 56
- Figura 4:** Difractogramas de raios-X dos catalisadores após calcinação a 600°C/3h. (a) 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 3% Ru/CeO<sub>2</sub>, (c) 3% Ru/15% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) 3% Ru/20% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (e) 3% Ru/25% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 57
- Figuras 5:** Espectros de UV-vis NIR; (a) dos suportes e (b) dos catalisadores. 60
- Figura 6:** Curvas de redução a temperatura programada (TPR) dos suportes: (a) 15% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 20% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 25% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) CeO<sub>2</sub>. 62
- Figura 7:** Curvas de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores: (a) 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 3% Ru/15% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 3% Ru/20% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) 3% Ru/25% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (e) 3% Ru/CeO<sub>2</sub>. 65
- Figura 8:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C. 69
- Figura 9:** Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador 3% Ru/15% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C. 71
- Figura 10:** Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador 3% Ru/20% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C. 73
- Figura 11:** Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador 3% Ru/25% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C. 75
- Figura 12:** Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador 3% Ru/CeO<sub>2</sub>, sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C. 77
- Figura 13:** Seletividade para H<sub>2</sub> frente aos diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma a vapor do etanol sob 400, 600 e 700°C. (1) 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) 3% Ru/15% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) 3% Ru/20% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (4) 3% Ru/25% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (5) 3% Ru/CeO<sub>2</sub>. 79
- Figura 14:** Relação CO<sub>2</sub>/CO para os diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma a

vapor do etanol sob as temperaturas de reação de 400, 600 e 700°C. (1) $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (2) $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (3) $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (4) $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (5) $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .	80
<b>Figura 15:</b> Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C e b) 600°C.	83
<b>Figura 16:</b> Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C.	85
<b>Figura 17:</b> Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C e b) 600°C.	87
<b>Figura 18:</b> Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C e b) 600°C.	89
<b>Figura 19:</b> Seletividade percentual para os produtos gasosos formados durante a reação catalítica sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C e b) 600°C.	91
<b>Figura 20:</b> Seletividade para $\text{H}_2$ frente aos diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma oxidativa do etanol sob as temperaturas de reação de 400 e 600°C. 1) $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2) $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3) $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 4) $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 5) $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .	93
<b>Figura 21:</b> Seletividade média para hidrogênio frente às reações catalíticas de reforma a vapor do etanol e oxidativa do etanol sob as temperaturas de 400 e 600°C. 1) $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2) $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3) $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 4) $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 5) $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .	93
<b>Figura 22:</b> Relação $\text{CO}_2/\text{CO}$ frente aos diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma oxidativa do etanol sob as temperaturas de reação de 400 e 600°C. 1) $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2) $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3) $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 4) $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 5) $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .	96
<b>Figura 23:</b> Estrutura dos produtos líquidos possivelmente formados ambas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.	97
<b>Figura 24:</b> Padrões utilizados na quantificação do consumo de $\text{H}_2$ nas análises de redução a temperatura programada para os suportes (a) e catalisadores (b).	113

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Caracterização textural dos suportes	53
<b>Tabela 2:</b> Média percentual dos elementos investigados por EDX.	54
<b>Tabela 3:</b> Dados obtidos através das curvas de TPR para os suportes.	63
<b>Tabela 4:</b> Dados obtidos através das curvas de TPR para os catalisadores.	68
<b>Tabela 5:</b> Conversão do etanol (%) para os diferentes catalisadores utilizados	78
<b>Tabela 6:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .	70
<b>Tabela 7:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	72
<b>Tabela 8:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	74
<b>Tabela 9:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	76
<b>Tabela 10:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .	78
<b>Tabela 11:</b> Conversão do etanol (%) para os diferentes catalisadores utilizados.	82
<b>Tabela 12:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .	84
<b>Tabela 13:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	86
<b>Tabela 14:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	88
<b>Tabela 15:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	90
<b>Tabela 16:</b> Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .	92
<b>Tabela 17:</b> Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas nas condições de reforma e temperatura analisadas.	98
<b>Tabela 18:</b> Teor de carbono depositado sobre os catalisadores.	100
<b>Tabela 19:</b> Valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ_f$ ).	110
<b>Tabela 20:</b> Composição mássica (%) dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX.	111

## LISTA DE REAÇÕES

$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$	Reação 1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	Reação 2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$	Reação 3
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Reação 4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + x\text{O}_2 + (3-2x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow (6-2x)\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	Reação 5
$2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{C}$	Reação 6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$	Reação 7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 8
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	Reação 9
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	Reação 10
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	Reação 11
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	Reação 12
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}$	Reação 13
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	Reação 14
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2$	Reação 15
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HCOH} + 2\text{H}_2$	Reação 16
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 17
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 18
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Reação 19
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 20
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Reação 21
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$	Reação 22
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 23
$\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ru}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	Reação 24
$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 25

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE REAÇÕES

RESUMO

ABSTRACT

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	22
<b>2.1 Estudos Termodinâmicos</b>	31
<b>3. OBJETIVOS</b>	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	35
<b>4.1. Reagentes e Gases Utilizados</b>	35
<b>4.2. Preparação dos Catalisadores</b>	36
4.2.1. Preparação dos suportes	36
4.2.2. Impregnação do metal nos suportes	36
<b>4.3. Caracterização dos Catalisadores</b>	37
4.3.1. Área superficial específica (método B.E.T.)	37
4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)	38
4.3.3. Difração de raios-X (DRX) pelo método do pó	40
4.3.4. Espectroscopia na região do ultra-violeta e visível (UV-vis-NIR)	41
4.3.5. Redução à temperatura programada (RTP)	43
<b>4.4. Ensaio Catalítico</b>	45
4.4.1. Condições de operação dos ensaios catalíticos	47
4.4.2. Cromatografia gasosa	48
4.4.3. Cálculo da conversão e dos rendimentos	49

<b>4.5. Análise Elementar – Determinação de Carbono</b>	52
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	53
<b>5.1 Área Superficial Específica (método B.E.T.)</b>	53
<b>5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)</b>	54
<b>5.3. Difração de Raios-X (XRD)</b>	55
<b>5.4. Espectroscopia na Região do Ultra-Violeta e do Visível (UV-vis-NIR)</b>	58
<b>5.5. Redução à Temperatura Programada (RTP)</b>	60
<b>5.6. Ensaio Catalíticos</b>	67
<b>5.6.1. Reação de reforma a vapor do etanol</b>	67
5.6.1.1. Conversão do etanol	67
5.6.1.2. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69
5.6.1.3. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71
5.6.1.4. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73
5.6.1.5. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75
5.6.1.6. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/CeO <sub>2</sub>	77
<b>5.6.2. Reação de reforma oxidativa do etanol</b>	82
5.6.2.1. Conversão do etanol	82
5.6.2.2. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83
5.6.2.3. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85
5.6.2.4. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87
5.6.2.5. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89
5.6.2.6. Ensaio catalítico sobre 3%Ru/CeO <sub>2</sub>	91
<b>5.6.3. Comparação entre as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol</b>	95
<b>5.6.4. Análise dos produtos líquidos</b>	96
<b>5.6.5. Formação de carbono sobre o catalisador</b>	100
<b>6. CONCLUSÕES</b>	102

<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	105
<b>APÊNDICE A</b>	110
<b>APÊNDICE B</b>	111
<b>APÊNDICE C</b>	112
<b>APÊNDICE D</b>	113

---

## 1. INTRODUÇÃO

Na tentativa de reverter as previsões de um planeta com temperaturas cada vez maiores, causadas pelo efeito estufa, foi estabelecido, em 1997, o Protocolo de Kyoto, um acordo internacional que determina metas de controle dos gases causadores do efeito estufa, onde os países industrializados reduziram suas emissões contaminadas, no mínimo em 5%, em relação aos níveis de 1990, até o período entre 2008 – 2012 (PROTOCOLO de Kyoto; RECHE 2004).

O protocolo de Kyoto divide os países em dois grupos: os que precisam reduzir suas emissões de poluentes e os que não têm essa obrigação. O segundo grupo irá receber uma bonificação por não poluir e para continuar com a retirada do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera, um dos principais gases geradores do efeito estufa, ainda produzido por seus financiadores, o primeiro grupo. O tratado entrou em vigor no dia 16 de fevereiro de 2005 e, para efetivá-lo, foi necessário a aprovação por países que representassem juntos 55% das emissões de gases do efeito estufa. Desta forma, tornou-se necessária a busca por novas fontes de energia, que não emitam ou que reduzam a emissão de gases de efeito estufa. Uma das idéias disseminadas pelo protocolo para reverter este quadro foi o incentivo ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (PROTOCOLO de Kyoto), que visa estimular a produção de energia limpa, solar ou gerada a partir da biomassa, e a remoção do CO<sub>2</sub> da atmosfera. Assim, diferentes processos alternativos de geração de energia têm sido analisados e, dentre eles encontra-se a aplicação da biomassa vegetal para produção de álcool (etanol). E, este pode ser utilizado como fonte de energia renovável, através da produção de hidrogênio. A cana-de-

---

açúcar, o milho, as florestas cultivadas, a soja, o dendê, o girassol, a mandioca, a palha de arroz, as lascas ou serragem de madeira, os dejetos de criação animal, são bons exemplos de fontes de biomassa. O valor energético obtido através da biomassa é alto, pois um hectare de área reflorestada gera 400GJ de energia e um hectare de cana-de-açúcar produz 980GJ de energia (BIOMASSA).

O uso de hidrogênio na célula a combustível é uma das formas de produção de energia elétrica menos agressivas ao meio ambiente, pois tem apenas vapor d'água e energia como produtos reacionais. O hidrogênio é o mais simples e o mais comum dos elementos químicos, possuindo a maior quantidade de energia por unidade de massa ( $120,7\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ), quando comparado a qualquer outro combustível (RECHE 2004), gerando cerca de 3 vezes mais calor que o petróleo (BIOMASSA; SONG 2002; MARQUES et. al. 2004).

Célula a Combustível é um dispositivo eletroquímico que gera eletricidade diretamente a partir de um combustível e possui alta eficiência na conversão de energia, baixa emissão de poluentes, barulho ou poluição acústica extremamente baixa, redução efetiva de emissão de gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ) e simplicidade do processo para reverter energia química em energia elétrica.

Como o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, deve ser obtido a partir de outras fontes, sendo as mais comuns o gás natural, a gasolina, o diesel, o metanol e o etanol, e dentre estas o gás natural é o menos poluente, porém, ainda considerado um sistema não sustentável, devido a seu provável esgotamento. A produção de  $\text{H}_2$  via metanol é um processo simples, no entanto, usa matéria prima de origem fóssil, tóxica, não-renovável e num balanço geral sempre haverá produção de  $\text{CO}_2$ . A utilização de gasolina ou diesel é ainda mais inconveniente por possuírem uma estrutura com diversas moléculas, acarretando em uma maior emissão de  $\text{CO}_2$  à atmosfera, além de serem também combustíveis fósseis. Já o etanol, além de ser uma fonte de energia renovável, menos poluente, não ser nocivo ao meio

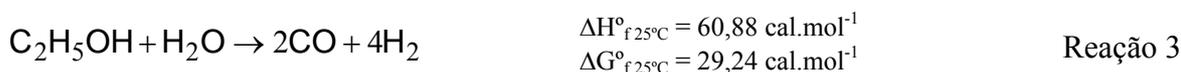
ambiente, no caso de ocorrer derramamentos ou vazamentos, e de baixa toxicidade, quando utilizado na reação de reforma, visando a produção de hidrogênio, possibilita uma maior eficiência energética, pois enquanto o metano (gás natural) libera em sua totalidade apenas 4 mols de H<sub>2</sub>, o etanol pode liberar 6 mols de H<sub>2</sub>, como mostram as Reações 1 e 2.



Os estudos dedicados à reforma a vapor do etanol, assim como seu futuro desenvolvimento e aplicação industrial, são de grande interesse para o Brasil, que é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e também o maior produtor de açúcar e álcool, com linhas de distribuição e armazenamento já implantadas, movimentando anualmente cerca de 12 bilhões de dólares, com a maior parte das unidades produtoras localizadas nos estados de São Paulo e Paraná. Em 2004, a produção de etanol chegou a 15,2 bilhões de litros em todo o país (ALCOOL).

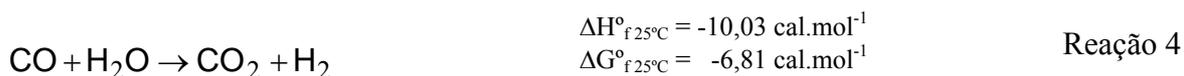
O etanol produzido no país pode diminuir a necessidade de importação de óleo bruto ou derivados do petróleo, contribuindo para a segurança energética do país. Por possuir estes atributos, o etanol possui um futuro promissor como combustível alternativo.

A reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio ocorre em duas etapas: na primeira, reação endotérmica, o etanol reage com vapor d'água na presença de um catalisador produzindo H<sub>2</sub> e CO (monóxido de carbono), de acordo com a Reação 3,



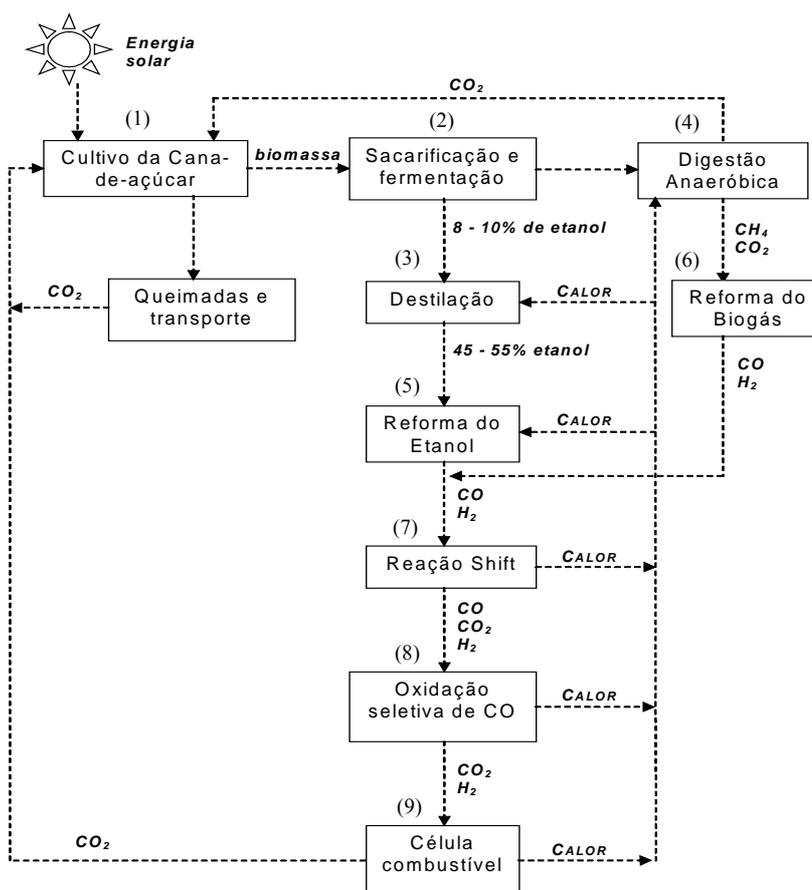
---

e, na segunda etapa, ocorre uma reação exotérmica (reação de deslocamento de gás-água - WGS), onde o CO produzido na primeira etapa reage com vapor d'água, de forma a obter CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, como mostra a Reação 4.



O balanço final deste processo pode ser expresso pela Reação 2.

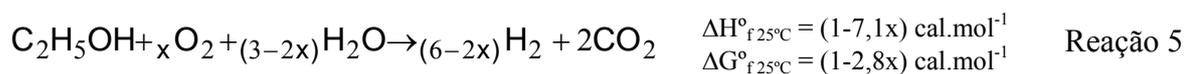
Este é um dos processos mais eficazes para a geração de hidrogênio, uma vez que a reação de reforma a vapor do etanol pode proporcionar um ciclo quase fechado para o carbono, pois como o etanol provém de fontes renováveis da biomassa, todo o dióxido de carbono produzido durante o processo de queima, fermentação e reforma, será consumido durante o crescimento da biomassa (CAVALLARO et. al. 2003). Este processo de produção de H<sub>2</sub> e eletricidade a partir da biomassa é mostrado na Figura 1.



**Figura 1:** Processo da produção renovável de hidrogênio e eletricidade através do etanol derivado da biomassa com alta eficiência e emissão zero de poluentes (Baseada em CAVALLARO et. al. (2003)).

A biomassa, originada do cultivo de plantas (1), é usada para a produção do etanol pelo processo de sacarificação/fermentação (2). A mistura aquosa é então destilada para obter um nível de 45 – 55% de etanol (3). O resíduo sólido, remanescente após fermentação, é alimento para a digestão anaeróbica (4), onde o biogás, uma mistura de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> é produzido. Uma mistura gasosa rica em hidrogênio é produzida pela reforma do etanol (5) e biogás (6). Um reator shift é usado para a transformação do CO e H<sub>2</sub>O em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (7). A mistura gasosa pode então ser purificada por oxidação seletiva do CO residual (8) seguindo para uma célula de combustível (9) para produzir eletricidade.

Como a produção de H<sub>2</sub> via reforma a vapor de etanol, é uma reação endotérmica, há a necessidade de fornecer energia ao sistema. Uma alternativa para contornar esta situação é a reação de reforma autotérmica, também chamada de reforma oxidativa, que consiste na combinação da reação de oxidação parcial do etanol com a reforma a vapor do etanol. Neste processo o etanol reage com uma mistura de oxigênio e vapor d'água num termorreator na presença de um catalisador, onde ocorrem trocas de calor entre o processo endotérmico, reforma a vapor, e o exotérmico, oxidação parcial, cuja reação global pode ser descrita pela Reação 5.



Segundo FATSIKOSTAS et. al. (2002) e AUPRÊTRE et. al. (2002) a adição de uma quantidade de oxigênio de 0,61mols por mol de etanol à reação é capaz de suprir a energia necessária para que a reação endotérmica ocorra, mantendo o sistema estável nas condições de operação.

Durante o processo de reforma, seja ela a vapor ou oxidativa, algumas reações paralelas podem ocorrer gerando produtos que interferem no processo. Estes produtos estão fortemente relacionados à natureza do suporte e do catalisador.

VELU et. al. (2002), LLORCA et. al. (2003) e MIYAZAKI et. al. (2001) têm relatado que metais do grupo VIII suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  exibem alta seletividade para a reforma do etanol. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  possui alta área superficial, proferindo boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato.

---

Catalisadores de metais nobres contendo céria ( $\text{CeO}_2$ ), como suporte ou promotor, têm se mostrado promissores devido as propriedades ácido-base e redox da céria, promovendo uma forte interação metal-suporte (SMSI) que influencia no desempenho catalítico (GOTTE et. al. 2004; DAMYANOVA, E BUENO 2003; CENTENO et. al. 2002; HOLMGREN, E ANDRESON 1998).

O interesse na reação de reforma a vapor do etanol tem crescido recentemente, como LIGURAS et. at. (2003), DAMYANOVA E BUENO (2003) e FATSIKOSTAS, A. N. et. al. (2002), onde estudaram a performance da vários catalisadores, entre eles Ni, Co, Cu e metais nobres suportados, incluindo Rh, Pd, Pt e Ru. Já a reforma oxidativa do etanol, por ser uma alternativa ainda mais recente dentre os demais estudos dedicados a fontes de energia renováveis, apresenta um número ainda pequeno de pesquisas desenvolvidas (NAVARRO et. al. 2005; DIMITRIS et. al. 2004).

Os catalisadores contendo rutênio (LIN E CHEN 2004)<sup>18</sup> têm mostrado melhor atividade e seletividade para hidrogênio, em relação aos catalisadores de Ni, Co e Cu, tornando-os potencialmente promissores para as reações de reforma a vapor e/ou oxidativa de etanol. Como a dispersão do rutênio sobre um suporte, como céria ou  $\gamma$ -alumina, pode aumentar o número de sítios ativos disponíveis para as reações, este trabalho tem como objetivo verificar a atividade e seletividade destes catalisadores suportados nas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol visando à produção de hidrogênio, assim como a resistência à deposição de carbono dos catalisadores frente às reações.

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reações de reforma a vapor ou oxidativa de etanol (NAVARRO et. al. 2005) incluem várias etapas que envolvem a necessidade de superfícies catalíticas capazes de promover: (i) desidrogenação do etanol; (ii) quebra da ligação C-C do etanol e (iii) reforma de produtos carbonáceos com vapor d'água para geração de hidrogênio.

Nas condições da reação de reforma a vapor ou oxidativa do etanol, outras reações paralelas podem ocorrer, tais como desidratação, decomposição, etc. e estas reações geram produtos indesejados, tais como etileno, acetona, acetato de etila, ácido acético e monóxido de carbono, que interferem no processo (LLORCA et. al. 2003). O rendimento em hidrogênio depende de algumas variáveis do processo como pressão, temperatura, razão molar dos reagentes e composição catalítica, que por sua vez depende fortemente da natureza do suporte (MARQUES et. al. 2004; FRENI et. al. 2003).

Desde o início dos anos 80 (KASPAR et. al. 1999; RAO E MISHRA 2003), o uso de céria no controle de poluição automotiva tem tornado-se tão amplo, que hoje é a mais importante aplicação de óxidos de terras raras. O desenvolvimento de catalisadores de três vias (TWCs) contendo céria foi ditado pela necessidade de converter simultaneamente os hidrocarbonetos (HCs), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) presentes nos gases de exaustão automotiva para hidrogênio (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>). A céria devido a (HOLMGREN, E ANDERSON 1998) sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio, permite ao catalisador manter uma alta conversão para ambas

---

reações de redução ( $\text{NO}_x$  para  $\text{N}_2$ ) e oxidação ( $\text{CO}$  para  $\text{CO}_2$ ), durante desvios no balanço estequiométrico da composição da exaustão de misturas gasosas.

A estrutura da céria (RAO E MISHRA 2003), favorece propriedades redox e de mobilidade de oxigênio. A céria é um sólido de cor amarelo pálido, devido a transferência de carga  $\text{O}^{2-} \leftarrow \text{Ce}^{+4}$ , e cristalizado em estrutura fluorita, cúbica de face centrada (fcc), onde os íons  $\text{Ce}^{+4}$  formam um arranjo cúbico de empacotamento denso e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons oxigênio, ao passo que os sítios octaédricos permanecem desocupados. A célula unitária de  $\text{CeO}_2$  pode ser considerada como um cubo simples, e que as posições de face centrada e cantos são ocupados por íons  $\text{Ce}^{+4}$ .

Sob atmosfera redutora, céria é conhecida como óxido não-estequiométrico de composição geralmente  $\text{CeO}_{2-x}$  onde  $0 < x \leq 0,5$  (GOTTE et. al. 2004; RAO E MISHRA 2003; TESCHNER et. al. 2001). A habilidade do íon Ce estar entre os estados de oxidação  $\text{Ce}^{+4}$  e  $\text{Ce}^{+3}$  depende do ambiente de pressão parcial de oxigênio, sendo representado como:  $\text{CeO}_2 \equiv \text{CeO}_{2-x} + x/2\text{O}_2$ . A quantidade de oxigênio liberada nesta reação e o oxigênio consumido na reação reversa estão geralmente relacionados com a capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) do material  $\text{CeO}_2$ . Quando  $\text{Ce}^{+4}$  é reduzido, vacâncias de oxigênio surgem afetando tanto a estrutura do “bulk”, como da superfície. O oxigênio lábil e a grande derivação possível de sua estequiometria são as razões essenciais para o uso de céria em processo redox.

A presença de vacâncias de oxigênio pode acarretar em diferenças na morfologia superficial, promovendo uma maior mobilidade de oxigênio, aumento na OSC e no comportamento redox  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$  (HE et. al., 2003), proporcionando assim uma maior estabilidade catalítica e um melhor desempenho em reações de oxidação.

---

A capacidade do cério existir em mais de um estado de oxidação (GOTTE et. al. 2004) é de grande importância para seu funcionamento como um catalisador e como um promotor em catálise heterogênea. A adição de  $\text{CeO}_2$  em um suporte cerâmico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  contendo metais de transição como Pt, Pd e Rh, tem provocado um efeito sinérgico, ou seja, uma simultaneidade de forças concorrentes na reação catalítica, minimizando a ocorrência de produtos indesejados, e céria é agora uma componente chave na catálise ambiental.

A céria apresenta características especiais (DAMYANOVA E BUENO 2003; SANTOS et. al. 2005a), as quais podem influenciar nas seguintes propriedades: (i) dispersão dos metais suportados; (ii) a estabilidade térmica do suporte; (iii) promover a redução e oxidação dos metais nobres suportados; (iv) o comportamento catalítico do metal nobre; (v) ativação de moléculas como  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ; (vi) favorecer a reação “shift” e (vii) capacidade de estocar e liberar oxigênio, favorecendo a redução da deposição de carbono na superfície do catalisador, devido as vacâncias de oxigênio na interface metal- $\text{CeO}_2$ .

