



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Geciane Alves dos Santos

**EFEITO DE MAGNÉSIO E IRÍDIO NAS PROPRIEDADES
DE CATALISADORES DE NÍQUEL E COBALTO OBTIDOS A
PARTIR DE PEROVSKITA**

Salvador
2019

Geciane Alves dos Santos

**EFEITO DE MAGNÉSIO E IRÍDIO NAS PROPRIEDADES
DE CATALISADORES DE NÍQUEL E COBALTO OBTIDOS A
PARTIR DE PEROVSKITA**

Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal da Bahia,
como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química.

Professora Orientadora: Dr. ^a Maria do Carmo
Rangel

Salvador
2019

AGRADECIMENTOS

À minha família por torcer pelo meu sucesso profissional, mesmo não compreendendo o motivo da minha ausência em diversos momentos sociais familiares.

Ao meu companheiro, Clebiano Santos Sá, por todo apoio, amor e paciência, sem a sua parceria não teria alcançado chegado tão longe.

À professora Dra. Maria do Carmo Rangel pela orientação, atenção, e por sempre acreditar em minha capacidade, por ter me aceitado como orientanda, mesmo não tendo referências, e ter contribuindo para o meu crescimento profissional e pessoal ao longo desses anos.

À professora Nadja Fernandes e ao professor Fernando Alves pelo apoio nas pesquisas, contribuições e discussões do projeto de pesquisa, aos quais foram essenciais para que esse trabalho desse certo.

À pesquisadora Dra. Dóris, pelas análises de TPD e TPO.

Ao professor Pontes, pelas análises de difração de raios X.

Aos amigos e colegas do GECCAT, que foram parceiros, sempre ajudando uns aos outros no desenvolvimento dos trabalhos, compartilhando experiência e sempre dispostos a ajudar; em especial Caio, Luíza, Leonardo, Sirlene, Cláudio, Lilian e Lindaura, por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao amigo especial Carlos de Souza que se tornou um parceiro durante o curso de doutorado; além dos conselhos, da sua espontaneidade e energia que me contagia.

À professora Isabel Cristina Rigoli pelo aprendizado adquirido durante o Estágio Docente Orientado.

Às professoras Rosângela Vidal e Maria das Graças Carneiro, por terem aceitado o convite para a participação da banca de defesa de exame de qualificação, pois contribuíram para o melhoramento do trabalho.

À universidade Estadual de Maringá por disponibilizar os recursos necessários ao desenvolvimento do meu trabalho.

Aos professores e pesquisadores professora Dra. Humbervânia Reis, professor Dr. Luiz Pontes, professor Dr. Cesário Virgens e professor Dr. André Martins por aceitarem participar da banca examinadora e contribuírem com sugestões, a fim de melhorar meu trabalho de tese.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A limitação e dependência dos combustíveis fósseis vêm estimulando a consciência ambiental, promovendo, dessa forma, o incentivo à pesquisa pela busca por alternativas de energia oriundas de fontes renováveis e sustentáveis, tais como energia eólica e energia solar. Além disso, há um interesse crescente na produção de biocombustíveis a partir da biomassa, como o bioetanol, apresentando-se como fonte atrativa para a produção do biohidrogênio, podendo ser utilizado tanto em células a combustível como em motores de combustão interna. A produção desse vetor energético depende de diversos fatores, como o método de produção e o emprego de catalisadores. Os principais catalisadores empregados são baseados em níquel, cobalto, cobre, platina, irídio, rutênio suportados em óxidos de cério, óxido de alumínio, óxido de lantânio e óxido de nióbio. Entretanto, o estudo das propriedades dos catalisadores é necessário, pois o emprego de catalisadores influencia na formação de produtos e quantidades adequadas de hidrogênio e dióxido de carbono (produtos da reforma). Neste trabalho, foi avaliado o efeito do magnésio e do irídio nas propriedades dos catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxido de lantânio obtidos partir de perovskitas, as quais foram preparadas pelo método de Pechi. Por outro lado, os catalisadores foram preparados a partir da redução das perovskitas, que em seguida foram impregnados com solução do ácido hexacloroirídico pentahidratado (1% m/m). Após a impregnação, os catalisadores foram novamente reduzidos e, em seguida, passivados. Dessa forma, foram obtidos catalisadores de níquel, cobalto e/ou irídio suportado em óxido de lantânio (contendo óxido de magnésio ou não). As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medida de área superficial específica, redução à temperatura programada, dessorção de amônia a temperatura programada e avaliação catalítica. Todos os catalisadores foram ativos e seletivos na reforma a vapor do etanol. A adição de magnésio contribuiu para maiores valores de rendimento, para o catalisador contendo lantânio e níquel. Enquanto, catalisadores contendo cobalto apresentaram maiores valores de fração molar para os produtos como hidrogênio e dióxido de carbono. A adição de irídio influenciou positivamente na estabilidade dos catalisadores; além disso, levou a maiores valores de rendimento e seletividade.