Embora muitos estudos estão sendo realizados utilizando a  $\text{CeO}_2$  como suporte e/ou promotor, algumas de suas características ainda não estão totalmente esclarecidas. No que diz respeito a dispersão dos componentes metálicos, o suporte pode influenciar as propriedades eletrônica e catalítica das partículas metálicas suportadas por transferência eletrônica ou formação de ligação química (RAO E MISHRA 2003).

Estudos de redutibilidade de  $\text{CeO}_2$  (RAO, E MISHRA 2003) mostram que a presença de Rh provocou um decréscimo na temperatura de redução de espécies de oxigênio superficiais da céria, de 790K no suporte puro para 400K no catalisador, que claramente indica que a presença de Rh facilita a redução superficial de  $\text{CeO}_2$ . Isto tem sido explicado com base no efeito “spillover” de hidrogênio, provocado pelo metal Rh, na superfície de céria, resultando em fácil redução de espécies de oxigênio superficiais, acarretando também em um aumento na capacidade de estocagem de oxigênio.

---

Os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  impregnados com metal nobre Pt foram analisados (SOUZA et. al. 2005) na reforma oxidativa do metano. O catalisador Pt/ $\text{CeO}_2$  foi o mais estável (40 horas), devido a forte interação metal-suporte, formando sítios interfaciais que inibem a formação de coque devido a maior mobilidade de oxigênio na rede desse óxido, promovendo no catalisador de Pt/ $\text{CeO}_2$  um maior grau de redução e maior dispersão que o catalisador Pt/ $\text{ZrO}_2$ .

Contudo, a utilização de céria como suporte para catalisadores apresenta uma desvantagem, que é sua baixa área superficial. Assim, a utilização do suporte misto  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de elevada área superficial e baixo custo da  $\gamma$ -alumina com as propriedades de céria.

Estudos envolvendo metais nobres na reforma oxidativa do etanol, mostram que a Pt apresenta uma boa estabilidade térmica, favorece a quebra da ligação C-C e mostra atividade na reação de deslocamento gás-água (WGS) (NAVARRO et. al. 2005). Contudo, a atividade catalítica da Pt suportada em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser fortemente influenciada pela presença de promotores básicos como  $\text{CeO}_2$ , beneficiando o sistema catalítico da Pt para ambas as reações de decomposição do etanol e WGS. A adição de  $\text{CeO}_2$  provocou maior dispersão de Pt, reduziu a sinterização de partículas metálicas da Pt e a  $\text{CeO}_2$  apresentou maior redutibilidade na presença de Pt. Assim como uma maior atividade catalítica foi observada quando se adicionou 10% de  $\text{CeO}_2$  ao catalisador, sendo também atribuída a forte interação entre Pt- $\text{CeO}_2$ , melhorando a adsorção-decomposição do etanol para os produtos  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  e sua subsequente reação de reforma a vapor.

CRACIUM et. al (2002) estudaram o efeito de  $\text{CeO}_2$  cristalina e amorfa na atividade do catalisador de Pd suportado usado na reforma a vapor do metano. Pd/ $\text{CeO}_2$  na forma cristalina, obtido com tratamento em atmosfera oxidante a  $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ , mostrou a melhor atividade catalítica, oferecendo ao metal uma boa dispersão, enquanto na forma amorfa foi

---

obtida grande aglomeração da fase metálica, promovendo um encasulamento parcial de partículas de Pd. Foi também observado um efeito sinérgico entre Pd e CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proporcionando uma razão reacional duas vezes maior do que no catalisador ausente de céria.

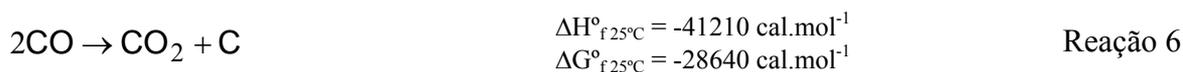
O efeito de adição de céria no comportamento catalítico de Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a reforma oxidativa do metano foi estudado por FEIO et. al. (2005). Os resultados de difração de raios-X revelaram que a adição de CeO<sub>2</sub> acima de 6% provocou a formação de nanocristalitos de céria com estrutura tipo fluorita. Os resultados de redução à temperatura programada confirmaram a presença de cristais de CeO<sub>2</sub> nas amostras acima de 6% de CeO<sub>2</sub>, estas espécies são reduzidas em regiões de maiores temperaturas. A atividade e seletividade para hidrogênio dos catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram dependentes da quantidade de céria. Os catalisadores com alto teor de CeO<sub>2</sub> (>12%) apresentaram elevada atividade e seletividade a hidrogênio, apresentando também, importante papel na remoção de depósitos de carbono na superfície do Pd.

Segundo SANTOS et. al. (2005a), o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrou que as propriedades eletrônicas das partículas de Pt são influenciadas pelos diferentes suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todos os catalisadores tenderam a desativação por carbono na reforma a vapor do metano, porém quanto maior foi a adição de céria ao catalisador maior foi a estabilidade frente à desativação por deposição de carbono, assim como maior conversão de metano a H<sub>2</sub>.

SANTOS et. al. (2005b), em outro trabalho, estudaram o efeito do conteúdo de céria no comportamento do catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de oxidação parcial do metano. As amostras com maior adição de céria (12 e 20%) apresentaram um significativo crescimento na OSC e a adição do metal nobre favoreceu a redução de CeO<sub>2</sub> de 750 e 830K para 560 e 700K, respectivamente, sendo mais pronunciado nos catalisadores com maior adição de céria. Os autores também verificaram que as espécies do suporte são muito

importante para obtenção de catalisadores resistentes a deposição de carbono. E, os catalisadores com maior adição de CeO<sub>2</sub> mostraram a maior atividade e estabilidade catalítica para a reação devido a maior interface metal nobre-céria, causado pela alta dispersão do metal nobre, e devido à presença da estrutura fluorita da CeO<sub>2</sub>, que mostrou maior capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e redutibilidade.

Durante a reação de reforma, ocorre a formação de diferentes espécies de carbono pelo craqueamento de moléculas de hidrocarbonetos ou pela dissociação de CO (desproporcionamento de CO), reação de Boudouard (CAVALLARO et. al. 2003), Reação 6.



Há inúmeros fatores que governam a cinética de deposição de C, como a natureza das moléculas reagentes, condições reacionais (T, P, razão H<sub>2</sub>O/C e O/C, etc.), composição gasosa e propriedades superficiais do catalisador. Sabe-se que a presença de sítios ácidos na superfície do catalisador pode promover a formação de coque pelo processo de polimerização de espécies CH<sub>x</sub> formadas durante a reação (FATHI et. al. 2000). Entretanto, a presença de metais nobres, por serem metais muito ativos no processo de hidrogenação, assim como a adição de CeO<sub>2</sub> ao suporte destes catalisadores, devido a sua elevada capacidade de armazenar/liberar oxigênio, têm contribuído para conter a deposição de coque sobre o catalisador. Através deste mecanismo, o oxigênio do suporte migraria para a superfície do metal promovendo a remoção dos depósitos de carbono e inibindo a desativação.

Contudo, a formação de coque não pode ser evitada, mas pode ser controlada e o suporte apresenta um importante papel na estabilidade térmica do catalisador e na remoção de carbono, pois ele pode promover a reação entre o vapor d'água e o carbono (SANTOS et.

---

al. 2005a). No caso dos catalisadores de Pt suportada em  $\text{CeO}_2$ , as espécies  $\text{CeO}_x$  podem ativar as moléculas de água e a região de interface Pt- $\text{CeO}_2$  auxilia o mecanismo de transferência de oxigênio do suporte para a superfície da partícula metálica com a remoção das espécies de carbono adsorvidas, resultando em uma maior estabilidade dos catalisadores contendo céria frente à desativação por deposição de carbono.

Todos os metais do grupo VIII, com exceção do ósmio, foram testados em diferentes suportes para reforma (RICHARDSON E PARIPATYADAR, 1990), mostrando que a deposição de carbono é menor em metais nobres do que em Ni, assim como Rh, Ru e Pt são dez vezes mais ativos que Co, Ni e Pd. Eles também afirmam que o metal rutênio melhora o sistema catalítico, pois previne a formação de coque pesado proveniente de espécies poliméricas e que são responsáveis pela desativação catalítica.

A presença de metais nobres em catalisadores suportados tem mostrado grande atividade para a decomposição do etanol, seja na presença de oxigênio ou de vapor d'água, devido a grande capacidade dos metais nobres em promover a quebra da ligação C-C (DIAGNE et. al. 2004). Assim como catalisadores de metais nobres, suportes de  $\text{CeO}_2$  e/ou  $\text{ZrO}_2$  proporcionam uma maior razão de  $\text{CO}_2/\text{CO}$ .

Rutênio tem sido reportado (LIN E CHEN 2004) ser o catalisador mais ativo e seletivo dentre os metais do grupo VIII. A capacidade do hidrogênio quimissorver em metais do grupo VIII suportados em óxido de metais redutíveis tais como,  $\text{CeO}_2$ , decresce com o aumento da temperatura de redução devido a forte interação entre metal/suporte. Catalisadores de metais preciosos estão sendo freqüentemente estudados (UTAKA et. al. 2003), devido a estabilidade estrutural em atmosfera oxidante, sendo indicados, quando suportados em  $\text{CeO}_2$ , para a reação shift, oferecendo maior atividade catalítica à reação, devido a SMSI.

---

LIGURAS et. al. (2003), trabalharam com Ru suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde o catalisador com 1% de metal, apresentou baixa atividade para H<sub>2</sub> e alta seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, na reação de reforma a vapor do etanol em temperaturas entre 600– 850°C, atribuídas a baixa dispersão do metal sobre a superfície do suporte, Porém, quando aumentaram o teor de metal Ru de 1% para 3% no catalisador, obtiveram um significativo aumento na atividade, onde a conversão do etanol foi completa a 825°C, enquanto para o catalisador com 1%Ru converteu somente 60% do etanol na mesma temperatura. O aumento na atividade é acompanhado por um substancial aumento na seletividade para os produtos da reforma e os subprodutos (acetaldeído, metano e etileno) estão presentes apenas em quantidades de traços na reação a 825°C. Quando adicionaram 5% de Ru no catalisador, ocorreu uma pequena, mas apreciável melhora na performance catalítica em temperaturas próximas a 750°C, onde a conversão do etanol atingiu 100% a 780°C e a seletividade para H<sub>2</sub> tornou-se maior que 95% e o único subproduto foi o metano. Dentre outros suportes estudados, MgO e TiO<sub>2</sub>, o metal Ru suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que exibiu maior atividade, seletividade e menor quantidade de subprodutos.

Em outro trabalho, LIGURAS et. al. (2004), estudaram o metal nobre Ru depositado em dois suportes diferentes, sendo um deles a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e temperatura reacional entre 600 – 850°C. A conversão completa do etanol ocorreu em temperatura menor que 650°C, onde apresentou a mais alta seletividade para H<sub>2</sub> (>90%), sendo o metano e o CO<sub>2</sub> os principais subprodutos. Os autores utilizaram razão molar água/etanol de 3:1, razão estequiométrica requerida para a conversão completa do etanol em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, porém o sistema foi beneficiado quando aumentaram a razão molar para 4:1 por favorecer a reação shift. Entretanto, quando diminuíram para 2:1, resultou numa menor conversão do etanol a H<sub>2</sub>. O catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrou alta estabilidade, permanecendo em fluxo por 77h. Concluem dizendo que o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um bom candidato para o processo de produção de

---

H<sub>2</sub>, para posterior aplicação em células a combustível, e que o metal nobre Ru suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu excelente comportamento catalítico frente às várias condições experimentais e excelente estabilidade térmica com baixa velocidade de formação de coque.

Vários metais (Rh, Ru, Pt, Ni, Cu e Fe) suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, foram estudados por Auprêtre (AUPRÊTRE et al. 2002). A temperatura reacional foi de 600°C e a razão molar água/etanol foi de 3:1, onde os metais que apresentaram maior seletividade e atividade catalítica para a reforma a vapor do etanol foram Rh e Ni. O metal nobre Ru não teve um bom desempenho devido à baixa percentagem mássica utilizada (0,67%Ru). O catalisador Rh/12%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou-se ativo e seletivo, entretanto o Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mais ativo e seletivo e o Ni/CeO<sub>2</sub> apresentou maior seletividade que o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém este foi o mais ativo.

A reação de reforma oxidativa do metano sobre o catalisador de Pt suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> no intervalo de temperatura de 300 a 900°C foi estudado por SOUZA et. al. (2005), afirmando que o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>, apesar de apresentar uma menor atividade inicial a 800°C, foi o catalisador mais estável para a reação (40h), atribuída a forte interação metal-suporte, inibindo a formação de coque pela reação de Boudouard, Reação 6, e também pela maior mobilidade de oxigênio na rede desse óxido.

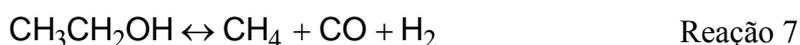
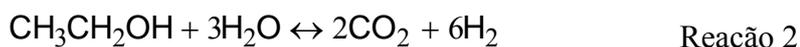
Navarro et. al. (2005), trabalharam com catalisadores de 1%Pt suportado em 10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a reforma oxidativa de etanol, visando a produção de H<sub>2</sub>. A razão molar O<sub>2</sub>/etanol foi de 0,36 e H<sub>2</sub>O/etanol foi de 2,28 e a temperatura reacional entre 575 e 700°C. A presença de CeO<sub>2</sub> no suporte aumentou consideravelmente a atividade catalítica, convertendo 74,7% de etanol a 575°C e 100% a 700°C, enquanto a conversão de etanol na ausência de CeO<sub>2</sub> (1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não passou de 64,8 e 72,9%, respectivamente. A céria também promoveu um aumento na seletividade para H<sub>2</sub>, que aumentou com o aumento da temperatura.

---

Este aumento foi atribuído à interação entre Pt e Ce, que afeta também a adsorção-decomposição de etanol para CH<sub>4</sub> e CO e as reações destes produtos com água.

## 2.1 Estudos Termodinâmicos

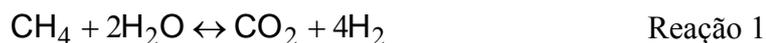
A reação catalítica do etanol pode levar à formação de vários produtos líquidos e gasosos. RECHE (2004) apresentou em seu trabalho a análise termodinâmica para estas reações, cujos valores estão apresentados no Apêndice A. Para a decomposição do etanol em produtos gasosos, tem-se que a conversão de etanol em gás carbônico e hidrogênio, Reação 2, é viável termodinamicamente somente acima de 200°C, enquanto sua decomposição para metano (Reação 7) ou para eteno (Reação 8) pode ocorrer em temperaturas menores, porém o aumento da temperatura de reação proporciona maior favorecimento à Reação 2 do que para as Reações 7 e 8.



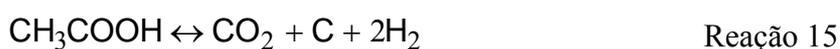
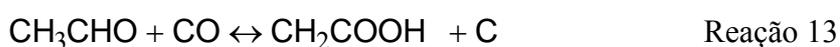
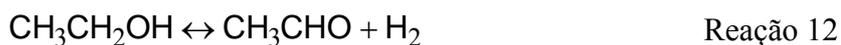
Através da análise termodinâmica também foi verificada a possibilidade de ocorrência de algumas reações a partir dos produtos gasosos formados e determinados experimentalmente. As Reações 1 e 9 de reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio são espontâneas somente acima de 600°C, enquanto que acima desta temperatura, uma das reações de formação de metano, Reação 10, deixa de ser espontânea, no entanto, a Reação 11 é espontânea em qualquer temperatura de reação, tendo uma maior viabilidade

---

quanto maior for a temperatura de reação. A reação de deslocamento, Reação 4, possui valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) próximos de zero à temperatura de 400°C, tornando-se positiva com o aumento da temperatura, desta forma, quanto maior for a temperatura da reação catalítica, menos espontânea será a reação.



Além das reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol formarem uma série de produtos gasosos, pode ocorrer também a formação de produtos líquidos. Tendo em vista os produtos líquidos formados durante a reação, RECHE (2004) também fez um estudo termodinâmico das reações possíveis entre esses produtos. Ele observou que a formação de acetaldeído, pela desidrogenação de etanol, Reação 12, é espontânea acima de 320°C, e que este pode ser oxidado a ácido acético, Reação 13, espontaneamente até 600°C, porém, acima de 300°C pode ocorrer decomposição através das Reações 14 e 15.



---

A formação de acetona, Reação 16, é espontânea para temperaturas superiores a 400°C, porém a Reação 17, também de formação de acetona, é espontânea mesmo a temperaturas inferiores a 400°C.



A análise termodinâmica da formação de éter etílico, através das Reações 18 e 19, mostra que apenas a Reação 19 possui valores negativos de  $\Delta G$ , que indicam a espontaneidade da reação, porém para temperaturas inferiores a 600°C, assim como para a Reação 20, de formação de acetato de etila.



---

### 3. OBJETIVOS

Devido a atual necessidade de desenvolver novas fontes alternativas de energia, e sabendo que o hidrogênio encontra aplicação como combustível na célula eletroquímica, hoje um dos desafios é desenvolver processos de geração de hidrogênio, a partir de matérias primas renováveis.

Então, neste trabalho serão estudadas as reformas a vapor e oxidativa do etanol, visando a produção de  $H_2$ , utilizando-se catalisadores de  $Ru/CeO_2-Al_2O_3$ , onde se pretende verificar o efeito do suporte e as interações metal/suporte sobre a atividade e seletividade reacionais.

Serão preparados e caracterizados catalisadores de Ru, com teor mássico de 3%, suportado em  $(x)CeO_2-Al_2O_3$ , onde (x) corresponde a percentagem mássica de  $CeO_2$  sobre  $Al_2O_3$ , a fim de investigar os efeitos da adição de céria na matriz e da temperatura de reação, com relação à atividade e seletividade catalítica.

As variáveis estudadas serão:

- teor mássico de  $CeO_2$  na matriz  $CeO_2-Al_2O_3$ : 0, 15, 20, 25 e 100%;
- temperatura de reação: 400, 600 e 700°C.

---

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e Gases Utilizados

$\gamma$ -Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Alfa Aesar
Cloreto de rutênio (RuCl <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O)	Aldrich
Nitrato de cério (III) (Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	Alfa Aesar
Etanol	Synth
Água Destilada	
Ar sintético (ultrapuro)	AGA
Hidrogênio (99,95%)	AGA
Nitrogênio (99,9%)	AGA

## 4.2. Preparação dos Catalisadores

### 4.2.1. Preparação dos suportes

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de área superficial 220m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, foi utilizada como suporte. A alumina foi triturada e as partículas selecionadas com tamanho entre 60-80 mesh (diâmetro: 0,208 – 0,175mm). Após seleção, as partículas foram calcinadas a 500°C durante 3h sob ar sintético, para remoção de água superficial e estabilização térmica.

A CeO<sub>2</sub>, também utilizada como suporte, foi obtida através da calcinação do sal de nitrato de cério III hexaidratado, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, a 500°C por 3h sob fluxo de ar sintético.

A matriz CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada pelo método de impregnação. Pesou-se a quantidade necessária do sal Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, dissolveu-se em água, transferiu-se para um balão contendo a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, em seguida, este sistema foi acoplado em um evaporador rotativo de baixa pressão, mantido a 70°C até a remoção da maior parte do solvente. Após, foi levado à estufa a 80°C por 24h para retirar a água residual. Finalmente, as matrizes CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calcinadas a 500°C por 3h sob fluxo de ar sintético. Foram preparadas amostras (x)CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com variações percentuais mássicas de CeO<sub>2</sub>, cujos valores utilizados foram 0, 15, 20, 25 e 100%.

### 4.2.2. Impregnação do metal nos suportes

Pesou-se a quantidade necessária do sal precursor do metal (RuCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O), para obtenção de 3% em massa do metal nobre no catalisador. O metal foi impregnado nos suportes seguindo a mesma metodologia utilizada na preparação dos suportes.

Após a impregnação do metal, os precursores foram calcinados a 600°C por 3h, sob fluxo de ar sintético de 30 mL.min.<sup>-1</sup>, para obtenção da fase óxida dos catalisadores.

### 4.3. Caracterização dos Catalisadores

Através da caracterização dos catalisadores pode-se determinar as propriedades físicas e químicas dos sólidos preparados, identificando as estruturas e morfologias presentes, e assim adquirir informações relevantes para compreender melhor o fenômeno catalítico. Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios-X, difração de raios-X pelo método do pó, espectroscopia de ultra-violeta e visível, fisissorção de nitrogênio e redução a temperatura programada, com o objetivo de analisar a composição química e de identificar e caracterizar as espécies presentes nos catalisadores.

#### 4.3.1. Área superficial específica (método B.E.T.)

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas da monocamada pode ser calculado através do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura e com ele determina-se a área superficial. Este método de determinação da área superficial de sólidos baseia-se na equação B.E.T., descrita pela Equação 1.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C - 1)}{C.V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

V = volume de N<sub>2</sub> adsorvido a pressão relativa P/P<sub>0</sub>;

V<sub>m</sub> = volume de N<sub>2</sub> para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P<sub>0</sub> = pressão de saturação do N<sub>2</sub> líquido;

C = constante do sistema gás-sólido.

A partir da quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido, determinada experimentalmente através de adsorções e dessorções a diferentes pressões relativas P/P<sub>0</sub>, constrói-se a isoterma de adsorção, ou seja, com (1/V)<sub>x</sub>[P/(P<sub>0</sub>-P)] em função de P/P<sub>0</sub> obtém-se uma reta que permite determinar os valores de V<sub>m</sub> e C, a partir dos coeficientes linear e angular da reta. A área específica do sólido pode ser calculada pela Equação 2.

$$S_{\text{BET}} = n \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{M_a} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

$$n = 6,023 \cdot 10^{23} / 22,414 \text{ (moléculas/L);}$$

M<sub>a</sub> = massa da amostra (g);

σ = área de cobertura de uma molécula de N<sub>2</sub> adsorvido (16Å<sup>2</sup>). (CARDOSO, 1987)

#### **4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)**

A análise de microscopia eletrônica de varredura permite a investigação da morfologia dos catalisadores, através da construção da imagem ponto-a-ponto e, quando acoplada ao EDX, permite a obtenção de informações superficiais, por executar um mapeamento elementar da superfície do catalisador, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte.

Na análise de EDX, os raios-X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas

---

proporcionais a energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E) que, por sua vez está relacionada com a frequência da onda eletromagnética/raios-X ( $\nu$ ), pela relação  $E = h\nu$ , sendo h a constante de Planck (MARINA 2003). A equação de Moseley (Equação 3), pode ser reformulada em termos de energia conforme a Equação 4.

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad \text{Equação 3}$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad \text{Equação 4}$$

onde:

**E** são fótons de energia

**h** é a constante de Planck

**Z** é o número atômico do elemento X

**C** é uma constante.

Esta carga elétrica (E) é transformada num pulso pelo transistor de efeito de campo, sendo proporcional a energia do fóton que é amplificado e transferido ao processador de dados. Portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação.

Fótons de energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector de EDX quase simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. O espectro de raios-X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra.

Na preparação das amostras, foram feitas pastilhas dos catalisadores  $3\%Ru/CeO_2$ ,  $3\%Ru/Al_2O_3$  e  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ . A pastilha foi colada no porta-amostra com

---

fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, sua borda foi envolvida com tinta prata e a amostra foi pulverizada com carbono em uma metalizadora Battec MCS 010, para a redução da carga estática.

As análises de EDX com mapeamento elementar foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

#### 4.3.3. Difração de raios-X (DRX) pelo método do pó

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

No método do pó, a amostra é submetida a um feixe de raios-X monocromático e as partículas de pó formam um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação a este feixe. As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são indicadas pela Lei de Bragg, Equação 5.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 5}$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $d$  é a distância entre dois planos,  $\theta$  é o ângulo entre os raios-X incidentes e o plano de rede,  $n$  é um número inteiro de máximos de interferência de onda, chamado de ordem de reflexão.

Com esta equação, pode-se conhecer a distância entre planos do cristal, sua orientação em relação ao feixe incidente e o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe.

As análises de DRX dos suportes e catalisadores foram realizadas em um difratômetro Siemens D 5000, o qual operava com radiação  $K\alpha$  do cobre 1,5405 nm, tensão de 40kV, corrente de 40mA, velocidade do goniômetro de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $3^\circ$  a  $80^\circ$ . A identificação das fases foi feita por comparação com os dados do JCPDS (1994).

#### **4.3.4. Espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-vis-NIR)**

A região do espectro eletromagnético de comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 200-400nm é conhecida como ultra-violeta e a região entre 400-700nm como visível, responsável pela cor das substâncias e objetos (ALVES 2001).

A absorção da radiação ultra-violeta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de  $10^{-8}$ s, sendo que em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia de absorção (transmissão) UV-Vis, cuja forma de relaxação é a não-radiada, isto é, sem re-emissão de luz.

Em geral, os espectros de compostos de metais de transição d, em solução ou no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas, situadas em altos valores de  $\lambda$  (350-700nm). Tais bandas são atribuídas às

---

transições d-d, e via-de-regra, são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição d. Por outro lado, em valores mais baixos de comprimento de onda (geralmente < 350nm) são observadas bandas mais intensas, que correspondem as transições eletrônicas permitidas, ou seja, às chamadas bandas de transferência de carga (TC). Tais bandas são de grande importância e valia na caracterização e estudos de catalisadores, por fornecer não apenas informações sobre as propriedades do sólido no “bulk”, como também aspectos da superfície do catalisador, como vibrações e transições eletrônicas das moléculas adsorvidas e transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição.

Os catalisadores, em grande maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas áreas superficiais. Isto gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado na região do infravermelho, visível e ultra-violeta.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra como a referência. A luz espalhada pela amostra e a espalhada pela referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), que encontra-se interfaceada a um software, o qual através de funções matemáticas correlaciona os dados da análise segundo a teoria Schuster-Kubelka-Munk (S.K.M.), na qual o fluxo de luz incidente e espalhada é aproximado a dois fluxos perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém em direções opostas, onde um deles é o fluxo da iluminação monocromática, enquanto o outro é o fluxo da luz difusivamente espalhada.

A reflexão difusa da amostra ( $R_{\infty}$ ), uma das funções matemáticas desenvolvidas pelo software, está relacionada a uma absorção aparente ( $K$ ) e a um coeficiente aparente de espalhamento ( $S$ ) através da função S-K-M ou Kubelka-Munk (K-M), Equação 6.

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S \quad \text{Equação 6}$$

onde,  $R_{\infty}$  é igual a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

A Equação 6 é válida nas seguintes condições:

- irradiação da amostra, na forma de pó, por uma radiação monocromática;
- espalhamento de luz isotrópica;
- distribuição uniforme dos íons de metais de transição;
- ausência de fluorescência.

As análises de UV-Vis-NIR foram realizadas em um equipamento Cary 5G UV-vis-NIR Spectrophotometer Varian.

#### **4.3.5. Redução à temperatura programada (RTP)**

O método de redução à temperatura programada tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. A técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor diluído em um gás inerte, o que permite a medida do consumo de  $H_2$  mediante um detector de condutividade térmica.

Redução à temperatura programada pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies oxidas presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução. Este processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes. O perfil de RTP- $H_2$  consiste de um ou uma série de

---

picos, que são obtidos registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de  $H_2$ . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de  $H_2$  consumida na redução da espécie em questão. Os fatores que mais influenciam na curva de RTP são velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração do gás redutor na mistura.

Para a realização da análise de redução a temperatura programada, colocou-se em um reator de quartzo, na forma de “U”, uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação. A amostra de catalisador (50mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

O conjunto foi aquecido a uma taxa de  $10^{\circ}C.min^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $1000^{\circ}C$ , sob fluxo gasoso de  $30mL.min^{-1} H_2/N_2$  (5,95% v/v), mantido através de um controlador de fluxo mássico. A água produzida nas reações de redução foi capturada por um “trap” previamente resfriado com gelo. A calibração do consumo de  $H_2$  foi realizada utilizando-se óxido de cobre,  $CuO$ , o qual apresenta um pico de redução bastante característico.

As análises de RTP- $H_2$  foram realizadas nas mesmas condições, para todos os catalisadores, em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com um detector de condutividade térmica.

---

## 4.4 Ensaio Catalíticos

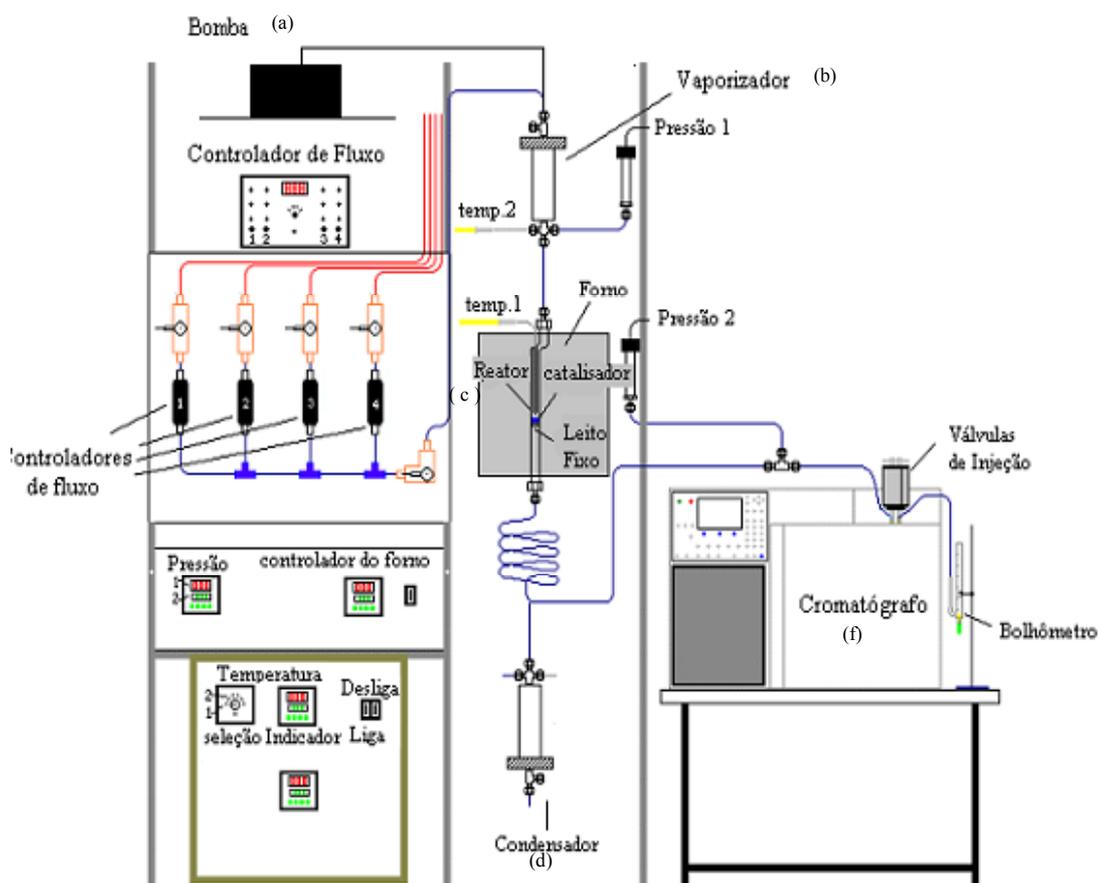
Após a caracterização dos catalisadores, estes foram avaliados na reforma a vapor do etanol e na reforma oxidativa do etanol, através de uma linha de reação catalítica acoplada a um cromatógrafo a gás para a identificação e quantificação, em linha, dos gases formados durante as reações.

A linha de testes catalíticos que foi utilizada está mostrada na Figura 2.

A mistura água/etanol da alimentação foi conduzida por uma bomba de baixa vazão (a) até o evaporador que se encontrava a 180°C (b). Após sair do evaporador, na fase gasosa, os reagentes seguiam para o reator (c) que estava situado dentro do forno de aquecimento. A temperatura do forno era controlada através de um controlador de temperatura. A mistura efluente do reator passava por um condensador (d), onde ocorria a separação da fase líquida e gasosa. A fase gasosa atravessava primeiramente um filtro empacotado com zeólita (e), cuja função era reter possíveis vestígios da fase líquida. A análise desta fase gasosa foi realizada em um cromatógrafo Varian modelo CG-3800, com dois canais (f). O primeiro canal possuía duas colunas em série, uma Porapak-N de 2m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3m de comprimento, ambas de 1/8" de diâmetro interno e utilizava hélio como gás de arraste. A Porapak-N era destinada à separação do CO<sub>2</sub> e eteno, enquanto que a peneira molecular 13X foi utilizada para a separação de N<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e este foi utilizado exclusivamente para quantificação do H<sub>2</sub>, sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em ambos canais, o detector utilizado foi um detector de condutividade térmica (TCD).

O cromatógrafo era acoplado por uma interface ao computador, o qual através de um software adequado realizava a injeção da amostra a ser analisada automaticamente,

pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.



**Figura 2:** Linha de reação utilizada para testes catalíticos.

A fase líquida ficava retida até o final da reação quando era coletada para análise dos produtos líquidos. Estes foram analisados em um cromatógrafo HP modelo 5890 com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar FFAP de 25cm, com diâmetro interno de 0,2mm e espessura do filme de 0,33 $\mu$ m. a temperatura de início da corrida foi de 30°C e a temperatura final foi 200°C, com aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, sendo o H<sub>2</sub> o gás de arraste.

#### 4.4.1. Condições de operação dos ensaios catalíticos

Em um reator tubular de quartzo contendo uma placa sinterizada foi depositada a massa (150mg) do catalisador analisado e promoveu-se então a redução dos catalisadores “in situ” para a posterior realização da reação catalítica, visto que a fase ativa é a fase metálica. A condição de redução utilizada foi a seguinte:

Temperatura: 600°C

Velocidade de aquecimento: 10°C.min<sup>-1</sup>

Fluxo de gás: 40mL.min<sup>-1</sup>

Composição do gás: 99.95% H<sub>2</sub>

Tempo de redução: 60min.

Após a redução limpava-se o sistema com nitrogênio, enquanto atingia-se a temperatura desejada para a reação (400, 600 ou 700°C). Ao atingir esta temperatura, analisava-se o efluente no cromatógrafo e verificava-se se havia presença de hidrogênio no sistema, caso não houvesse, iniciava-se a reação catalítica.

Para iniciar a reação de reforma a vapor de etanol, desligava-se o nitrogênio e ligava-se a bomba de baixa vazão que continha a mistura água/etanol na razão molar 3:1, sendo a vazão constante de 2,5mL.h<sup>-1</sup>. O tempo de ensaio para todas as reações foi mantido em 6 horas.

Para iniciar a reação de reforma oxidativa do etanol, após 30 minutos do acionamento da bomba de baixa vazão que continha a mistura água/etanol (mantido nas mesmas condições de razão molar e vazão utilizadas na reforma a vapor), ligava-se o ar sintético, com 21% de O<sub>2</sub>, sob fluxo constante em 6,7mL.min<sup>-1</sup>, para evitar a oxidação da fase ativa já reduzida. A razão molar dos reagentes (água : etanol : oxigênio), no leito do reator foi

---

de 3:1:016, estando o sistema com excesso de água, como pode ser visto pela Reação 5, apresentada no item 1.

#### 4.4.2. Cromatografia gasosa

Cromatografia gasosa é uma técnica analítica que permite separações, identificações e medidas quantitativas de componentes de uma mistura quando é praticamente impossível fazê-las pelos meios convencionais.

A cromatografia gasosa pode ser classificada conforme o tipo de fase estacionária. Se a fase estacionária for sólida, ela recebe o nome de cromatografia gás-sólido. Se a fase estacionária for líquida, recebe o nome de cromatografia gás-líquido. O líquido é colocado como pequena película sobre um sólido inerte e a base para a separação é a partição da amostra nesta película que constitui a fase estacionária.

Na cromatografia a gás, um líquido volátil ou substância gasosa é carregado por uma fase móvel gasosa, chamado gás de arraste (geralmente He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>), sobre uma fase estacionária na parte interna de uma coluna capilar ou em um suporte sólido.

Quando o gás de arraste, contendo a amostra, flui através da coluna, os componentes da amostra são separados pela fase estacionária, retendo as substâncias de acordo com sua polaridade. Portanto, as moléculas que tiverem maior tendência em dissolverem-se na fase estacionária da coluna, terão uma velocidade de migração menor, ou seja, permanecerão mais tempo retidas na coluna. Em seguida, estas substâncias passam separadamente por detectores, cuja resposta é mostrada num registrador sob a forma de gráfico, denominado cromatograma.

O detector de condutividade térmica (TCD) mede a habilidade de uma substância transportar calor de uma região quente para uma região fria. No detector o eluato

da coluna cromatográfica passa por um filamento quente de tungstênio. Quando o constituinte em análise sai da coluna, a condutividade do fluxo diminui, o filamento torna-se mais quente, sua resistência térmica aumenta, e muda o potencial sobre o filamento. O detector mede a mudança no potencial.

A variação da resistência é facilmente medida por uma ponte de Wheatstone, obtendo-se um sinal que é enviado ao registrador. Como a variação da resistência é devida a presença da amostra, o registro será proporcional à quantidade de substância que atravessa o detector. Atualmente, os DCT trabalham com temperaturas de filamento constantes, variando-se a voltagem de alimentação que gera o sinal.

O DCT é muitas vezes chamado de detector universal já que tem resposta para praticamente todas as substâncias com exceção do gás de arraste que neste detector deve ter condutividade térmica elevada, isto é, pequena massa molecular como o hélio e hidrogênio.

O equipamento utilizado para análise dos produtos gasosos foi o Cromatógrafo à gás VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800. Para análise dos produtos líquidos formados durante as reações de reforma foi o Cromatógrafo à gás VANDEN – HP modelo VDC-5890A.

#### 4.4.3. Cálculo da conversão e dos rendimentos

O cálculo para rendimento em produtos partiu do princípio que 1 mol de etanol pode gerar até 6 mols de hidrogênio e 2 mol de dióxido de carbono, conforme mostrado pela reação global, Reação 2 (item1). A equação utilizada para o cálculo de formação de cada gás por mol de etanol, está apresentada como Equação 7.

$$Y_i = \frac{\frac{\text{Área}_{i\text{cromatograma}}}{\text{Área}_{i\text{máxima}}} \times F_{\text{molar total saída}}}{F_{\text{mol etanol alimentado}}} = \frac{F_{\text{mol}_i}}{F_{\text{mol etanol alim.}}} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

$Y_i$  = rendimento no produto  $i$

Área  $i$  máxima = área obtida com “looping” cheio

$F_{\text{molar total saída}} = (\text{vazão}_{\text{volumétrica}} \times P_{\text{ATM}}) / (R \times T_{\text{saída}})$

A Equação 8 foi utilizada para calcular a conversão de etanol.

$$X_{\text{etOH}} = \frac{F_{\text{etOH}}^0 - F_{\text{etOH}}}{F_{\text{etOH}}^0} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

onde:

$F_{\text{etOH}}^0$  = fluxo molar de etanol alimentado,

$F_{\text{etOH}}$  = fluxo molar de etanol na saída.

O número de mols de produtos líquidos formados foi obtido com auxílio da técnica de cromatografia a gás. Foram utilizados padrões externos. Prepararam-se várias soluções de concentrações conhecidas para se obter as curvas analíticas para cada um dos produtos formados, dentre eles, podem-se citar o etanol, éter etílico, acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético. Com base na curva analítica, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L<sup>-1</sup>. Multiplicando-se esta concentração pelo volume de líquidos condensado, determinou-se o número de mols de cada produto líquido formado durante a reação. Dividindo-se este número de moles pelo tempo de reação, obtinha-se o fluxo molar médio produzido de cada líquido. O cálculo da formação dos produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado está descrito na Equação 9.

---

---

$$\text{Rendimento}_{\text{prod.}} = \frac{F_{\text{mol prod.}}}{F^{\circ}_{\text{etOH}}} \quad \text{Equação 9}$$

onde:

$F_{\text{mol prod.}}$  é o fluxo molar do produto  $i$ ,

$F^{\circ}_{\text{etOH}}$  é o fluxo molar de etanol alimentado.

A seletividade percentual para os componente gasosos em função do tempo de reação, foi calculada conforme a Equação 10.

$$S_i(\%) = \frac{F_{\text{mol produto } i}}{\sum_{j=1}^n F_{\text{mol produzido } j}} \quad \text{Equação 10}$$

onde:

$F_{\text{mol produto } i}$  = fluxo molar do componente gasoso  $i$

$F_{\text{mol produzido } j}$  = fluxo molar total dos gases produzidos

---

#### 4.5. Análise Elementar – Determinação de Carbono

Esta análise pode ser utilizada para determinar as percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos em produtos orgânicos e inorgânicos, bem como em substâncias de natureza e origem distintas, podendo ser amostras sólidas, líquidas e gasosas (CIENFUEGOS 2000).

O princípio de operação é baseado em três passos seqüenciais: a amostra é retida em um porta-amostra, confeccionado de estanho, é energeticamente oxidada, gerando um fluxo de gás que é arrastado para dentro de uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação e identificação dos picos por meio de um detector de condutividade térmica.

O ponto principal da operação é a combustão da amostra, que deve ser quantitativa e instantânea de forma que os gases possam ser eficazmente injetados na coluna cromatográfica, onde o detector apresentará os sinais elétricos referentes a cada substância. A amostra é encapsulada e colocada em um “autosampler” sob atmosfera inerte de nitrogênio, após isso, é introduzida em um reator vertical de quartzo aquecido a 1000°C sob fluxo constante de hélio (gás de arraste) aquecido. Para a amostra entrar em combustão, o fluxo do gás de arraste é enriquecido com oxigênio de alta pureza, desta forma mantém-se uma forte atmosfera oxidante que garante total combustão. Para os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, as substâncias analisadas pelo detector após a combustão são, respectivamente, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

O equipamento utilizado foi o Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O, equipado com coluna Porapak QPS.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Área Superficial (Método B.E.T.)

Na Tabela 1 encontram-se os valores de área superficial específica para os suportes empregados nos catalisadores.

**Tabela 1:** Caracterização textural dos suportes.

<b>Suporte</b>	<b>Área Superficial (<math>m^2/g</math>)</b>
$Al_2O_3$	220,0
$_{15\%}CeO_2-Al_2O_3$	132,9
$_{20\%}CeO_2-Al_2O_3$	126,8
$_{25\%}CeO_2-Al_2O_3$	109,6
$CeO_2$	47,2

A análise dos resultados da área superficial dos suportes mostra que em relação a alumina pura, ocorreu um decréscimo da área com o aumento do teor de céria, apresentando uma redução maior que 50% quando adicionou-se 25% de céria sobre a alumina. Este decréscimo deve-se ao fato da impregnação de céria sobre a alumina levar a um recobrimento dos poros de menor diâmetro da alumina, proporcionando uma diminuição da área superficial.

## 5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Com as análises de EDX obteve-se uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras estudadas. A Tabela 1, mostra a média percentual elementar dos catalisadores analisados, assim como seus respectivos valores teóricos, pré-estabelecidos. Pode-se observar que todas as amostras de catalisadores analisadas apresentaram uma percentagem elementar superior a estimada.

Através desta análise, pode-se afirmar que houve a formação das fases óxidas de rutênio e cério, a partir de seus sais precursores, após a etapa de calcinação, devido a presença relativa do elemento oxigênio, requerida pelos elementos Ru, Ce e Al, para obtenção de seus respectivos óxidos.

**Tabela 2:** Média percentual dos elementos investigados por EDX.

Catalisador	EDX				Teórico			
	Ru (%)	Al (%)	Ce (%)	O (%)	Ru (%)	Al (%)	Ce (%)	O (%)
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25	55,12	--	40,63	3,00	51,34	--	46,66
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	40,99	19,93	35,48	3,00	36,25	16,28	44,47
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	3,08	--	84,19	12,72	3,00	--	78,97	18,03

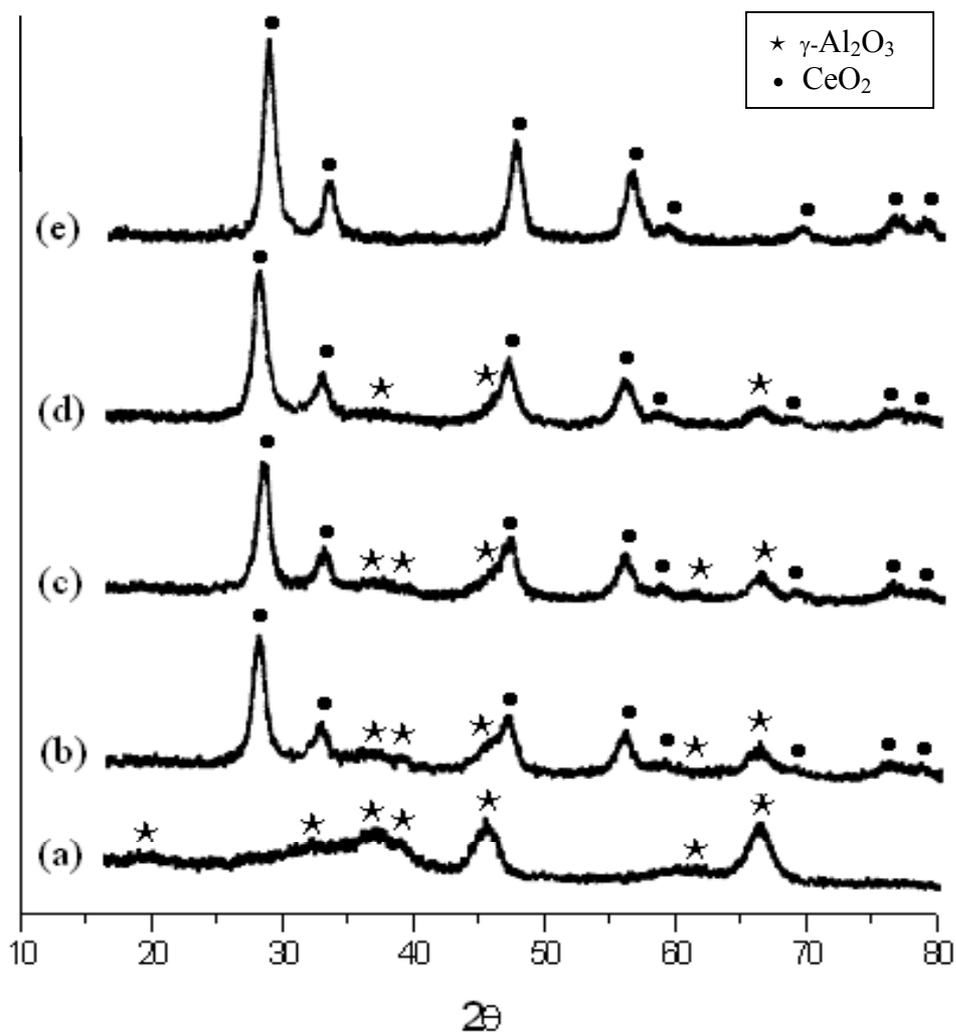
As análises de EDX, para cada catalisador, foram feitas em três pontos distintos de uma mesma amostra, correspondendo a percentagem local de cada elemento. Os valores destas medidas são mostrados no APÊNDICE B, e pode-se observar que os elementos Ru, Ce e Al estão presentes em todas as amostras analisadas, assim como em toda a superfície do catalisador, porém com regiões ricas e pobres dos elementos individualmente.

### 5.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, 15%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 25%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após calcinação a 500°C/3h, são mostrados na Figura 3. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS (1994), que se encontram no Apêndice C.