Palavras-chaves: Perovskitas; Catalisadores de níquel, cobalto, magnésio e irídio; Reforma a vapor do etanol, Célula a combustível.

ABSTRACT

The limitation and dependence of energy sources are stimulating environmental awareness, thus promoting the search for alternatives to energy from renewable and sustainable sources, such as wind energy and solar energy. In addition, there is growing interest in the production of biofuels from biomass, such as bioethanol, as an attractive source for the production of biohydrogen, which can be used both as a fuel and in internal combustion engines. The construction of the energy vector depends on factors such as the production method and the use of catalysts. The main catalysts are based on nickel, cobalt, copper, platinum, copper oxide, aluminum oxide, aluminum oxide, nickel oxide and nickel oxide. However, the study of the properties of the catalysts is necessary, since the use of catalysts influences the production of plants and nutrients of hydrogen and carbon dioxide (reform products). In this work, the effect of magnesium and iridium on the properties of nickel and cobalt catalysts supported on lanthanum oxide from perovskites, as prepared by the Pechi method, was analyzed. On the other hand, the catalysts were prepared by reducing the concentrations of hydrogen peroxide (1% w/w). After impregnation, the catalysts were reduced and then passivated. Thus, nickel, cobalt and / or iridium catalysts supported on lanthanum oxide (containing magnesium oxide or not) were added. The membranes were characterized by thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, surface measurement, programmed temperature reduction, ammonia desorption and programmed temperature and catalytic evaluation. All catalysts were active and selective in the steam reforming of ethanol. The addition of magnesium contributed to higher yield values for the catalyst containing lanthanum and nickel. While the catalyst contains the largest mole fraction values for products such as hydrogen and carbon dioxide. The addition of iridium positively influenced the stability of the catalysts; In addition, it led to higher values of yield and selectivity.

Keywords: Perovskites; Catalysts of nickel, cobalt, magnesium and iridium; Steam reforming of ethanol, Fuel cell.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	O CONCEITO DE BIORREFINARIA	4
2.2.	OS BIOCOMBUSTÍVEIS E A SUSTENTABILIDADE	5
2.3.	BIOHIDROGÊNIO: TECNOLOGIAS DE OBTENÇÃO	10
2.3.1.	Reforma a Vapor de Etanol	12
2.3.2.	Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor	15
3.	PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1.	PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS E REAGENTES	26
3.2.	PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES	26
3.3.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	28
3.4.	IMPREGNAÇÃO DOS CATALISADORES	29
3.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.5.1.	Análise Termogravimétrica	29
3.5.2.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	30
3.5.3.	Difratometria de Raios X	30
3.5.4.	Medida da área superficial específica	32
3.5.5.	Redução à Temperatura Programada	33
3.5.6.	Dessorção à Temperatura Programada-NH₃	34
3.6.	Teste Catalítico	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	37
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	41
4.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	44
4.3.1.	Difração de raios X dos Precursores	44
4.3.2.	Difração de raios X dos Catalisadores	51
4.3.3.	Difração de raios X dos Catalisadores com Irídio	54
4.3.4.	Difração de raios X dos Catalisadores Usados sem Irídio	55
4.3.5.	Difração de raios X dos Catalisadores usados com irídio	58

4.4.	ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DOS PRECURSORES	59
4.4.1.	Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Precursores.....	59
4.4.2.	Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores.....	60
4.4.3.	Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores com Irídio.....	62
4.4.4.	Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores sem Irídio, após o teste catalítico	63
4.4.5.	Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores com Irídio, após o Teste Catalítico	63
4.5.	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	64
4.6.	DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	70
4.4.	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES.....	77
4.4.1.	Avaliação dos Catalisadores sem o Irídio.....	77
4.4.2.	Avaliação Catalítica dos Catalisadores com o Irídio.....	91
5.	CONCLUSÕES	101
5.1.	EFEITO DA ADIÇÃO DO MAGNÉSIO	101
5.2.	EFEITO DA ADIÇÃO DO IRÍDIO.....	103
6.	PERSPECTIVAS.....	105
7.	BIBLIOGRAFIA	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Tecnologias de conversão em biorrefinarias.	4
Figura 2- Produção mundial de etanol.....	8
Figura 3 - Processo de obtenção de bioetanol via hidrólise da biomassa lignocelulósica.9	
Figura 4 - Caminhos de reação durante a reforma a vapor do etanol empregando catalisadores metálicos.	15
Figura 5 - Montagem do sistema de síntese empregado para o preparo dos precursores, em (a) reator cilíndrico de vidro pyrex, (b) cinta de aquecimento, (c) controle da temperatura da cinta de aquecimento, (d) dewar, (e) bomba 1, (f) bomba 2; (g) aspecto da amostra LaCoO_3 , ao final da síntese.....	27
Figura 6 - Planta utilizada na ativação/passivação dos catalisadores	28
Figura 7 - Esquema da unidade de reação	35
Figura 8 - Curva de termogravimetria (em preto) e termogravimetria derivada (dm/dt) (em azul) dos precursores: Amostra LN (contendo lantânio e níquel); Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); Amostra LC (contendo lantânio e cobalto); Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).	37
Figura 9 - Espectros de FTIR dos sólidos citrato amorfo: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).....	42
Figura 10- Espectros de FTIR das perovskitas: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).....	43
Figura 11- Difratoograma de raios X dos precursores: Amostras LN (contendo lantânio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto). Fases observadas: *Perovskita; \circ CoO; \bullet NiO; \blacksquare La ₂ NiO ₄ ; \square La ₂ O ₃ ; \ominus MgO; \odot CoMgO ₂ ; \oplus NiMgO ₂	44
Figura 12- Difratoograma de raios X dos catalisadores passivados sem irídio: \blacktriangledown La(OH) ₃ ; \square La ₂ O ₃ ; \bullet Ni; \circ NiO; \ominus MgO; \blacktriangle Co; \triangle CoO; \odot CoMgO ₂ ; \oplus NiMgO ₂	51