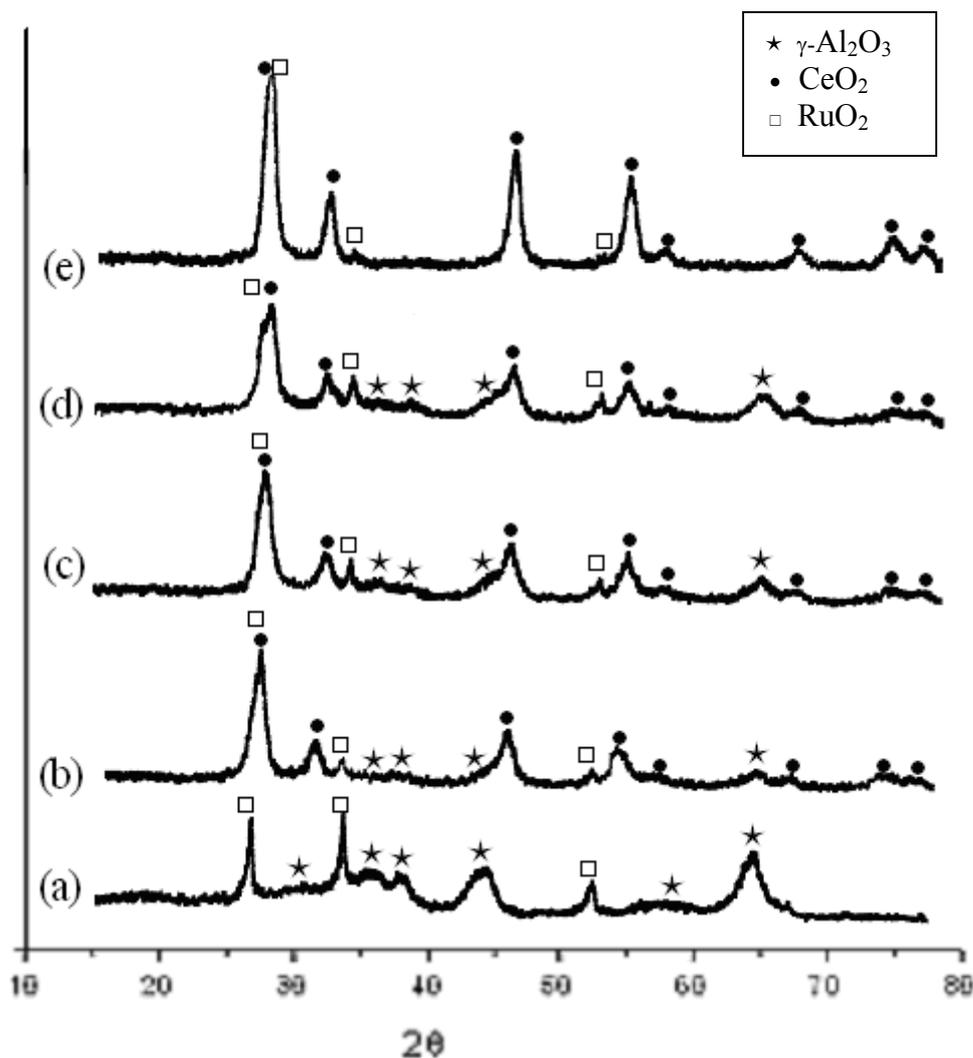
As amostras contendo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub> puras mostram os picos de difração característicos de cada óxido, conforme padrões da literatura. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou picos centrados em ângulos de Bragg  $2\theta = 18,5; 31,8; 36,5; 38,8; 45,0; 60,0$  e  $66,2^\circ$ , sendo alargados e de baixa intensidade, indicando a baixa cristalinidade do suporte, enquanto a CeO<sub>2</sub> mostrou picos em  $2\theta = 28,2; 32,8; 47,1; 56,0; 58,8; 69,1; 76,3$  e  $78,5^\circ$ , de maior intensidade, picos estes responsáveis pela estrutura fluorita, cúbica de face centrada, (MONTEIRO et. al. 2001) característico do suporte céria.

Para os suportes 15%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 25%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> todos os picos de difração dos óxidos isolados estão presentes, porém com menor intensidade quando comparados aos suportes puros da CeO<sub>2</sub> e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também pode ser observado que a intensidade dos picos referentes ao CeO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da adição de céria ao suporte, enquanto a intensidade dos picos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é reduzida, indicando que ocorreu uma mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração.



**Figura 3:** Difratogramas de raios-X dos suportes calcinados a 500°C/3h. (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) 15% $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c) 20% $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (d) 25% $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (e)  $\text{CeO}_2$ .

Os resultados da difração de raios-X dos catalisadores  $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ ,  $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , após calcinação a 600°C/3h, são mostrados na Figura 4.



**Figura 4:** Difractogramas de raios-X dos catalisadores após calcinação a  $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ . (a)  $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (d)  $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (e)  $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .

No catalisador  $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$  os sinais referentes ao  $\text{CeO}_2$ , já comentados, estão bem definidos e os sinais em  $2\theta = 27,0$ ,  $34,5$  e  $53,5^\circ$  foram atribuídos ao  $\text{RuO}_2$ , como podem ser observados pelos padrões, que encontram-se no Apêndice C. O sinal em  $2\theta = 27,0^\circ$ , pode estar sobreposto ao sinal do  $\text{CeO}_2$  em  $28,2^\circ$ . A adição de rutênio ao suporte céria diminuiu a intensidade do pico de  $\text{CeO}_2$  em  $28,2^\circ$  (Figuras 3 e 4).

No catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  pode-se verificar os sinais referentes a  $\gamma-Al_2O_3$ , bem como sinais em  $2\theta = 27,0; 34,5$  e  $53,5^\circ$  que, novamente, foram atribuídos ao óxido de rutênio.

Nos catalisadores  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ ,  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  e  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  verificou-se a presença de picos referentes a  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ , e  $RuO_2$ . Nestes catalisadores os sinais referentes a  $\gamma-Al_2O_3$  diminuíram de intensidade quando comparados com os obtidos no catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ , e os sinais referentes ao  $RuO_2$ , presentes no  $3\%Ru/Al_2O_3$ , perderam sua intensidade nos catalisadores de Ru suportados em  $15\%CeO_2-Al_2O_3$ ,  $20\%CeO_2-Al_2O_3$  e  $25\%CeO_2-Al_2O_3$ , provavelmente pelo efeito da adição da céria, que tem como característica, melhorar a dispersão da fase óxida impregnada.

#### 5.4. Espectroscopia na Região do Ultra-Violeta e Visível (UV-vis-NIR)

O dióxido de cério cristalino tem uma forte absorção na região do UV com absorção até o comprimento de onda de 400nm (RAO et. al 2001). De acordo com BENSALÉM et. al. (1995), o comprimento de onda de absorção do UV é muito sensível ao tamanho de partículas de materiais semicondutores, tais como céria. O espectro de UV mostra três bandas estreitas na extensão de 200-350nm para cristalitos de  $CeO_2$ . Estas bandas são atribuídas a transferência de carga O-Ce envolvendo um número de íons  $Ce^{+4}$  da superfície com diferentes números de coordenação. O número de coordenação de íons  $Ce^{+4}$  superficiais pode variar entre 4 e 8, sendo o último, o número de coordenação do  $Ce^{+4}$  interno.

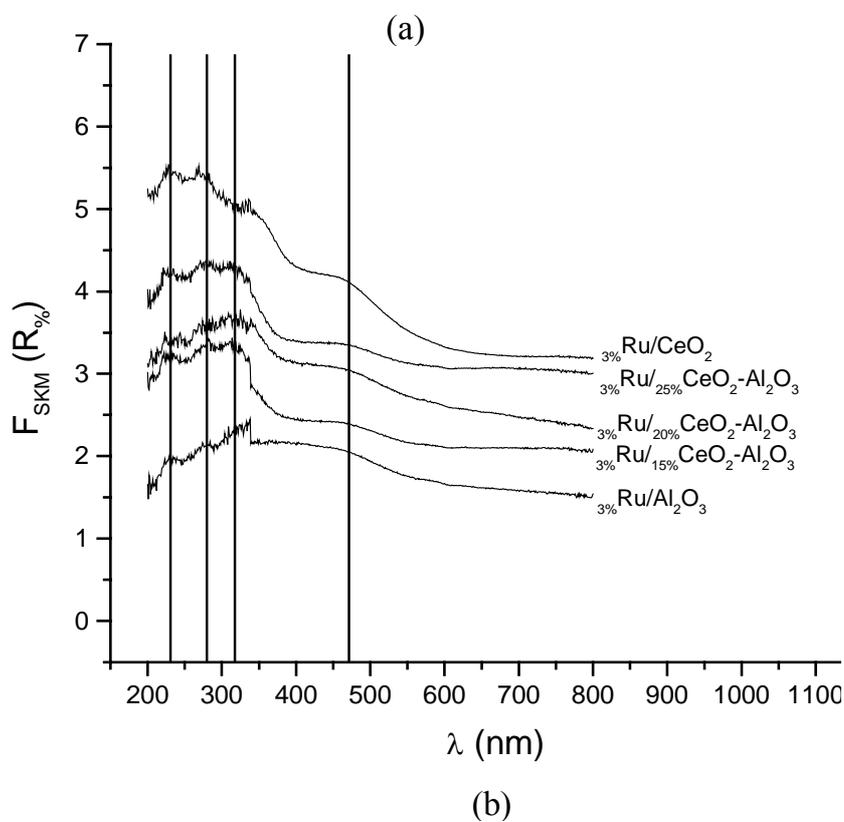
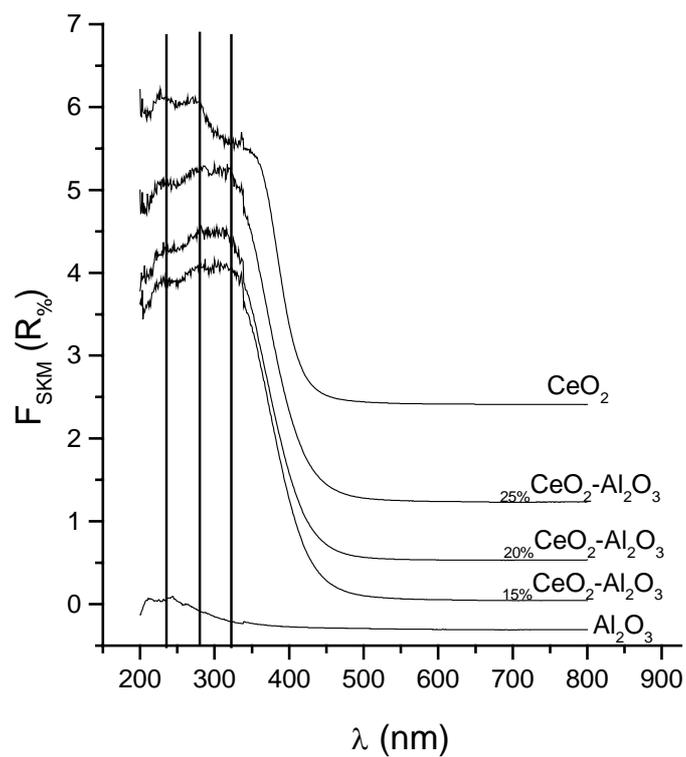
A transição de transferência de carga  $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$  tem sido especificamente usada para avaliar a redução  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$ , que é um importante fator relacionado a capacidade de estocagem de oxigênio de  $CeO_2$ .

---

Os espectros de UV dos suportes  $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , assim como dos catalisadores estudados, são mostrados na Figura 5a e b, respectivamente. Várias bandas de absorção são observadas na região UV entre 200 e 400nm e na região do visível entre 400 e 600nm.

Os espectros de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puros exibiram um espectro composto de duas entradas de absorções diferentes, características do  $\text{CeO}_2$  (400nm) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (300nm). O espectro UV mostra, na Figura 5a, para os suportes  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15, 20, 25 e 100% de  $\text{CeO}_2$ ), três bandas de absorção em 231, 280 e 320nm. A intensidade destas bandas fortes, vistas no espectro do suporte puro  $\text{CeO}_2$ , é reduzida conforme se diminui a adição de céria ao suporte alumina, porém sem sofrerem nenhuma mudança na posição das bandas. As bandas em 231 e 280nm no espectro UV-vis de  $\text{CeO}_2$  podem ser designadas para transição de transferência de carga  $\text{Ce}^{+3} \leftarrow \text{O}^{-2}$  e  $\text{Ce}^{+4} \leftarrow \text{O}^{-2}$ , respectivamente. A banda em 320nm, no maior  $\lambda$  no espectro UV, pode indicar a transição interbanda da  $\text{CeO}_2$ . Estes resultados estão de acordo com os obtidos por RAO et. al. (2001).

Na Figura 5b são mostrados os espectros de UV-vis dos catalisadores de  $3\%_{\text{Ru}/x}\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pode-se observar um mesmo comportamento entre as bandas dos catalisadores e seus respectivos suportes, apresentando absorções nos mesmos comprimentos de onda, com uma pequena diminuição na intensidade das bandas, tanto quando se comparam os espectros dos suportes com seus respectivos catalisadores, como quando diminui a adição de céria ao suporte.



**Figuras 5:** Espectros de UV-vis NIR; (a) dos suportes e (b) dos catalisadores.

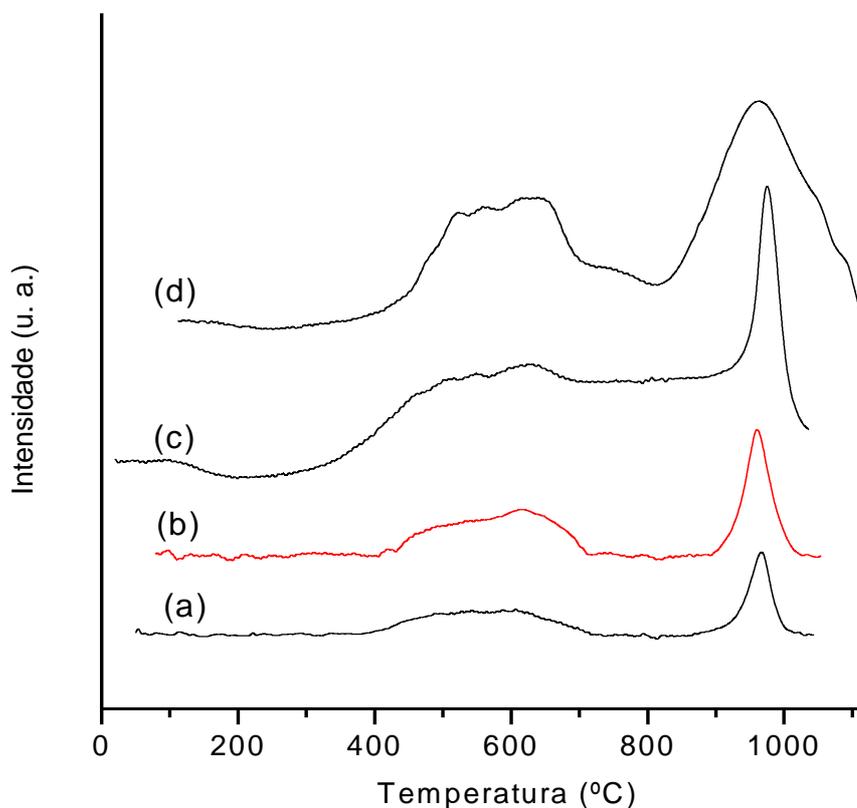
O catalisador  $3\% Ru/Al_2O_3$ , ao contrário do suporte puro, apresentou bandas de absorção em 229, 276, 317nm, ficando evidente que estas bandas são referentes ao óxido de

---

rutênio, que por sua vez, são as mesmas bandas obtidas nos espectros de UV-vis do suporte de  $\text{CeO}_2$  e do catalisador  $3\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , repetindo-se em todos os demais suportes e catalisadores. Portanto, pode-se afirmar que os óxidos de Ce e Ru absorvem nos mesmos comprimentos de onda, com uma única diferença para o óxido de rutênio, que também apresentou uma absorção na região do visível, uma banda larga com máximo em 462nm, não observada nos suportes, porém intensificada a medida em que céria é adicionada ao suporte catalítico, podendo ser atribuída a transições d-d do metal Ru, transmissão esta responsável por sua cor, como descrito no item 4.3.4.

### **5.5. Redução à temperatura programada (RTP)**

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentadas, respectivamente, as curvas de redução dos suportes e catalisadores, onde se tem o consumo de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos presentes em função da temperatura, cujas áreas de consumo real de  $\text{H}_2$  para os suportes e catalisadores são apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Os dados foram obtidos, conforme cálculos apresentados no Apêndice D.



**Figura 6:** Curvas de redução a temperatura programada (RTP) dos suportes: (a) 15%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 20%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 25%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d)CeO<sub>2</sub>. Sensibilidade utilizada de 12X.

Os óxidos de cério são capazes de armazenar oxigênio quando se encontram em uma atmosfera oxidante e de liberar oxigênio quando se encontram em atmosfera redutora. Esses processos ocorrem através da dupla redox  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$  (HOLMGREN E ANDERSSON 1998). Portanto, o perfil de redução do sólido em atmosfera de H<sub>2</sub> está relacionado com este processo redox e com a possibilidade de liberar oxigênio.

Na Figura 6, pode-se observar que a redução do óxido de cério puro ou impregnado na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresenta picos de redução em regiões de baixa temperatura (~500 e 620°C) e em regiões de altas temperaturas (~1000°C), similares aos resultados apresentados por FEIO et. al. (2005) e SANTOS et. al. (2005b). Uma vez que o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não

apresenta picos de redução nesta faixa de temperatura, os picos na região de baixa temperatura são atribuídos à redução da superfície de cério recoberta por oxigênios (ânions  $O^{2-}$  ou  $O^-$ ) com formação de óxidos de cério não estequiométricos ( $Ce_yO_x$ ). O pico na região de alta temperatura pode ser atribuído à redução de espécies de  $CeO_2$  que estão aglomerados ou no “bulk” do material, devido a eliminação de ânions  $O^{2-}$  da estrutura de céria, acarretando na formação de  $Ce_2O_3$  (SANTOS et. al. 2005b). Os picos de redução tornam-se mais intensos com o aumento da adição de  $CeO_2$  ao suporte.

A área dos picos referentes às curvas de redução a temperatura programada dos suportes, indica que não houve a redução total dos íons  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$ , tanto superficiais como do “bulk”, conforme mostra a Tabela 3, pois o número de mols de  $H_2$  teoricamente necessários para esta redução é muito maior que o apresentado pelas áreas dos picos.

**Tabela 3:** Dados obtidos através das curvas de RTP para os suportes.

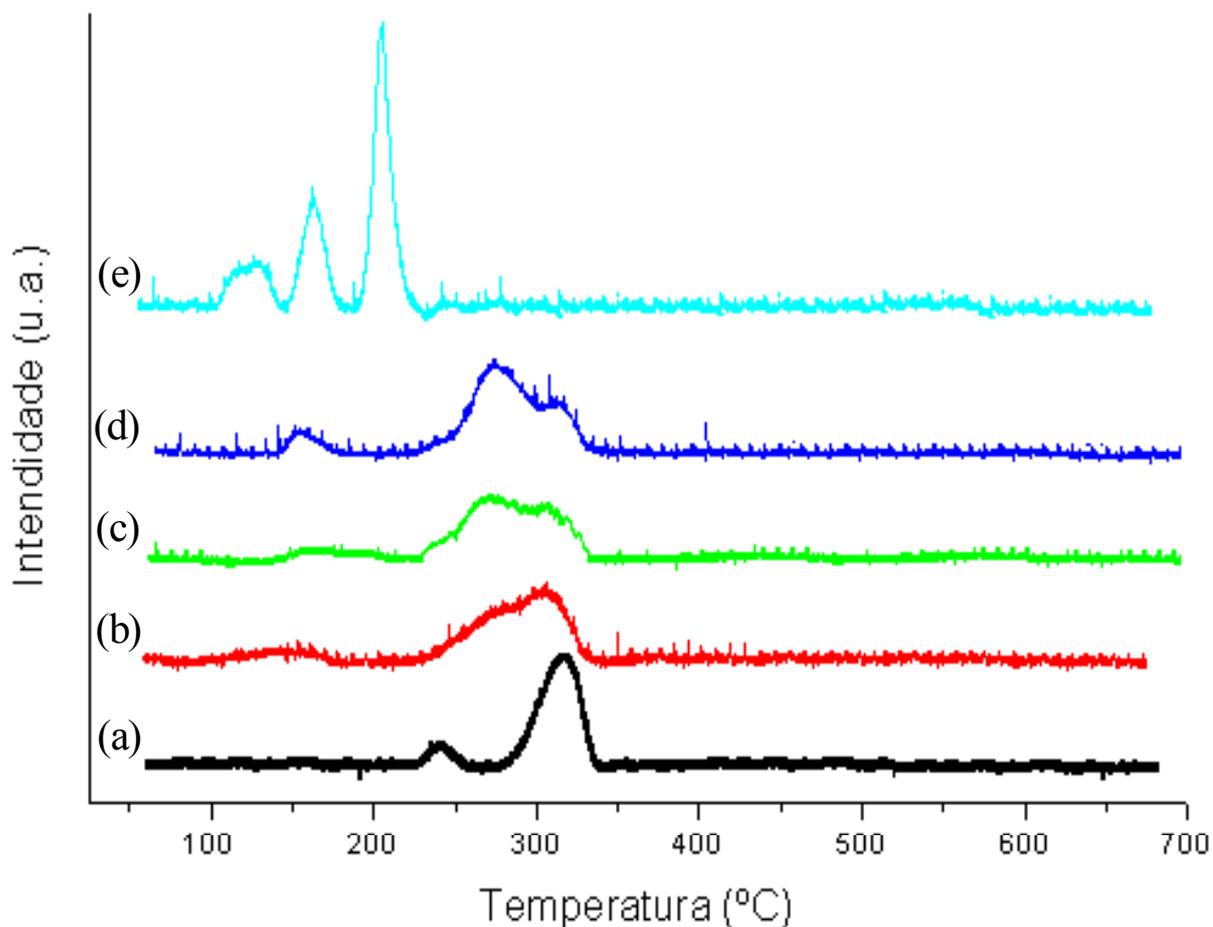
	15% $CeO_2-Al_2O_3$	20% $CeO_2-Al_2O_3$	25% $CeO_2-Al_2O_3$	$CeO_2$
<b><math>A_T</math> Sensib. 12X</b>	22607,0	39189,6	52735,6	117819,2
<b><math>A_T</math> Sensib. 1X</b>	1862,6	3228,9	4345,1	9709,5
<b>Nºmol <math>CeO_2</math> em 50mg (<math>10^{-5}</math> mol)</b>	4,36	5,81	7,26	29,0
<b>Consumo teórico de <math>H_2</math> (<math>10^{-5}</math> mol)</b>	2,18	2,90	3,36	14,5
<b>Cons. real total de <math>H_2</math> (<math>10^{-5}</math> mol)</b>	0,78	1,35	1,81	4,05

Segundo HOSOKAWA (2005) o  $RuO_2$  tem somente um pico de redução, ocorrendo uma mudança direta de  $Ru^{+4}/Ru^0$ , sem formar estados de valência intermediários, tais como  $Ru^{+3}$  ou  $Ru^{+2}$ . Entretanto, o perfil de RTP obtido para  $3\%Ru/Al_2O_3$ , Figura 7a, apresentou 2 picos de redução, cujo consumo de  $H_2$  foi inferior ao necessário para redução completa de  $RuO_2$  a  $Ru^0$ , como demonstrado na Tabela 4, sugerindo a presença de menores

---

estados de oxidação para o rutênio, justificando assim o menor consumo de  $H_2$  no RTP. Em concordância com este argumento, encontra-se o trabalho de Mazzieri et. al. (2003), que identificou a redução de  $RuCl_3$ , mesmo após calcinação da amostra a  $500^\circ C$ , indicando que o sal precursor não é completamente convertido a  $RuO_2$ , permanecendo a presença de algumas espécies de cloretos ( $RuCl_x$ ), que por sua vez, contribuiriam para um menor consumo de  $H_2$ , assim como para redução em maiores temperaturas, do que para o  $RuO_2$ .

Com a adição de 15, 20 e 25% de  $CeO_2$  ao catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ , Fig. 7 (b, c, d), os perfis de RTP apresentaram 4 picos, o primeiro, em menor temperatura, em torno de  $150^\circ C$ , e os demais apresentaram-se sucessivamente, na faixa de 230 a  $315^\circ C$ , sugerindo que a presença de  $CeO_2$  no catalisador acarreta na existência de vários estados de oxidação para o Ru. Outra evidência da validade desta hipótese foram os baixos valores obtidos no consumo de  $H_2$ , indicando a formação de vários óxidos de Ru durante a etapa de calcinação dos catalisadores. Outra possibilidade pode ser atribuída ao fato do cloro residual diminuir a quimissorção de  $H_2$  pela céria. De fato, tem sido mostrado (DAMYANOVA et. al. 2003) que cloretos podem substituir íons de oxigênio na estrutura da céria durante a redução sob fluxo de  $H_2$  e formar espécies de  $CeOCl$  ou  $Ce(OH)_2Cl$  diminuindo a OSC da céria e consequentemente o número de átomos de oxigênio disponíveis para reduzir. Também foi observado que a adição de  $CeO_2$  ao catalisador, aumentou a área dos picos de redução nas temperaturas entre  $150^\circ C$  e  $275^\circ C$ , o que está em coerência com os resultados obtidos por RAO et al. (2003) e Santos (2005b), onde afirmam que a adição de um metal nobre em um catalisador contendo cério, promove a redução do cério em temperatura bem inferior à obtida com o suporte puro, devido ao efeito “spillover” do  $H_2$ , sendo mais pronunciadas nos catalisadores com maior adição de  $CeO_2$ .



**Figura 7:** Curvas de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores: (a)  $3\%Ru/Al_2O_3$ ; (b)  $3\%Ru/15\%CeO_2/Al_2O_3$ ; (c)  $3\%Ru/20\%CeO_2/Al_2O_3$ ; (d)  $3\%Ru/25\%CeO_2/Al_2O_3$ ; (e)  $3\%Ru/CeO_2$ . Sensibilidade utilizada 1X

Com o catalisador  $Ru/CeO_2$ , onde o suporte é composto integralmente por cério ( $CeO_2$ ), o perfil do RTP, Figura 7e, também demonstrou ser composto por estados de valências intermediários de rutênio, contendo 3 picos de redução, assim como apresentado por HOSOKAWA et. al (2005). Entretanto, seus picos de redução se encontram em temperaturas inferiores aos catalisadores de suporte misto ou de  $Al_2O_3$ , o que pode estar relacionado as diferentes interações metal-suporte, assim como a presença da  $CeO_2$  também leva a um decréscimo na temperatura de redução de espécies de óxidos de metal nobre

(DAMYANOVA, 2003). Contudo, o maior consumo de hidrogênio, Tabela 4, obtido na redução de catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub>, pode ser atribuído a redução de céria superficial interagido com espécies de Ru.

**Tabela 4:** Dados obtidos através das curvas de RTP para os catalisadores.

	${}_{3}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	${}_{3}\text{Ru}/_{15}\text{Ce-Al}$	${}_{3}\text{Ru}/_{20}\text{Ce-Al}$	${}_{3}\text{Ru}/_{25}\text{Ce-Al}$	${}_{3}\text{Ru}/\text{CeO}_2$
<i>A<sub>T</sub> Sensib. IX</i>	4867,3	5813,4	6138,7	6969,9	8598,3
<i>N<sup>o</sup>mol RuO<sub>2</sub> em 50mg (10<sup>-5</sup>mol)</i>	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48
<i>N<sup>o</sup>mol CeO<sub>2</sub> em 50mg (10<sup>-5</sup>mol)</i>	---	4,23	5,63	7,04	28,2
<i>Consumo teórico de H<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>(10<sup>-5</sup>mol)</i>	2,96	2,96	2,96	2,96	2,96
<i>Consumo teórico H<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>(10<sup>-5</sup>mol)*</i>	---	2,11	2,81	3,52	14,1
<i>Consumo real total de H<sub>2</sub> (10<sup>-5</sup>mol)</i>	2,03	2,43	2,56	2,91	3,59

\* Em relação ao primeiro e segundo pico dos suportes contendo céria.

---

## 5.6. Ensaio Catalítico

A seguir serão apresentados, separadamente, os resultados obtidos para as duas séries de reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

Os resultados dos ensaios catalíticos para ambas as reações de reforma do etanol, serão apresentados em termos de seletividade percentual ( $S_{(%)}$ , como descrito no item 4.5.2.). Os produtos líquidos, assim como a deposição de carbono sobre o catalisador, foram analisados após o término da reação, portanto, para cada reação existe apenas um valor experimental. Por outro lado, a composição dos produtos gasosos foi acompanhada durante toda a reação, resultando em curvas que apresentam a seletividade percentual dos produtos gasosos versus tempo de reação.

### 5.6.1. Reação de reforma a vapor do etanol

#### 5.6.1.1. Conversão do etanol

Conforme a Equação 6, apresentada no item 4.5.2., pode-se determinar o quanto um catalisador é ou não ativo frente à reação analisada. Porém, deve-se ressaltar que a atividade catalítica pode não estar diretamente relacionada com sua seletividade, ou seja, um dado catalisador pode ser tanto ativo, como seletivo, para uma dada reação, assim como pode apresentar apenas uma destas características, ou até mesmo não ser ativo, nem seletivo.

A Tabela 5 apresenta os resultados da conversão do etanol para todos os catalisadores utilizados. Pode-se observar, para todos os catalisadores, que ocorreu um aumento na conversão do etanol, quando se aumentou a temperatura da reação de 400 a 700°C.

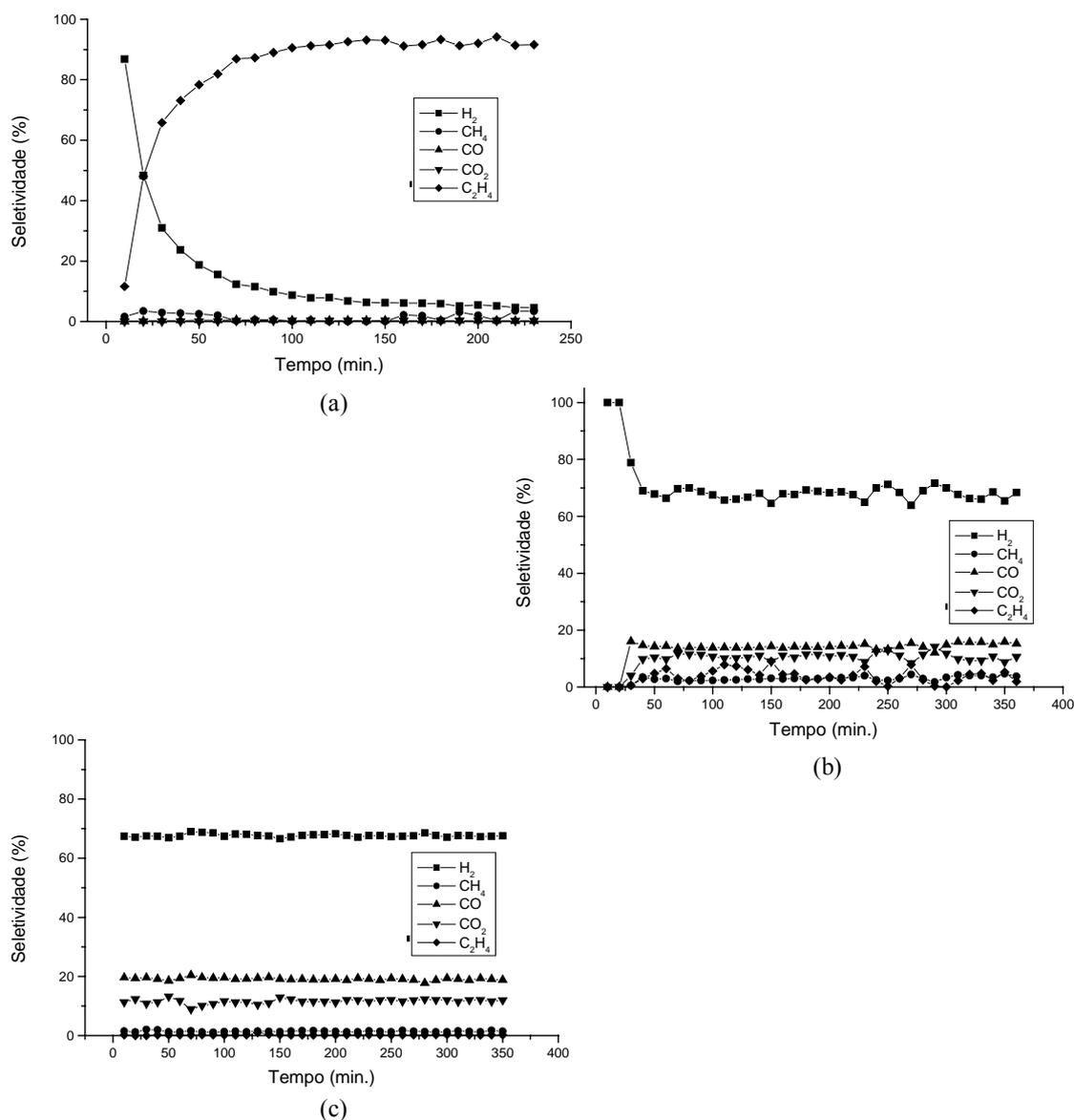
**Tabela 5:** Conversão do etanol (%) para os diferentes catalisadores utilizados

Catalisador	400°C	600°C	700°C
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,22	96,78	99,60
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,94	97,92	99,83
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,82	99,49	99,86
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,26	99,47	99,95
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	64,07	99,38	99,97

Todos os catalisadores analisados apresentaram uma grande variação na conversão do etanol quando se aumentou a temperatura da reação de 400°C para 600°C, e pouca variação quando se aumentou a temperatura da reação de 600°C para 700°C, uma vez que a 600°C a conversão de etanol foi quase completa e a 700°C foi praticamente total. Em relação à adição de céria ao suporte pode-se verificar que para cada temperatura analisada, a conversão de etanol aumentou com o aumento da adição de céria, concordando com os resultados já obtidos por outros pesquisadores (NAVARRO et. al. 2005; FEIO et. al. 2005).

5.6.1.2. Ensaios catalíticos sobre  $3\%Ru/Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  estão mostrados na Figura 8 e a Tabela 6 apresenta uma média dos resultados obtidos nestes ensaios.



**Figura 8:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C.

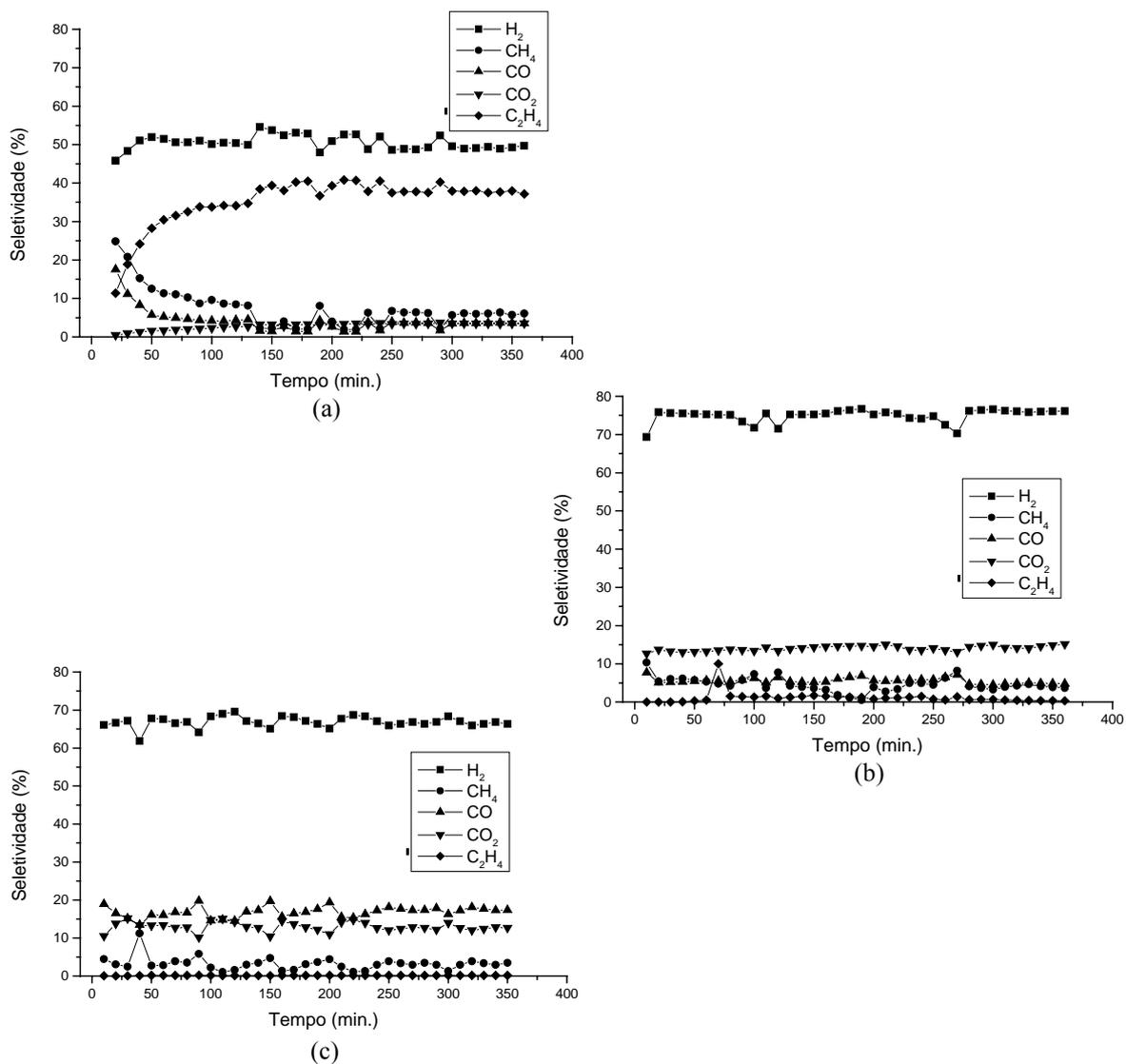
**Tabela 6:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C	700°C
H <sub>2</sub>	14,99	68,20	67,53
CH <sub>4</sub>	1,47	3,01	1,44
CO	0,28	14,39	19,38
CO <sub>2</sub>	0,17	10,49	11,44
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	83,07	3,93	0,21

Na Figura 8 e na Tabela 6, pode-se observar que o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  sob todas as temperaturas de reação, com exceção da reação a 400°C, foi ativo para a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor de etanol. O catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  a 400°C, apresentou uma conversão de etanol de 47,22% (Tabela 5), e seletividade para H<sub>2</sub> menor que 15%. A alta seletividade para eteno, maior que 80%, deve-se aos sítios ácidos da  $\gamma$ -alumina, responsáveis pela desidratação do etanol a eteno, Reação 8. Porém, com o aumento da temperatura reacional para 600°C, tem-se um aumento tanto na conversão de etanol, 96,78% (Tabela 5), quanto na seletividade para H<sub>2</sub>, aproximadamente 70%. Nesta condição, a seletividade para eteno foi inferior a 4%, ou seja, a reação de desidratação foi desfavorecida pelo aumento da temperatura. Este resultado concorda com o mostrado por RECHE (2004), onde a energia livre de Gibbs de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) de eteno, segundo a Reação 8, é pouco favorecida pelo aumento da temperatura, em relação as reações que tendem a formação de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>/CO, Reações 2 e 7 respectivamente, como mostra o APÊNDICE A. Com o aumento da temperatura da reação para 700°C, tem-se uma seletividade para H<sub>2</sub> similar a reação a 600°C e um aumento na conversão do etanol para 99,60%, porém com menor formação de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e maior de CO, indicando um desfavorecimento da reação “shift” (Reação 4).

5.6.1.3. Ensaios catalíticos sobre  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  estão apresentados na Figura 9.



**Figura 9:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C.

A Tabela 7 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  (Fig. 9).

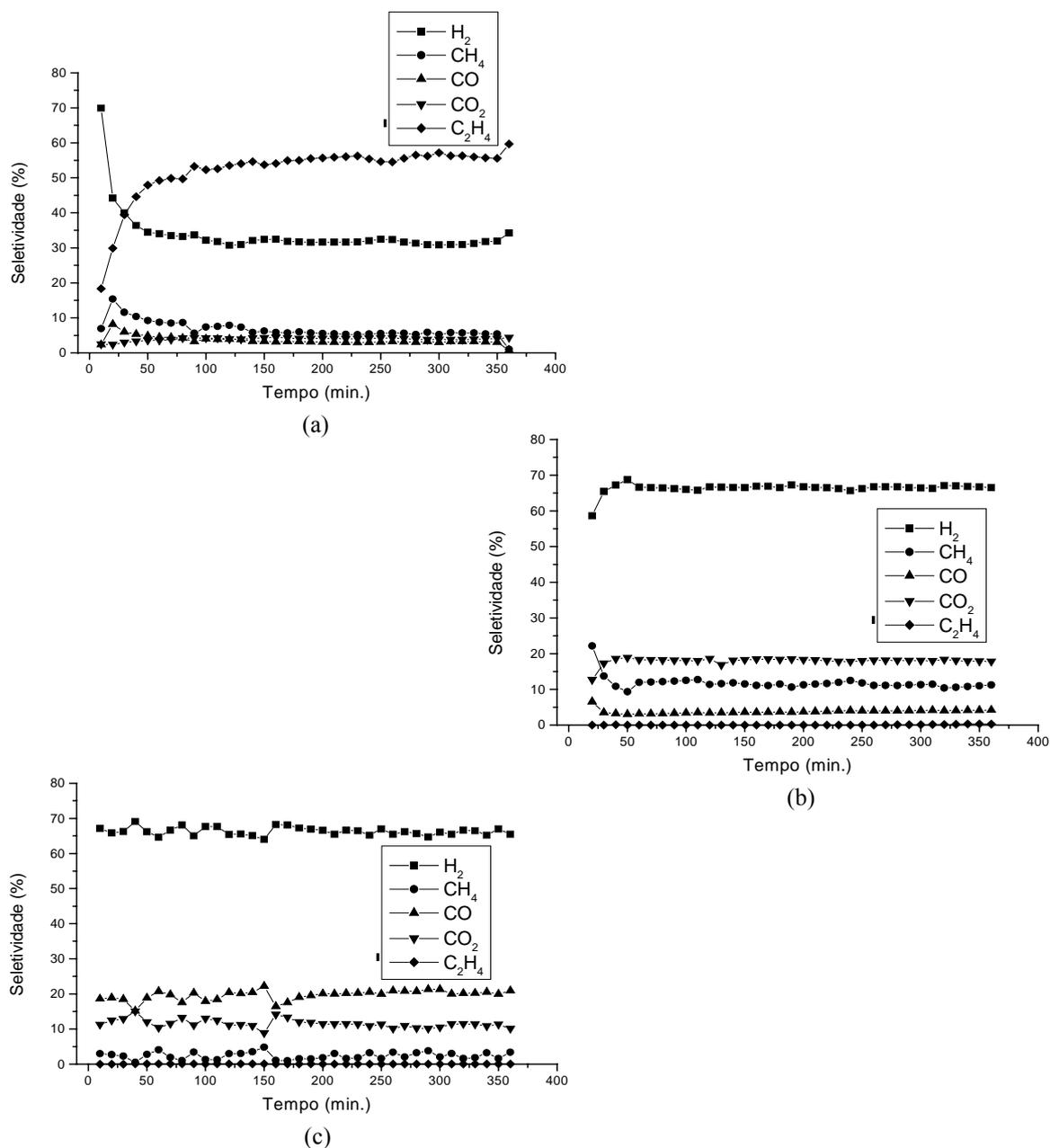
**Tabela 7:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C	700°C
H <sub>2</sub>	51,23	72,60	67,45
CH <sub>4</sub>	7,12	6,69	3,18
CO	4,00	6,26	16,92
CO <sub>2</sub>	3,26	13,56	12,30
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	34,39	0,88	0,14

Na Figura 9 e na Tabela 7, são apresentadas as seletividades dos produtos reacionais sobre o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2/Al_2O_3$ , para as temperaturas de 400, 600 e 700°C. Na reação catalítica a 400°C, foi obtida uma seletividade de aproximadamente 50% para H<sub>2</sub>, frente a uma baixa conversão de etanol, 36,94% (Tabela 5), tornando a apresentar elevada seletividade para eteno (~34%), provavelmente devido ao baixo recobrimento da superfície ácida da  $\gamma-Al_2O_3$ . Porém, com o aumento da temperatura para 600°C, a conversão de etanol obtida foi de 97,92% (Tabela 5) e seletividade para H<sub>2</sub> de 72,60%, enquanto a seletividade para eteno foi praticamente nula, devido ao desfavorecimento da reação de desidratação do etanol, pelo aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura da reação para 700°C, observou-se uma queda na seletividade para H<sub>2</sub> (~5%), todavia, a conversão do etanol aumentou para 99,83%. Também foi observada uma inversão nas seletividades a CO e CO<sub>2</sub>, a reação tornou-se mais seletiva a CO do que para o CO<sub>2</sub>, enquanto as seletividades a CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> continuam diminuindo com o aumento da temperatura de reação.

5.6.1.4. Ensaio catalítico sobre  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  estão mostrados na Figura 10.



**Figura 10:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C.

A Tabela 8 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  (Fig. 10).

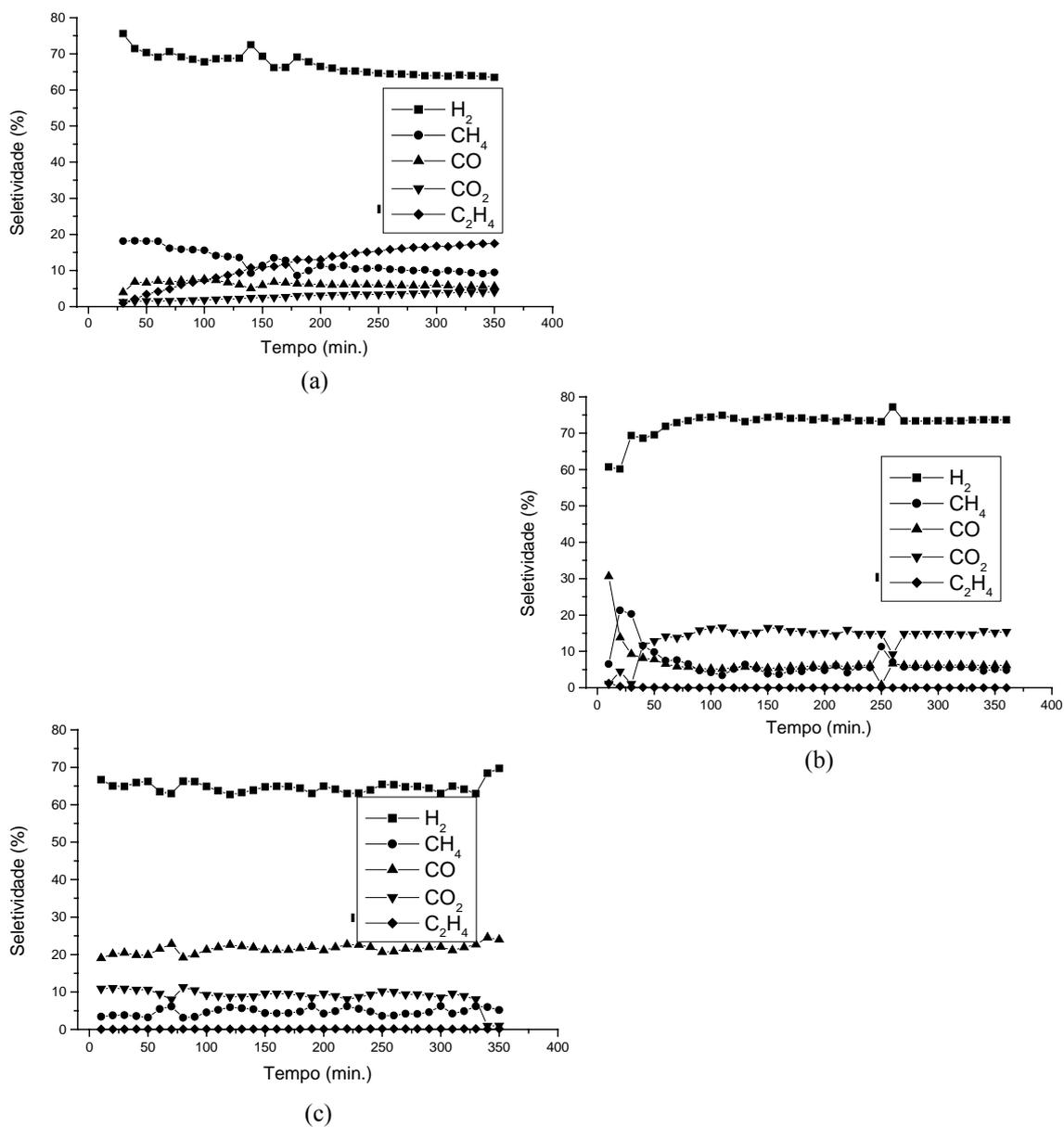
**Tabela 8:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C	700°C
H <sub>2</sub>	33,72	64,34	66,30
CH <sub>4</sub>	6,26	13,94	2,40
CO	3,35	4,79	19,69
CO <sub>2</sub>	4,64	16,88	11,54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,03	0,05	0,07

Na Figura 10 e na Tabela 8, tem-se a seletividade para a reforma sobre o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2/Al_2O_3$  nas temperaturas de 400, 600 e 700°C. Pode-se verificar novamente, a 400°C, a significativa seletividade para eteno (~52%), frente a uma conversão de etanol de 49,82% (Tabela 5), contra a baixa seletividade para H<sub>2</sub> (~34%). Assim como para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na Figura 8, isto ocorreu provavelmente devido ao baixo recobrimento de céria sobre a  $\gamma$ -alumina. Novamente com o aumento da temperatura para 600°C, a desidratação do etanol provocada pela  $\gamma$ -alumina deixa de ser importante, passando a apresentar uma seletividade praticamente nula para eteno, enquanto a seletividade para H<sub>2</sub> torna-se 64,34%. Nesta temperatura a conversão de etanol aumentou para 99,49% (Tabela 5), e a seletividade para CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> ficou em torno de 14%, 5% e 17%, respectivamente. O aumento da temperatura de reação para 700°C, mostrou um nível de conversão do etanol de 99,86%, frente a um pequeno aumento na seletividade a H<sub>2</sub> (66,30%), com uma queda na seletividade a CH<sub>4</sub> (2,40%), sendo observado novamente uma inversão nas seletividades a CO e CO<sub>2</sub>, onde a presença de CO passa a ser maior.

5.6.1.5. Ensaio catalítico sobre  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  estão apresentados na Figura 11.



**Figura 11:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C.

A Tabela 9 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  (Fig. 11).

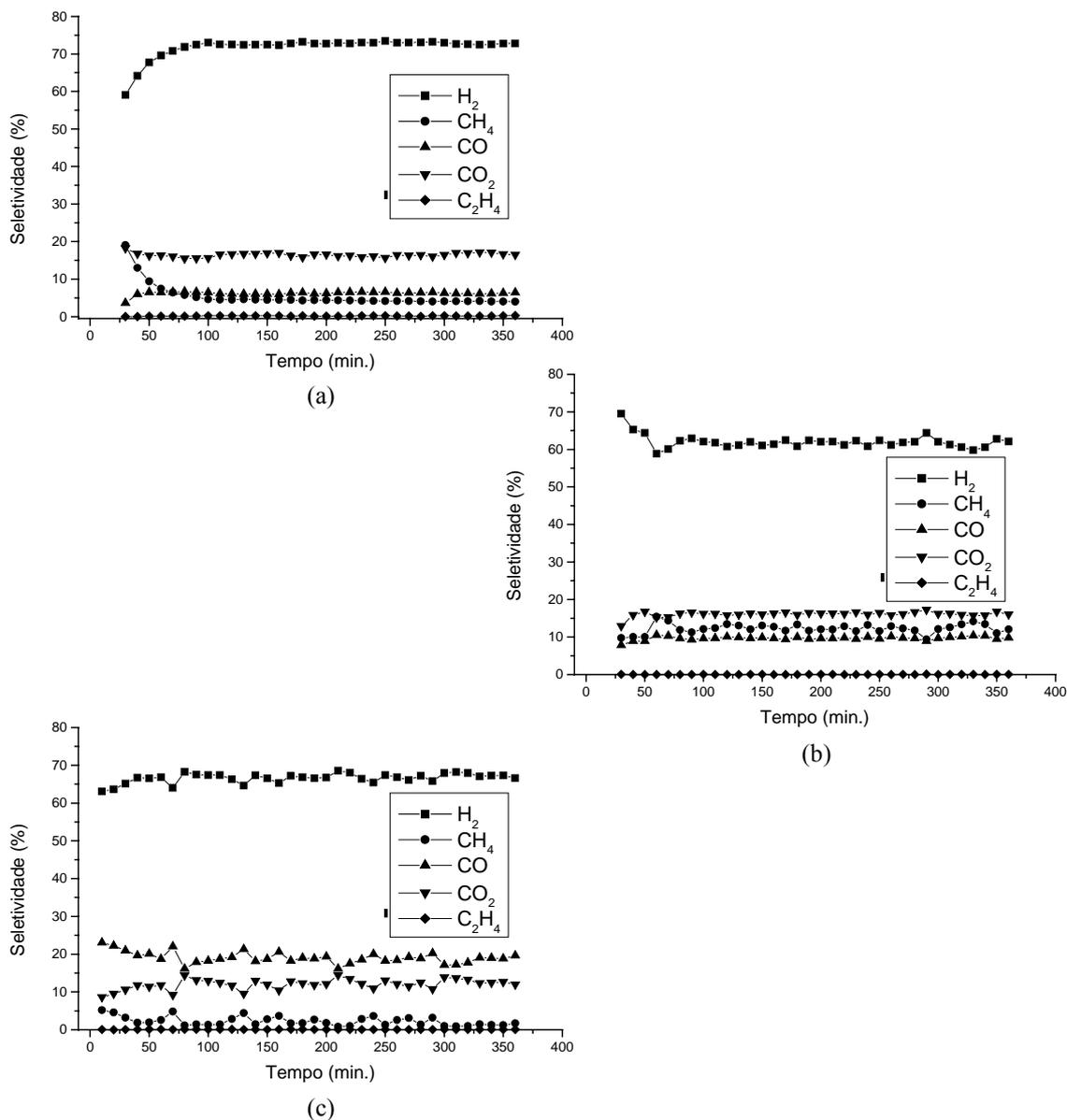
**Tabela 9:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C	700°C
H <sub>2</sub>	70,11	71,74	64,04
CH <sub>4</sub>	10,55	7,42	4,65
CO	5,30	7,19	22,35
CO <sub>2</sub>	2,83	13,59	8,84
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11,20	0,05	0,11

Na Figura 11 e na Tabela 9, são mostradas as seletividades dos produtos obtidos na reação de reforma do etanol sobre o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2/Al_2O_3$ , nas temperaturas de 400, 600 e 700°C. Na reação a 400°C, tem-se uma conversão de etanol de 50,26% (Tabela 5), com alta seletividade para hidrogênio, 70%, porém com leve declínio com o passar do tempo de reação, contra uma seletividade crescente para eteno de aproximadamente 11%, caracterizando um pequeno desfavorecimento à formação de H<sub>2</sub> nesta temperatura com o tempo de reação. No entanto, com o aumento da temperatura para 600°C, a conversão do etanol passa a 99,47% (Tabela 5), com estabilidade para os produtos da reação, apresentando seletividade de 72% para H<sub>2</sub> e eteno apenas sob a forma de traços. As seletividades para CO<sub>2</sub> e CO foram de 14 e 7%, respectivamente. Com o aumento da temperatura de reação para 700°C, o etanol foi praticamente todo convertido, 99,95%, porém a seletividade para H<sub>2</sub> teve uma queda de ~8%, enquanto que a seletividade para CO aumentou significativamente (22,35%), diminuindo para CO<sub>2</sub>.

5.6.1.6. Ensaios catalíticos sobre  $3\%Ru/CeO_2$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/CeO_2$  são mostrados na Figura 12.



**Figura 12:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/CeO_2$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a)  $400^\circ C$ , b)  $600^\circ C$  e c)  $700^\circ C$ .

A Tabela 10 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/CeO_2$  (Fig. 12).

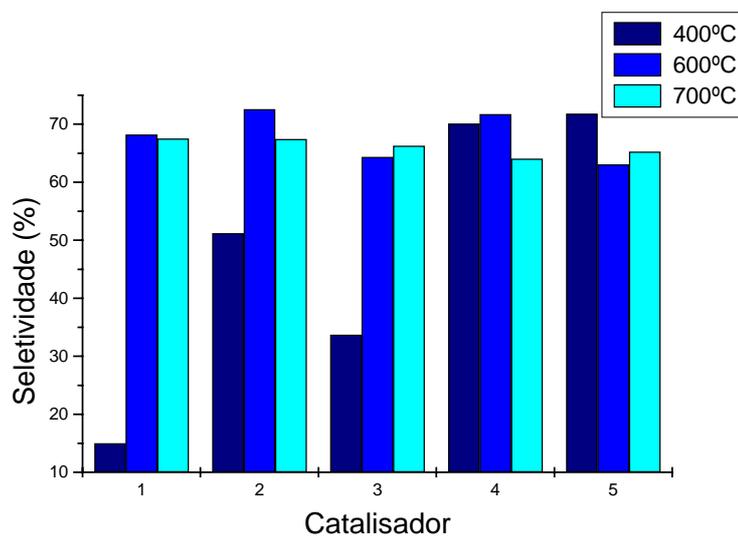
**Tabela 10:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub>.

Produtos Gasosos	400°C	600°C	700°C
H <sub>2</sub>	71,81	63,07	65,25
CH <sub>4</sub>	5,35	11,91	2,39
CO	6,23	9,40	19,90
CO <sub>2</sub>	16,42	15,58	12,38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,18	0,03	0,08

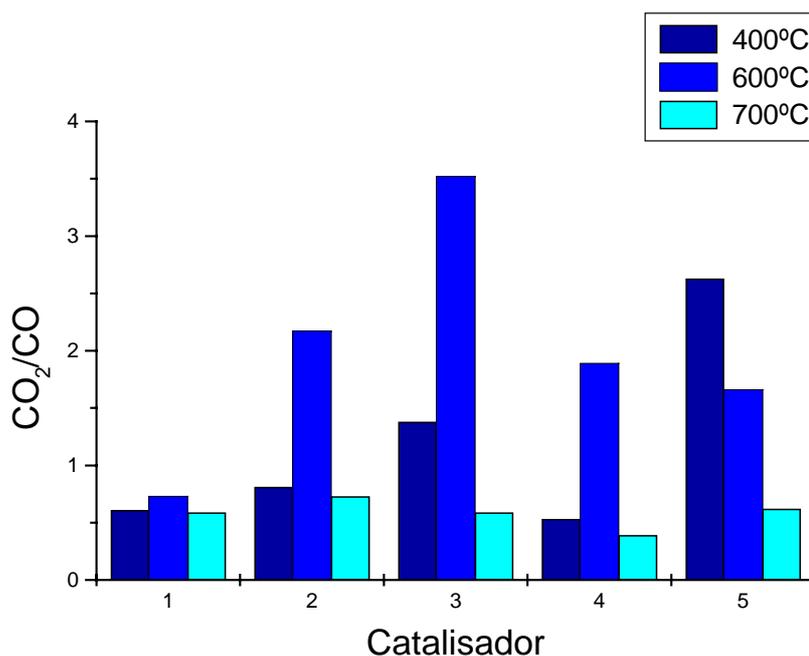
Na Figura 12 e na Tabela 10, são mostradas as seletividades dos produtos da reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> nas temperaturas de 400, 600 e 700°C. A reação catalítica a 400°C mostrou uma conversão de etanol de 64,07% (Tabela 5), com alta seletividade para H<sub>2</sub> (72%), enquanto para eteno foi praticamente nula. Nesta temperatura ocorreu a maior diferença entre as seletividades a CO (~6,23) e CO<sub>2</sub> (~16,42), (>10%). A 600°C, há, também, um aumento na conversão de etanol, passando para 99,38% (Tabela 5), com uma seletividade de 63% para H<sub>2</sub>, com um aumento na seletividade para CH<sub>4</sub> e CO tornando-se 11,91 e 9,40%, respectivamente, justificando a queda na seletividade a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, sugerindo que a reação catalítica a 600°C proporcionou a decomposição de etanol segundo a Reação 7, apresentada no tópico 2.1., cujo rendimento na produção de H<sub>2</sub> é de apenas 1 mol a cada mol de etanol reagido, enquanto seguindo a Reação 2, tem-se um rendimento em H<sub>2</sub> de 3 mols a cada mol de etanol presente na reação, sugerindo que também esteja ocorrendo a reação de reforma a vapor do metano, Reação 4. Com o aumento da temperatura da reação para 700°C, obteve-se uma conversão do etanol de 99,97%, com um pequeno aumento na seletividade a H<sub>2</sub> de ~2% e uma queda significativa na produção de metano. Entretanto, sob estas condições ocorreu, também, uma inversão na seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, novamente, mostrando que o aumento da temperatura desfavorece a Reação

2. Sobre este catalisador, em todas as temperaturas, a produção de eteno foi praticamente nula, estando presente, apenas sob a forma de traços.

Com base nos resultados obtidos para a reação de reforma a vapor do etanol, as Figuras 13 e 14 mostram a seletividade para  $H_2$  e a razão  $CO_2/CO$  para os diferentes catalisadores analisados sob as temperaturas de reação de 400, 600 e 700°C, respectivamente.



**Figura 13:** Seletividade para  $H_2$  frente aos diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma a vapor do etanol sob as temperaturas de reação de 400, 600 e 700°C. (1)  $3\%Ru/Al_2O_3$ , (2)  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ , (3)  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ , (4)  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  e (5)  $3\%Ru/CeO_2$ .



**Figura 14:** Relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  para os diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma a vapor do etanol sob as temperaturas de reação de 400, 600 e 700°C. (1)  $3\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (2)  $3\% \text{Ru}/15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $3\% \text{Ru}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (4)  $3\% \text{Ru}/25\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e (5)  $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ .

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 13 e 14 e na Tabela 5, verificou-se que a reação de reforma a vapor de etanol, apresentou maior seletividade para  $\text{H}_2$  quando submetida às temperaturas de 600°C e 700°C, para todos os catalisadores, assim como também apresentou maiores índices na conversão de etanol. Com exceção do catalisador  $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$  que apresentou a melhor seletividade a 400°C. No entanto, foi a 600°C que todos os catalisadores apresentaram uma melhor relação entre  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , com exceção do catalisador  $3\% \text{Ru}/\text{CeO}_2$ , que proporcionou uma relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  maior quando sob a temperatura de 400°C. Os valores de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  não demonstram uma relação sequencial com a variação da temperatura, nem com a adição de céria ao suporte. Entretanto, para as reações a 400°C, ela

aumenta com o aumento da adição de céria ao catalisador, exceto para o  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  que apresentou a menor razão para esta temperatura.

Dentre todos os catalisadores analisados o  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  foi o catalisador mais ativo e seletivo, apresentando uma conversão de etanol de 99,93%, quando submetido a uma temperatura de reação de 700°C, assim como uma seletividade para  $H_2$  de 72,60%, quando a temperatura de reação empregada foi de 600°C. Porém, foi o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  a 600°C que apresentou a maior razão entre  $CO_2/CO$ , seguido pelo catalisador  $3\%Ru/CeO_2$  a 400°C, que também forneceu uma seletividade a  $H_2$  equivalente ao  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  a 600°C.

A ordem decrescente de seletividade para  $H_2$  foi:  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  a 600°C =  $3\%Ru/CeO_2$  a 400°C =  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  a 600°C =  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  a 400°C >  $3\%Ru/Al_2O_3$  a 600°C =  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  a 700°C =  $3\%Ru/Al_2O_3$  a 700°C >  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  a 700°C =  $3\%Ru/CeO_2$  a 700°C >  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  a 600°C =  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  a 700°C >  $3\%Ru/CeO_2$  a 600°C >  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  a 400°C >  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  a 400°C >  $3\%Ru/Al_2O_3$  a 400°C.

## 5.6.2. Reação de reforma oxidativa do etanol

### 5.6.2.1. Conversão do etanol

A conversão do etanol foi determinada a partir da análise dos produtos líquidos e através da Equação 6. Estes resultados encontram-se na Tabela 11.

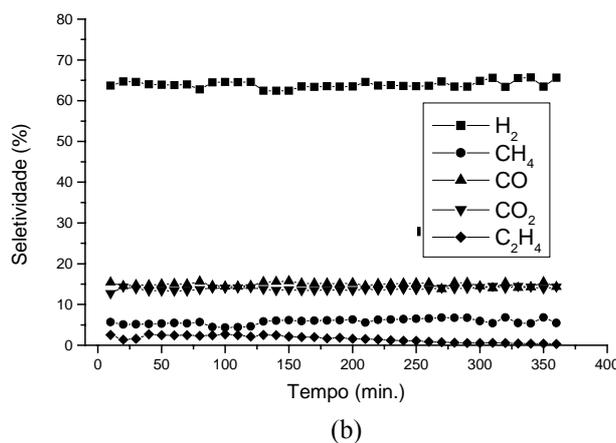
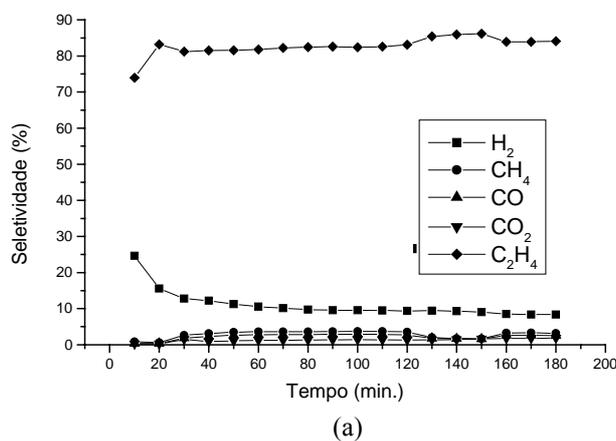
**Tabela 11:** Conversão do etanol (%) para os diferentes catalisadores utilizados

Catalisador	400°C	600°C
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,13	95,64
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,40	97,40
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,44	99,65
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,89	99,75
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	74,57	99,43

Como pode ser observado, os catalisadores 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3%Ru/CeO<sub>2</sub> à 600°C foram os que apresentaram a maior atividade frente à reação de reforma oxidativa do etanol (>99%). Porém, todos os catalisadores analisados apresentaram um grande aumento na conversão do etanol quando se elevou a temperatura de reação de 400°C para 600°C, ressaltando-se que a 600°C a conversão de etanol foi quase completa. As reações catalíticas sob ambas temperaturas de 400 e 600°C, mostraram que o aumento do teor de CeO<sub>2</sub> ao suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proporcionou uma maior atividade ao catalisador frente à reação investigada, demonstrando uma significativa relação entre a conversão do etanol e a quantidade de céria presente na amostra.

5.6.2.2. Ensaios catalíticos sobre  $3\%Ru/Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  estão apresentados na Figura 15.



**Figura 15:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a)  $400^\circ C$  e b)  $600^\circ C$ .

A Tabela 12 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  (Fig. 15).

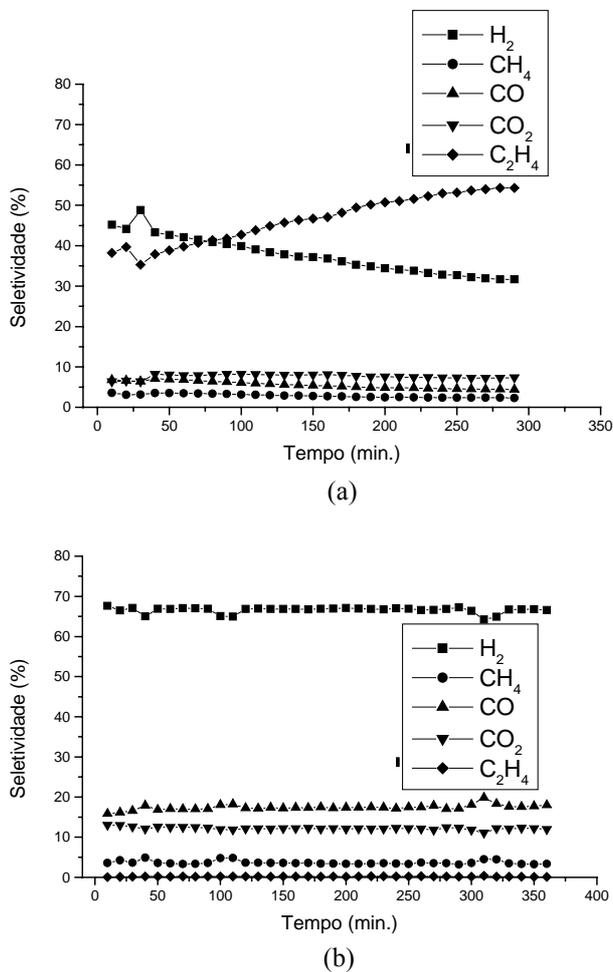
**Tabela 12:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C
H <sub>2</sub>	10,99	63,96
CH <sub>4</sub>	2,84	5,78
CO	2,23	14,92
CO <sub>2</sub>	1,27	13,78
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	82,66	1,55

Na Figura 15 e na Tabela 12, é mostrado o comportamento seletivo da reação de reforma oxidativa sobre o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  nas temperaturas de 400 e 600°C. A reação catalítica a 400°C mostrou uma conversão de etanol de 49,13% (Tabela 11), e apresentou-se seletiva a eteno, com uma seletividade média de 82,66%, provocada pelo baixo grau de cobertura dos sítios ácidos da  $\gamma-Al_2O_3$ , enquanto a seletividade para H<sub>2</sub> foi de apenas 10,99% e para os demais produtos observados na reação, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> foi inferior a 3%. Porém, com o aumento da temperatura de reação para 600°C, o sistema catalítico apresentou um aumento significativo na atividade, com uma conversão de etanol de 95,64% (Tabela 11), assim como um favorecimento à seletividade para hidrogênio, que aumentou para aproximadamente 64%, enquanto a seletividade a eteno tornou-se 1,55%. Como foi visto por RECHE (2004), a reação de desidratação do etanol na temperatura de 600°C, como mostrado no APÊNDICE A, é menos espontânea do que as reações formando H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>/CO, Reações 2 e 7, respectivamente. A seletividade para metano também aumenta com o aumento da temperatura de reação (5,78%), assim como as seletividades a CO e CO<sub>2</sub>, ambas aumentaram para 14,92 e 13,78%, respectivamente.

5.6.2.3. Ensaio catalíticos sobre  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  estão apresentados na Figura 16.



**Figura 16:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  sob as seguintes temperaturas de reação: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C.

A Tabela 13 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$  (Fig. 16).

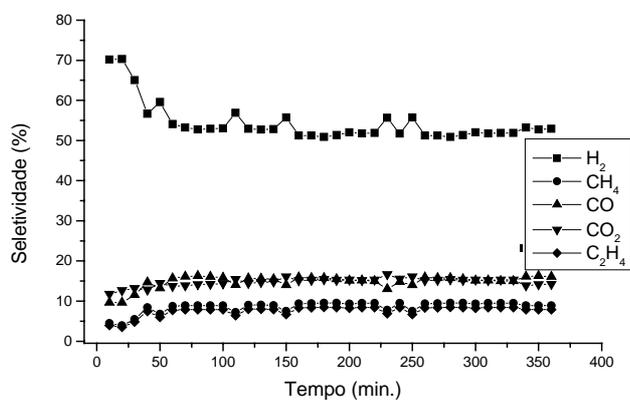
**Tabela 13:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C
H <sub>2</sub>	37,59	66,57
CH <sub>4</sub>	2,84	3,65
CO	5,54	17,41
CO <sub>2</sub>	7,59	12,17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	46,43	0,19

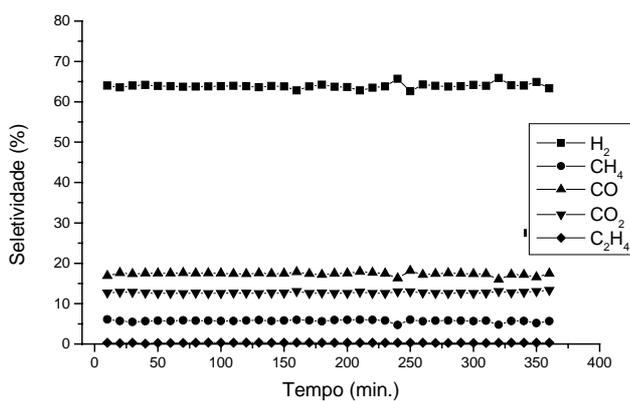
Na Figura 16 e na Tabela 13 são apresentadas as seletividades para os produtos reacionais da reforma oxidativa do etanol, sobre o catalisador  $3\%Ru/15\%CeO_2/Al_2O_3$ , sob as temperaturas de 400 e 600°C. Com a temperatura de reação de 400°C a conversão de etanol foi 54,40%, (Tabela 11), e a seletividade catalítica ainda favoreceu a formação de eteno, porém com uma menor seletividade (~46,43%) se comparada ao catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  que apresentou 82,66%, mas com um comportamento crescente da curva de reação, acompanhado a um aumento na seletividade para H<sub>2</sub> (~37,59%), que por sua vez apresentou um comportamento decrescente da curva de reação, provavelmente causado pelo baixo recobrimento de CeO<sub>2</sub> sobre a  $\gamma-Al_2O_3$ , permitindo que os sítios ácidos da alumina ainda regressem o comportamento da reação. A seletividade para metano foi inferior a 3% e as seletividades a CO e CO<sub>2</sub> iguais a 5,54 e 7,59%, respectivamente. Com o aumento da temperatura de reação para 600°C, o sistema catalítico apresentou um aumento significativo na atividade, onde a conversão de etanol tornou-se 97,40% (Tabela 11), apresentando também um aumento na seletividade para hidrogênio, aproximadamente 66,57%, enquanto a seletividade a eteno tornou-se praticamente nula, devido ao desfavorecimento da reação de desidratação do etanol. A seletividade a metano praticamente se manteve (3,65%) com o aumento da temperatura de reação. Por outro lado, a seletividade a CO e CO<sub>2</sub>, ambas aumentaram para aproximadamente 17,41 e 12,17% respectivamente.

5.6.2.4. Ensaio catalítico sobre  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  são mostrados na Figura 17.



(a)



(b)

**Figura 17:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a)  $400^\circ C$  e b)  $600^\circ C$ .

A Tabela 14 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  (Fig. 17).

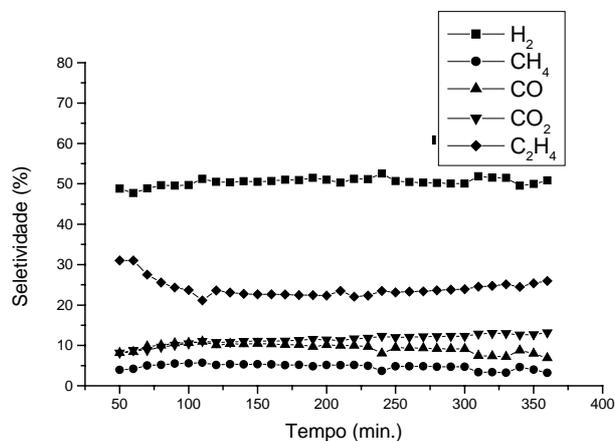
**Tabela 14:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C
H <sub>2</sub>	55,30	63,90
CH <sub>4</sub>	8,26	5,72
CO	14,56	17,36
CO <sub>2</sub>	14,55	12,71
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,33	0,30

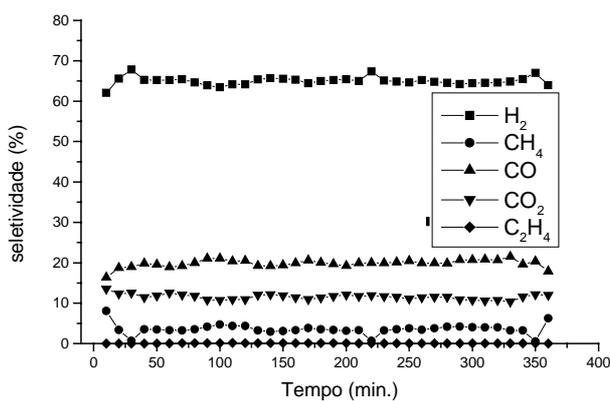
Na Figura 17 e na Tabela 14, tem-se a seletividade para a reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2/Al_2O_3$  a 400 e 600°C. Sob a temperatura de reação de 400°C, observou-se uma conversão de etanol de 68,44% (Tabela 11) e uma seletividade de aproximadamente 55,30% para H<sub>2</sub>, enquanto para eteno foi de apenas 7,33%, porém a seletividade para CH<sub>4</sub> aumentou para 8,26%, assim como também apresentou um aumento da seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, que ainda permaneceram equivalentes e inferiores a 15%. Com o aumento da temperatura de reação para 600°C, a seletividade para H<sub>2</sub> também aumentou para 63,90%, acompanhado de um aumento na atividade catalítica para 99,65% (Tabela 11), e a seletividade para eteno tornou-se nula. Também foi observada uma pequena queda na seletividade para CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, com o aumento da temperatura de reação, tornando-se respectivamente 5,72 e 12,71%, assim como CO aumentou para 17,36%.

5.6.2.5. Ensaio catalítico sobre  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  estão apresentados na Figura 18.



(a)



(b)

**Figura 18:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a)  $400^\circ C$  e b)  $600^\circ C$ .

A Tabela 15 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  (Fig. 18).

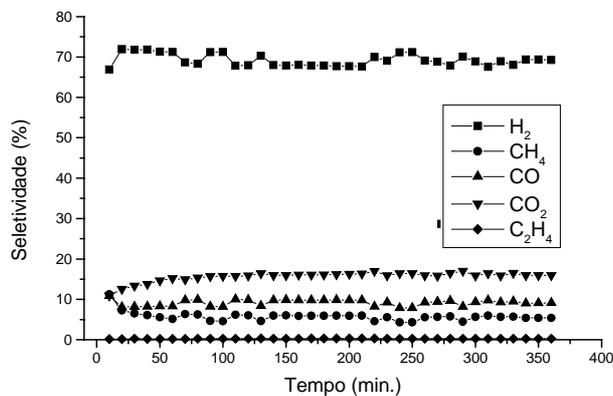
**Tabela 15:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$ .

Produtos Gasosos	400°C	600°C
H <sub>2</sub>	50,46	64,99
CH <sub>4</sub>	4,72	3,56
CO	9,33	19,83
CO <sub>2</sub>	11,37	11,54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	24,11	0,07

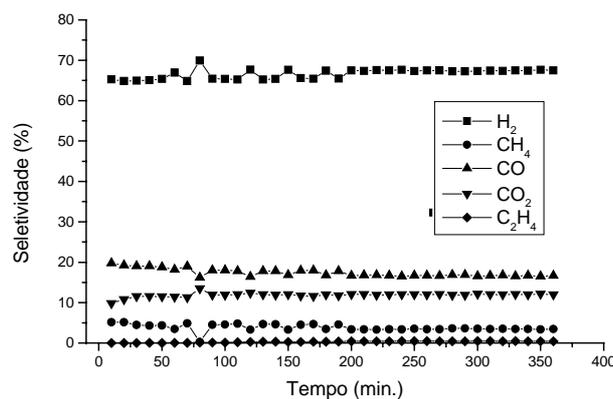
Na Figura 18 e na Tabela 15, tem-se a seletividade reacional frente ao catalisador  $3\%Ru/25\%CeO_2/Al_2O_3$  nas temperaturas de 400 e 600°C. Pode-se observar para a temperatura de reação de 400°C que, enquanto a atividade catalítica da reação aumentou para 67,89% (Tabela 11), ocorreu uma pequena queda na seletividade para H<sub>2</sub> de aproximadamente 5%, em comparação ao catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2/Al_2O_3$  na mesma temperatura, enquanto a seletividade para eteno voltou a aumentar para aproximadamente 24%, provavelmente devido a um baixo recobrimento dos sítios ácidos da  $\gamma-Al_2O_3$  pela céria. Pode ter ocorrido a formação de aglomerados de céria em alguns regiões da superfície da alumina, deixando parte de seus sítios ácidos livres. Os demais produtos gasosos da reação, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, também apresentaram uma pequena queda em suas seletividades para 5, 10 e 13% respectivamente, quando comparados aos valores obtidos sobre o catalisador com 20% de céria sobre a alumina. Porém, com o aumento da temperatura de reação para 600°C, tem-se um aumento na seletividade para H<sub>2</sub>, passando a 65%, apresentando uma atividade de 99,75% (Tabela 11), enquanto a seletividade para eteno tornou-se nula frente a esta temperatura de reação. A reação catalítica também apresentou um aumento na seletividade para CO (19,83%) e manteve constante para CO<sub>2</sub> (11,54%), enquanto a seletividade a CH<sub>4</sub> voltou a apresentar uma pequena queda, tornando-se 3,56%.

5.6.2.6. Ensaio catalítico sobre  $3\%Ru/CeO_2$ 

Os resultados dos ensaios catalíticos sobre o catalisador  $3\%Ru/CeO_2$  são mostrados na Figura 19.



(a)



(b)

**Figura 19:** Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante a reação catalítica para o catalisador  $3\%Ru/CeO_2$ , sob as seguintes temperaturas de reação: a)  $400^\circ C$  e b)  $600^\circ C$ .

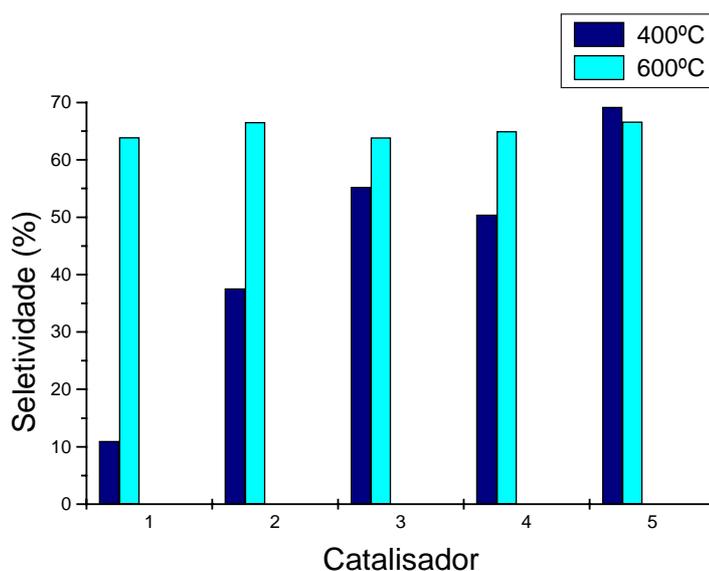
A Tabela 16 apresenta uma média dos resultados obtidos nas reações para o catalisador  $3\%Ru/CeO_2$  (Fig. 19).

**Tabela 16:** Média da seletividade para os produtos gasosos formados sobre o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub>.

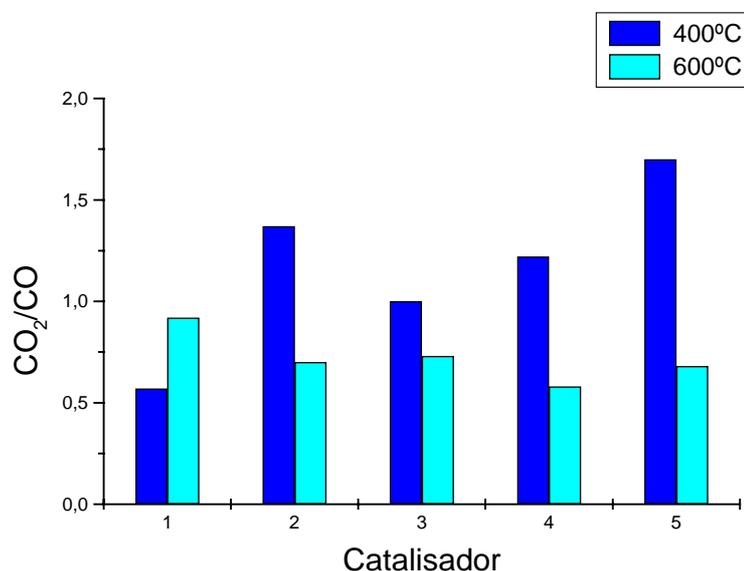
Produtos Gasosos	400°C	600°C
H <sub>2</sub>	69,22	66,65
CH <sub>4</sub>	5,76	3,82
CO	9,15	17,39
CO <sub>2</sub>	15,60	11,83
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,26	0,29

Na Figura 19 e na Tabela 16, são mostradas as seletividades dos produtos da reação de reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> nas temperaturas de 400 e 600°C. O comportamento catalítico da reação de reforma a 400°C, apresentou uma conversão de etanol de 74,57% (Tabela 11), sendo o catalisador que apresentou a maior seletividade para H<sub>2</sub>, aproximadamente 70% e maior razão CO<sub>2</sub>/CO, com a menor seletividade para eteno, obtido apenas na forma de traços. A seletividade para CH<sub>4</sub> e CO foram respectivamente de 5,76 e 9,15%. Com o aumento da temperatura de reação para 600°C, a seletividade para H<sub>2</sub> apresenta uma queda, passando a 66,65%, com um significativo aumento na atividade, com uma conversão de etanol de 99,43% (Tabela 11). Por outro lado, as seletividades para CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> apresentaram uma queda, tornando-se 3,82 e 11,83% respectivamente, enquanto a seletividade para CO aumentou para 17,39%.

Com base nos resultados obtidos para a reação de reforma oxidativa do etanol, a Figura 20 apresenta as seletividades para H<sub>2</sub>, e a Figura 21, mostra as relações entre CO<sub>2</sub>/CO frente aos diferentes catalisadores analisados sob as temperaturas de reação de 400 e 600°C.



**Figura 20:** Seletividade para  $H_2$  frente aos diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma oxidativa do etanol sob as temperaturas de reação de 400 e 600°C. 1)  $3\%Ru/Al_2O_3$ , 2)  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ , 3)  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ , 4)  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  e 5)  $3\%Ru/CeO_2$ .



**Figura 21:** Relação  $CO_2/CO$  frente aos diferentes catalisadores analisados para a reação de reforma oxidativa do etanol sob as temperaturas de reação de 400 e 600°C. 1)  $3\%Ru/Al_2O_3$ , 2)  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ , 3)  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ , 4)  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  e 5)  $3\%Ru/CeO_2$ .

A partir dos resultados apresentados na Figura 20 e na Tabela 11, verificou-se que na reação de reforma oxidativa do etanol a 400°C, a seletividade a  $H_2$  foi maior quanto

---

maior foi a adição de CeO<sub>2</sub> ao catalisador, com exceção do catalisador 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresentou uma pequena queda em relação ao 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enquanto a 600°C, todos os catalisadores apresentaram o mesmo comportamento catalítico entre si, com seletividade para H<sub>2</sub> de aproximadamente 65% e para metano em torno de 5%, enquanto a produção de eteno foi praticamente nula, estando presente, apenas sob a forma de traços, assim como também apresentou maiores índices de conversão de etanol. Sendo, portanto, o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> a 400°C, o que mostrou a maior seletividade para H<sub>2</sub> (69,22%), fazendo deste o catalisador mais seletivo para esta reforma. Entretanto, os catalisadores mais ativos, ou seja, os que apresentaram a maior conversão de etanol frente a esta reação de reforma, foram os catalisadores 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3%Ru/CeO<sub>2</sub> a 600°C com uma conversão de etanol maior que 99%.

Na seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, como pode ser visto na Figura 21, para as reações sob a temperatura de 400°C, tem-se que a adição de céria ao catalisador proporcionou maiores rendimentos em CO<sub>2</sub>, não apresentando, entretanto, uma relação direta com o percentual de CeO<sub>2</sub> ao catalisador de suporte misto. Contudo, o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> foi o que apresentou a maior relação CO<sub>2</sub>/CO. O aumento da temperatura para 600°C proporcionou uma inversão na seletividade de CO e CO<sub>2</sub>, quando comparado às reações a 400°C, mas o que se observou foi uma permanência relativa na seletividade para CO<sub>2</sub>, enquanto a seletividade para CO aumentou, passando a ser maior que a seletividade para CO<sub>2</sub> em todas as reações a 600°C. Nesta temperatura, a seletividade para CO<sub>2</sub> passou a ser menor com a adição de CeO<sub>2</sub> ao catalisador. Apesar da alimentação dos reagentes da reação ter oxigênio como um de seus constituintes e de estar com excesso de água na sua composição, o aumento da temperatura da reação, provavelmente pode ter favorecido apenas a 1<sup>a</sup> etapa da reação de reforma, demonstrado na Reação 1. Contudo, o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> a 400°C, além de apresentar a

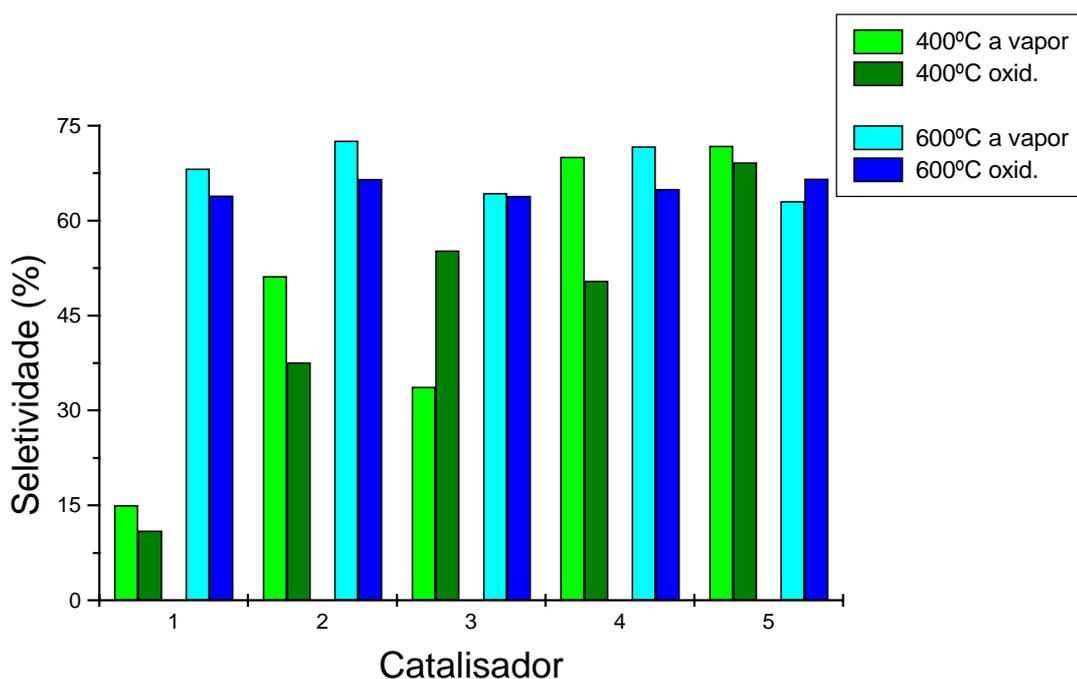
maior seletividade a H<sub>2</sub> dentre todos os catalisadores, para ambas as temperaturas, foi também o catalisador que proporcionou a maior relação entre CO<sub>2</sub>/CO.

Como pode ser visto na Figura 20, a ordem decrescente de seletividade obtida para H<sub>2</sub> foi: 3%Ru/CeO<sub>2</sub> a 400°C > 3%Ru/CeO<sub>2</sub> a 600°C = 3%Ru/15%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 600°C > 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 600°C = 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 600°C = 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 600°C > 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 400°C > 3%Ru/25%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 400°C > 3%Ru/15%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 400°C > 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 400°C.

### 5.6.3. Comparação entre as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol

Com base nos dados obtidos nas Figuras 13 e 20, construiu-se o gráfico mostrado na Figura 22, onde se pode observar a seletividade percentual para H<sub>2</sub> para todos os catalisadores analisados, sob as temperaturas de reação de 400 e 600°C, para ambas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

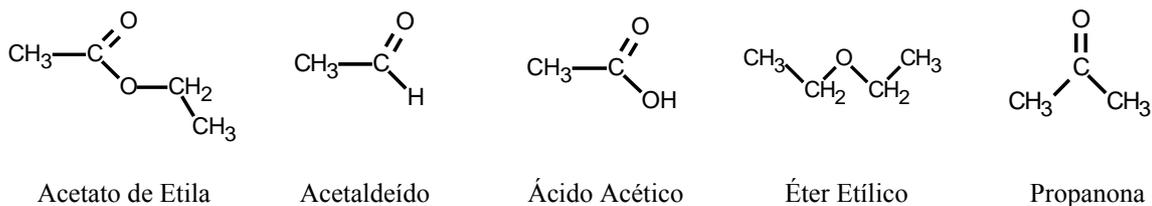
Observando a Figura 22, o catalisador que apresentou a melhor seletividade para a formação de hidrogênio, foi o 3%Ru/15%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando a reação foi realizada a 600°C, para a reação de reforma a vapor do etanol, com alta conversão de etanol, 99,49% (Tabela 5) e, com uma das melhores relações obtidas para CO<sub>2</sub>/CO, de 2,17 (Figura 14). Entretanto, as melhores razões CO<sub>2</sub>/CO foram obtidas para o catalisador 3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor a 600°C e para o catalisador 3%Ru/CeO<sub>2</sub> na reforma oxidativa a 400°C.



**Figura 22:** Seletividade média para hidrogênio frente às reações catalíticas de reforma a vapor do etanol e oxidativa do etanol sob as temperaturas de 400 e 600°C. 1)  $3\%Ru/Al_2O_3$ , 2)  $3\%Ru/15\%CeO_2-Al_2O_3$ , 3)  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ , 4)  $3\%Ru/25\%CeO_2-Al_2O_3$  e 5)  $3\%Ru/CeO_2$ .

#### 5.6.4 Análise dos produtos líquidos

Durante a reação de reforma a vapor do etanol, assim como na reação de reforma oxidativa do etanol, houve a formação de produtos líquidos, que eram condensados ao longo do tempo de reação. Ao término de cada reação catalítica, foi recolhido este resíduo condensado para análise química dos compostos formados. Este resíduo apresentou uma quantidade de etanol não reagido, como também, alguns subprodutos derivados do etanol, como: acetaldeído, éter etílico, propanona, acetato de etila e ácido acético. A Figura 23 mostra a estrutura dos produtos líquidos formados durante as reações de reforma.



**Figura 23:** Estrutura dos produtos líquidos possivelmente formados para ambas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

Na Tabela 17 encontram-se os rendimentos em produtos líquidos para cada mol de etanol alimentado.

De acordo com a análise termodinâmica realizada por RECHE (2004), a reação que favorece a formação de acetaldeído (Reação 12), originada da reação de oxidação do etanol, ocorre em temperaturas acima de 320°C, enquanto a Reação 18, reação de formação do éter etílico, provinda da reação de desidratação do etanol, é espontânea somente até 600°C, como mostrado no APÊNDICE A. Já a formação de propanona (acetona) pode ocorrer por dois caminhos, Reações 16 e 17, onde ambas só podem ocorrer em temperaturas acima de 400°C.

Na Tabela 17 pode-se observar a presença de acetaldeído e éter etílico em todas as reações de reforma sobre todos os catalisadores estudados, quando a temperatura de reação empregada foi a de 400°C, sendo mais acentuada para a reação de reforma oxidativa do etanol. Porém com o aumento da temperatura das reações para 600°C, a presença destes compostos torna-se insignificante e nula quando a temperatura é elevada para 700°C. A presença de acetona foi detectada apenas sob a forma de traços, para ambas as reações de reforma, assim como para todas as temperaturas analisadas.

**Tabela 17:** Produtos líquidos formados durante as reações catalíticas nas condições de reforma e temperatura analisadas.

Reforma	Vapor			Oxidativa	
	T (°C)	400	600	700	400
<b>Condições da Reação</b>					
mol acetaldeído / mol etanol					
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003	0,030	0,000	0,286	0,008
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,140	0,002	0,000	0,267	0,002
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,153	0,001	0,000	0,173	0,006
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,063	0,003	0,000	0,133	0,000
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	0,084	0,000	0,000	0,084	0,002
mol éter etílico / mol etanol					
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,019	0,074	0,000	0,003	0,001
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008	0,000	0,000	0,090	0,000
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,014	0,000	0,000	0,027	0,001
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,000	0,000	0,069	0,000
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	0,157	0,000	0,000	0,085	0,000
mol acetona / mol etanol					
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,006	0,000	0,002	0,000
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
mol acetato de etíla / mol etanol					
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004	0,084	0,000	0,015	0,001
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,053	0,027	0,000	0,005	0,000
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020	0,001	0,000	0,011	0,001
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	0,001	0,000	0,004	0,001
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	0,028	0,000	0,000	0,008	0,001
mol ácido acético / mol etanol					
3%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
3%Ru/15%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
3%Ru/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
3%Ru/25%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
3%Ru/CeO <sub>2</sub>	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000

---

A formação de ácido acético provém da oxidação do acetaldeído (Reação 13), sendo espontânea somente até 600°C. O acetato de etila é formado pela reação do etanol com o ácido acético, segundo a Reação 20.

Na Tabela 17, tem-se que a presença de ácido acético, para ambas as reações de reforma, assim como para todas as temperaturas analisadas, foi praticamente nula. A análise termodinâmica (RECHE 2004) mostra que para temperaturas superiores a 300°C, pode ocorrer a decomposição do ácido acético a CO, CO<sub>2</sub>, C e H<sub>2</sub>, segundo as Reações 14 e 15. No entanto, pode-se observar uma pequena presença de acetato de etila. Mas, como a presença de ácido acético foi apenas na forma de traços, provavelmente todo ácido acético formado, segundo a Reação 13, rapidamente reagiu com o etanol alimentado levando à formação de acetato de etila, uma vez que as energias livres de Gibbs para as Reações 13 e 20 são equivalentes.

Pode-se observar também, uma maior formação de acetato de etila durante a reação de reforma a vapor do que quando sob a reforma oxidativa do etanol, diminuindo sua presença com o aumento da temperatura de reação, com exceção para os catalisadores 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3%Ru/CeO<sub>2</sub> sob a reforma a vapor, que apresentaram um aumento na formação de acetato de etila com o aumento da temperatura de reação. Os catalisadores de suporte misto foram os catalisadores que proporcionaram a menor produção de acetato de etila na reforma oxidativa do etanol.

### 5.6.5. Formação de carbono sobre o catalisador

A deposição de carbono sobre a superfície catalítica, é um dos principais fatores que atuam na desativação do catalisador, através de um impedimento estérico evitando que o etanol alimentado consiga atingir os sítios catalíticos (fase metálica) presentes na superfície do catalisador. Assim a deposição de carbono é uma etapa indesejada nas reações de reforma do etanol. Evitando-se este processo, tem-se como consequência, uma vida útil mais longa para o catalisador.

A Tabela 18 mostra os resultados da análise elementar de carbono obtido após 6 h de ambas as reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol.

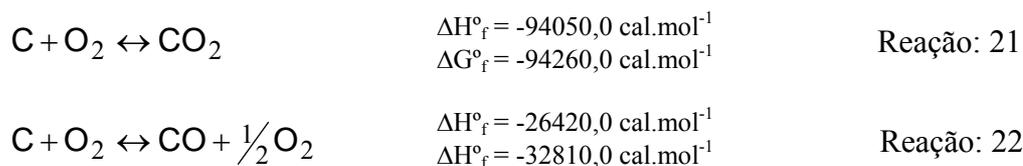
**Tabela 18:** Teor de carbono depositado sobre os catalisadores.

Reforma	Condições da Reação				
	Vapor			Oxidativa	
	T (°C)	400	600	700	400
	% mássica de carbono				
$3\%Ru/Al_2O_3$	2,25	17,45	6,64	2,58	12,72
$3\%Ru/_{15\%}CeO_2-Al_2O_3$	1,68	3,90	1,24	2,41	0,40
$3\%Ru/_{20\%}CeO_2-Al_2O_3$	1,54	1,68	0,95	6,90	2,15
$3\%Ru/_{25\%}CeO_2-Al_2O_3$	1,44	2,79	1,19	1,83	1,40
$3\%Ru/CeO_2$	0,99	0,46	0,33	1,09	0,20

Segundo a Tabela 18, de um modo geral, o aumento da temperatura da reação de reforma a vapor do etanol de 400 para 600°C, levou a uma maior deposição de carbono sobre a superfície catalítica, com exceção do catalisador  $3\%Ru/CeO_2$ . Porém, com a elevação da temperatura para 700°C, a deposição de carbono foi inferior as demais temperaturas, exceto para o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$ , que apesar de reduzir sua formação de coque em relação à obtida a 600°C, ainda assim foi superior à de 400°C.

Para a reação de reforma oxidativa do etanol, a deposição de carbono sobre o catalisador  $3\%Ru/Al_2O_3$  também foi maior quanto mais elevada foi a temperatura de reação,

entretanto para os demais catalisadores, o aumento da temperatura de reação proporcionou uma menor deposição de carbono. Comparando-se as reações de reforma do etanol sob as mesmas temperaturas (400 e 600°C), verificou-se que a reação de reforma a vapor a 400°C, apresentou menores índices percentuais de carbono, para todos os catalisadores. Entretanto, com a elevação da temperatura de reação para 600°C, a reação de reforma oxidativa do etanol, proporcionou uma menor deposição de carbono sobre os catalisadores testados, com exceção do catalisador  $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$  que apresentou um leve aumento na deposição de carbono. Esta queda no teor de carbono está relacionada à adição de oxigênio à reação de reforma, pois o  $O_2$  auxilia na oxidação do carbono depositado sobre o catalisador, segundo as Reações 21 e 22.



Foi observado também que o aumento da adição de  $CeO_2$  ao suporte  $CeO_2-Al_2O_3$ , proporcionou uma menor deposição de carbono provavelmente devido à capacidade de estocar e liberar oxigênio da céria, sendo o  $3\%Ru/CeO_2$ , o catalisador que apresentou os menores índices percentuais de carbono, para ambas as reações de reforma.

---

## 6. CONCLUSÕES

Através da caracterização dos catalisadores por espectroscopia dispersiva de raios-X, verificou-se a formação das fases óxidas de Ru e Ce na etapa de calcinação, confirmada pela presença de oxigênio na análise. Também observou-se a presença dos elementos Ru, Ce e Al por todo o catalisador com regiões ricas e pobres.

A partir dos difratogramas obtidos pela análise de difração de raios-X, constatou-se a formação das fases óxidas dos suportes puros de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de baixa cristalinidade, e da CeO<sub>2</sub>, de estrutura fluorita. Para os suportes mistos verificou-se, que ocorreu uma mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração. Para os catalisadores, verificou-se que os picos do RuO<sub>2</sub> perderam sua intensidade com o aumento da adição de CeO<sub>2</sub> ao catalisador, provavelmente pelo efeito da adição de céria em melhorar a dispersão da fase óxida impregnada.

Com a análise de espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível, pode-se observar 3 bandas de forte absorção para o suporte CeO<sub>2</sub>, designadas como transições de transferência de carga  $Ce^{+3} \leftarrow O^{-2}$  e  $Ce^{+4} \leftarrow O^{-2}$  e de transição interbanda. Para os catalisadores foram verificadas absorções nos mesmos comprimentos de onda dos suportes contendo CeO<sub>2</sub>, porém, o catalisador 3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou estas bandas, indicando que elas são referentes às transições do RuO<sub>2</sub>. Uma banda na região visível foi observada para os catalisadores, responsável por transições d-d do RuO<sub>2</sub>, as quais caracterizam sua cor.

Através da caracterização por redução a temperatura programada, pode-se determinar a temperatura de redução de cada óxido presente nas amostras analisadas. O comportamento de redução foi determinado pela análise da curva de RTP, que em etapas

---

proporcionaram a redução do  $\text{RuO}_2$  a  $\text{Ru}^0$ , e uma parcial redução de céria, tanto nos suportes, como nos catalisadores, apresentando uma maior redução quanto maior seu teor nas amostras. Para o catalisador  $3\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , obteve-se uma redução das fases oxidadas em temperaturas inferiores às obtidas para os demais catalisadores, porém todos os catalisadores apresentaram seus picos de redução abaixo de  $350^\circ\text{C}$ .

Nos ensaios catalíticos frente às reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol, obteve-se um comportamento semelhante para a conversão do etanol, a qual aumentou com o aumento da temperatura de reação. Comparando as conversões de etanol, foi obtido melhores resultados para a reforma oxidativa quando a  $400^\circ\text{C}$  e equivalentes quando a  $600^\circ\text{C}$ , porém, a conversão do etanol foi praticamente completa sob a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  na reforma a vapor. Para cada temperatura empregada, teve-se um aumento na conversão do etanol com o aumento do teor de céria ao suporte catalítico, sendo, portanto, o  $3\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  o catalisador mais ativo dentre os demais analisados.

De um modo geral, a seletividade para  $\text{H}_2$ , para ambas reações de reforma, foi maior para a temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , com exceção do catalisador  $3\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , que apresentou maiores seletividades a  $400^\circ\text{C}$ , e do catalisador  $3\%\text{Ru}/25\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  que mostrou uma maior seletividade quanto maior foi a temperatura reacional, também para ambas as reações de reforma. Contudo, o  $3\%\text{Ru}/15\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi o catalisador mais seletivo a  $\text{H}_2$  (72,60%), para a reação de reforma a vapor.

Para a reação de reforma a vapor sob a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  foi obtido uma maior seletividade em eteno, quando o catalisador  $3\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi empregado, porém esta seletividade tornou-se menor mediante a adição de céria ao suporte, passando a ser nula frente ao catalisador  $3\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , assim como foi insignificante com a elevação da temperatura.

As seletividades para  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  obtiveram o seguinte comportamento: para a reação de reforma a vapor, quando sob as temperaturas de 400 e  $600^\circ\text{C}$ , a seletividade a  $\text{CO}_2$

---

tornou-se maior em relação a CO quanto maior foi a adição de céria ao catalisador. Porém o aumento da temperatura para 700°C proporcionou uma inversão na seletividade, tornando a razão CO<sub>2</sub>/CO inferior a 0,80. Enquanto que, para a reforma oxidativa a 400°C, a seletividade a CO<sub>2</sub> foi maior do que para o CO, que também apresentou-se maior quanto maior foi a adição de céria ao suporte, porém com a elevação da temperatura para 600°C, também houve uma inversão nas seletividades de CO<sub>2</sub> e CO.

A deposição de carbono sobre a superfície catalítica, para ambas as reações de reforma, foi menor quanto maior foi a adição de CeO<sub>2</sub> ao suporte, provavelmente devido ao comportamento redox da céria, assim como foi menor quanto mais elevada foi a temperatura de reação, com exceção da reforma a vapor a 600°C que apresentou percentuais de carbono superiores aos obtidos a 400°C, para todos os catalisadores, exceto pelo 3%Ru/CeO<sub>2</sub> que manteve a queda na formação de carbono com o aumento da temperatura. Portanto, para ambas as reações de reforma, o catalisador que proporcionou a menor deposição de carbono foi o 3%Ru/CeO<sub>2</sub>.

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCOOL. Produzido por Revista Alcoolbrás. Disponível em:  
<<http://revistaalcoholbras.com.br/edicao88>>. Acesso em: 28 março 2005.

ALVES, O. L. **Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS**. Campinas: LQES – UNICAMP, 2001. 21 p. (Relatório técnico, CP-6154).

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

BENSALEM, A.; BOZON-VERDURAZ, F.; DELAMAR, M.; BUGLI, G. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria. *Applied Catalysis A: General*, v. 121, p. 81-93, 1995.

BIOMASSA. Produzido por Ambiente Brasil. Disponível em:  
<<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=energia/celulacombustivel1.html#fonte>>. Acesso em: 08 dez. 2005.

CARDOSO, D. **Introdução a Catálise Heterogênea**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987, 22p.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; FRENI, S.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC. *Applied Catalysis A: General*, v. 249, p. 119-128, 2003.

CENTENO, M. A.; PAULIS, M.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J. A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 65-78, 2002.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 145-149p.

---

CRACIUM, R.; DANIELL, W.; KNÖZINGER, H. The effect of CeO<sub>2</sub> structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 230, p. 153-168, 2002.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 135-150, 2003.

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GARCÍA, M. A. G.; KIENNEMANN, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO<sub>2</sub> for the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. *C. R. Chimie*, v. 7, p. 617-622, 2004.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIITG, T.; ROKSTAD, O. A. Partial oxidation of methane to synthesis gas Elimination of gas phase oxygen. *Catalysis Today*, v. 63, p. 489, 2000.

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

FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; AMARAL, G.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. O efeito da adição de CeO<sub>2</sub> no comportamento catalítico de Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: Congresso Brasileiro de Catalise, 13.; Congresso de Catalise do Mercosul, 3., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catalise / 3º MercoCat**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Catalise, 2005. p. 300-305.

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

GOTTE, A.; HERMANSSON, K.; BAUDIN, M. Molecular dynamics simulations of reduced CeO<sub>2</sub>: bulk and surfaces. *Surface Science*, v. 552, p. 273-280, 2004.

HE, H.; DAÍ, H. X.; WONG, K. W.; AU, C. T. RE<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (RE=Ce, Pr; x=0,05) solid solutions: an investigation on defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p. 61-74, 2003.

HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen storage dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 14-25, 1998.

---

HOSOKAWA, S.; KAMAI, H.; UTANI, K.; TANIGUCHI, Y.; SAITO, Y.; IMAMURA, S. State of RuO<sub>2</sub> on CeO<sub>2</sub> and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 45, p. 181-187, 2003.

JCPDS - International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File – PDF-2. Database sets 1-44 Pensilvânia, ICDD, 1994. (CD-Rom).

KASPAR, J.; FORNASCIRO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, v. 50, p. 285-298, 1999.

LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for full cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts. *International Journal of Energy*, v. 29, p. 419-427, 2004.

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

LIN, H. Y.; CHEN, Y. W. The Kinetics of H<sub>2</sub> adsorption on supported ruthenium catalysts. *Thermochimica Acta*, v. 421, p. 51-58, 2004.

LORCA, J.; PISCINA, P. R.; DALMON, J. A.; SALES, J.; HOMS, N. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, p. 355-369, 2003.

MARQUES, A. N.; AUGUSTO, A. F.; MONTEIRO, P. T.; **Desenvolvimento sustentável: o hidrogênio como vector energético nos transportes**. Lisboa, Portugal: LEQ-LEFT-LEIC, 2004. 38 p. (Relatório de Seminários).

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P. C.; FÍGOLI, N. S. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Science*, v. 210, p. 222-230, 2003.

MIYAZAKI, A.; BALINT, J.; AIKA, K. I.; NAKANO, Y. Preparation of Ru nanoparticles supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its novel catalytic activity for ammonia synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 204, p. 364-371, 2001.

MONTEIRO, R. S.; DIEGUEZ, L. C.; SCHMAL, M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, v. 65, p. 77-89, 2001.

---

NAVARRO, R. M.; ÁLVAREZ-GAJVÁN, M. C.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; ROSA, F.; FIERRO, J. L. G. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 55, p. 229-241, 2005.

PROTOCOLO de Kyoto. Produzido por Folha Online Ciência. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u9263.shtml>>. Acesso em: 08 dez. 2005.

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

RAO, G. R.; SAHU, H. R. XRD and UV-vis diffuse reflectance analysis of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions synthesized by combustion method. *Proc. Indian Academic Science*, v. 113, p. 651-658, 2001.

RECHE, Tiago Vicente. **Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para para geração de hidrogênio a partir da reforma à vapor de etanol.** 2004. 106 p. Tese (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RICHARDSON, J. T.; PARIPATYADAR, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium *Applied Catalysis*, v. 61, p. 293-309, 1990.

SANTOS, A. C. S. F.; RIGUETTO, B. A.; WATANABE, N.; DAMYANOVA, S.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Efeito do conteúdo de céria nos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de reforma a vapor do metano. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 13.; Congresso de Catalise do Mercosul, 3., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º MercoCat.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, 2005. p. 148-153.

SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 209, p. 123-132, 2005.

SIMIONATO, Marina. **Preparação e caracterização de catalisadores Ag/Co e Na/Co suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de decomposição de óxidos de nitrogênio.** 2003. 106 f. Tese (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

---

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, v. 77, p. 17-49, 2002.

SOUZA, M. M. V. M.; NETO, O. R. M.; SHMAL, M. Acoplamento da oxidação parcial e reforma do metano em catalisadores suportados de platina. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 13.; Congresso de Catalise do Mercosul, 3., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º MercoCat**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, 2005. p.1-6.

TESCHNER, D.; WOOTSCH, A.; RÖDER, T.; MATUSEK, K.; PAÁL, Z. Ceria as a new support of noble metal catalysts for hydricardon reactions: chemisorption and catalytic studies. *Solid State Ionics*, v. 141, p. 709-713, 2001.

VELU, S.; SATOH, N.; GOPINATH, C. S.; SUZUKI, K. oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production. *Catalysis Letters*, v. 82, p. 145-152, 2002.

## APÊNDICE A – Valores termodinâmicos

**Tabela 19:** Valores aproximados de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ_f$ )\*.

Reação		$\Delta G^\circ_f$ (cal.mol <sup>-1</sup> )		
		400°C	600°C	700°C
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	1	10,00	1,02	-6,33
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	2	-19,22	-38,89	-48,89
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	4	-3,31	-2,03	0,00
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	7	-26,67	-37,78	-43,67
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8	-10,00	-16,11	-20,00
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	9	13,30	1,50	-6,30
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	10	-13,68	1,08	3,40
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	11	-185,00	-193,75	-198,75
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	12	-2,20	-6,87	-11,25
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}$	13	-9,09	-0,50	5,00
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	14	-10,91	-30,18	-38,79
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2$	15	-23,03	-32,73	-37,33
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HCOH} + 2\text{H}_2$	16	0,00	-7,50	-12,5
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	17	-17,50	-22,75	-27,50
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	18	-1,025	0,00	1,25
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	19	8,75	16,25	20,25
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	20	-2,30	-1,25	1,80

\* referentes a análise termodinâmica realizada por RECHE (2004).

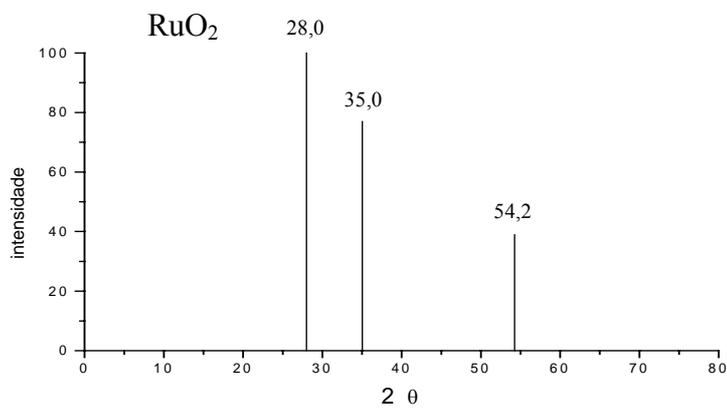
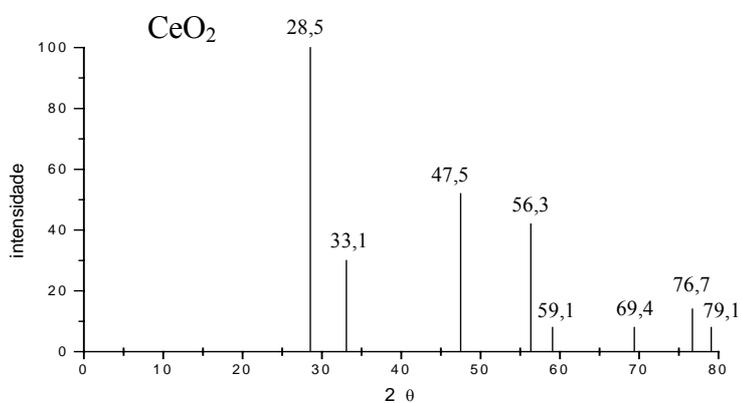
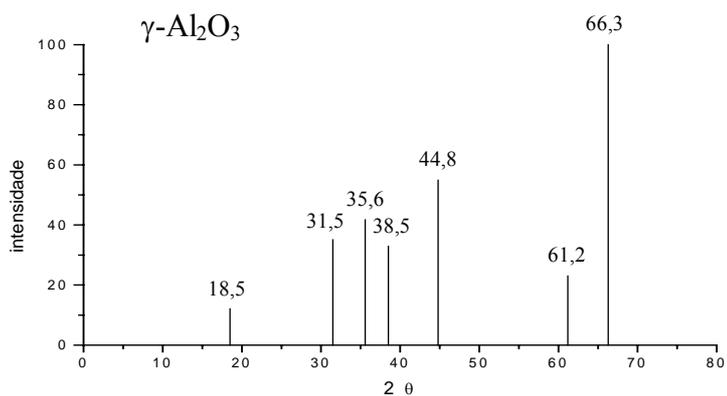
## APÊNDICE B – Composição mássica (%) elementar no catalisador

**Tabela 20:** Composição mássica (%) dos elementos obtidas pela análise pontual de EDX.

<i>Catalisador</i>	<i>Medida</i>	<i>% Elementar no Catalisador</i>			
		<b>Ru</b>	<b>Ce</b>	<b>Al</b>	<b>O</b>
<b>3%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	4,24	---	56,27	39,50
	<b>2</b>	3,90	---	55,44	40,66
	<b>3</b>	4,63	---	53,64	41,73
<b>3%Ru/20%CeO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	4,06	22,37	40,06	33,51
	<b>2</b>	2,97	20,00	40,84	36,20
	<b>3</b>	3,76	21,96	41,56	32,69
<b>3%Ru/CeO<sub>2</sub></b>	<b>1</b>	2,83	84,52	---	12,64
	<b>2</b>	3,42	84,53	---	12,05
	<b>3</b>	3,00	83,52	---	13,48

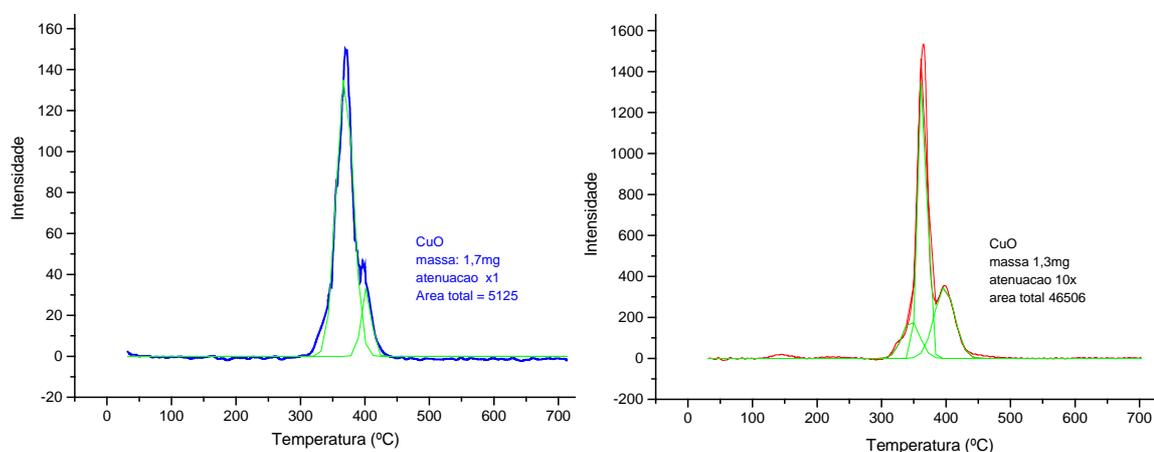
**APÊNDICE C – Difração de raios-X**

Difração de raios-X dos padrões  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{RuO}_2$ , presentes nos catalisadores, extraídos do JCPDS (1994).



## APÊNDICE D – Redução à temperatura programada

Para a determinação do consumo de hidrogênio nas curvas de RTP, foram utilizados 2 padrões de CuO, um sob a sensibilidade de 1X, mostrado na Figura 24a, para a quantificação das amostras de catalisadores, e o outro sob a sensibilidade 12X, apresentado na Figura 24b, empregado na quantificação dos suportes.



**Figura 24:** Padrões utilizados na quantificação do consumo de H<sub>2</sub> nas análises de redução a temperatura programada para os catalisadores (a) e suportes (b).

Através da Reação 23, tem-se que 1 mol de H<sub>2</sub> é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO à Cu<sup>0</sup>.



Portanto, a área sob a curva de redução de CuO, para a massa de 1,7mg de CuO, usada para a sensibilidade 1X, indica que há  $2,14 \cdot 10^{-5}$  mol de CuO e, conseqüentemente equivalem a um consumo de  $2,14 \cdot 10^{-5}$  mol de H<sub>2</sub>. Enquanto que, para a massa de 1,3mg de

CuO, utilizada para a sensibilidade 12X, há  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mol de CuO, logo terá um consumo de  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mol de  $H_2$  na redução de CuO.

Como foram utilizados dois níveis de sensibilidade, 1X e 12X, uma relação entre suas áreas e consumo de  $H_2$  foi efetuada entre os padrões e a amostra, devido os padrões terem sido obtidos a partir de massas diferentes, para que os resultados pudessem ser apresentados sob única grandeza, a de 1X, podendo assim facilitar comparações entre os dados apresentados. Para tal objetivo, foi empregada a Equação 11.

$$A_{1X} = \frac{A_{p\ 1X}}{n_{H_2(1X)}} \times \frac{n_{H_2(10X)}}{A_{p\ 10X}} \times A_{10X} \quad \text{Equação 11}$$

onde:

$A_{1X}$  = área do pico analisado sob a sensibilidade 1X

$A_{p\ 1X}$  = área total do padrão CuO sob sensibilidade 1X (5125 u. a.)

$A_{p\ 10X}$  = área total do padrão CuO sob sensibilidade 12X (46506 u. a.)

$n_{H_2\ 1X}$  = mols de  $H_2$  real consumido para o padrão sob a sensib. 1X ( $2,14 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2$ )

$n_{H_2\ 10X}$  = mols de  $H_2$  real consumido para o padrão sob a sensib. 12X ( $1,62 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2$ )

$A_{10X}$  = área do pico analisado sob a sensibilidade 12X

Tendo a relação entre as áreas e o consumo de  $H_2$  obtida pela curva de redução a temperatura programada, pode-se determinar, através da Equação 12, o nº de mols de  $H_2$  real consumido na análise.

$$N_R = \frac{n_{H_2} \times A_p}{A_{p1X}} \quad \text{Equação 12}$$

onde:

$N_R$  = nº de mols de  $H_2$  real consumido na análise de TPR

$n_{H_2}$  = nº de mols de  $H_2$  consumido na redução do padrão CuO,  $2,14 \cdot 10^{-5}$  mol  $H_2$

$A_p$  = área do pico

$A_{p_{1X}}$  = área total de redução do padrão CuO, 5125 u. a.

Tendo feito a determinação do nº de mols de  $H_2$  real consumido no RTP, foi quantificado o nº de mols de  $H_2$  teoricamente necessário para a redução dos óxidos relativos a massa de material utilizada, pois através da comparação entre o consumo real e teórico de hidrogênio, pode-se constatar se o óxido analisado realmente sofreu redução, se esta redução foi total ou parcial, e sob qual temperatura este processo ocorreu.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução de cada óxido estudado, ou seja, do óxido de rutênio (Reação 24) e do óxido de cério (Reação 25).



Portanto, para a redução de 1 mol de óxido de rutênio à  $Ru^0$  são necessários 2 mols de  $H_2$ . Enquanto que para a redução de 1 mol de  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$  é necessário apenas 0,5 mol de  $H_2$ . Contudo, o consumo teórico de hidrogênio para ambos os óxidos pode ser escrito pela Equação 13.

$$N_T = n_{\text{óxido}} \times n_{H_2, \text{reação}} \quad \text{Equação 13}$$

---

onde:

$N_T = n^\circ$  de mols de  $H_2$  teórico consumido na redução do óxido

$n$  óxido = massa do  $RuO_2$  na amostra dividida pela massa molar do mesmo, ( $n_{\text{oxd.}} = m/MM$ )

$n_{H_2 \text{ reação}} = n^\circ$  de mols de  $H_2$  estequiométricos da reação.