Figura 13- Difratoograma de raios X dos catalisadores passivados com irídio: ▼La (OH) ₃ ; □La ₂ O ₃ ; ●Ni; ○NiO; ⊖ MgO; ▲Co; △CoO; ⊙CoMgO ₂ ; +MgNiO ₂	54
Figura 14- Difratoograma de raios X dos catalisadores sem irídio após o teste catalítico em que ◆La ₂ O ₂ CO ₃ ; ●Ni; ▲Co; □ La ₂ O ₃ ; ○NiO; ⊖ MgO□ ⊙CoMgO ₂ ; +NiMgO ₂	56
Figura 15- Difratoograma de raios X dos catalisadores usados com irídio ◆La ₂ O ₂ CO ₃ ; ●Ni; ▲Co; □ La ₂ O ₃ ; ⊖ MgO; ⊙CoMgO ₂ ; +NiMgO ₂	58
Figura 16 - Curva de redução termoprogramada dos precursores: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, níquel e magnésio); LC (contendo lantânio e cobalto); LMC (contendo lantânio, cobalto e magnésio); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).....	65
Figura 17 - Curva de dessorção termoprogramada dos catalisadores: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).	71
Figura 18 - Curva de dessorção termoprogramada dos catalisadores: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).	72
Figura 19 - Curva de dessorção termoprogramada dos catalisadores: LNI (contendo lantânio e níquel); LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel); LCI (contendo lantânio e cobalto); LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); LNCI (contendo lantânio, níquel e cobalto).....	75
Figura 20 - Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores impregnados com irídio. LNI (contendo lantânio e níquel), LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel), LCI (contendo lantânio e cobalto), LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNCI (contendo lantânio, níquel e cobalto).	75
Figura 21 - Rendimento a hidrogênio em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC (contendo lantânio e cobalto); ○LMC (contendo magnésio, lantânio e níquel); △ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).....	78
Figura 22 - Fração molar do hidrogênio em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC (contendo lantânio e	

cobalto); ○LMC (contendo magnésio, lantânio e níquel); ▲ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); Δ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel)..... 81

Figura 23- Fração molar do CO₂ Razão H₂/CO em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), Δ LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel). 84

Figura 24 - Fração molar do monóxido de carbono em função do tempo, durante a reforma a vapor do etanol: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC, (contendo lantânio e cobalto); ○LMC (contendo magnésio, lantânio e níquel); Δ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel). 85

Figura 25 – Fração molar média dos produtos em função do tempo: LN (contendo lantânio e níquel), LMN (contendo magnésio, lantânio níquel), LC, (contendo lantânio e cobalto), LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel). 86

Figura 26- Esquema do mecanismo de reação de reforma a vapor de etanol 87

Figura 27 - Caminhos de reação para reforma do acetaldeído, a partir da reforma a vapor de etanol..... 89

Figura 28 - Razão H₂/CO₂ em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC, (contendo lantânio e cobalto); ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel); Δ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel). 90

Figura 29 - Razão H₂/CO em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), Δ LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), ▲ LNC (contendo lantânio e níquel). 91

Figura 30 - Rendimento a hidrogênio em função do tempo: ■ LNI (contendo lantânio, níquel e irídio), □LMNI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio), ● LCI, (contendo lantânio, cobalto e irídio), ○LMCI, (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio), Δ LMNCI, (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio), ▲ LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio)..... 92

Figura 31- fração molar do hidrogênio em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e

cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), ▲LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), Δ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel)..... 94

Figura 32- Fração molar do dióxido de carbono em função do tempo: ■ LNI (contendo lantânio, níquel e irídio); □LMNI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); ● LCI, (contendo lantânio, cobalto e irídio); ○LMCI, (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); Δ LMNCI, (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio); ▲ LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio)..... 95

Figura 33 - fração molar do CO, em função do tempo: ■ LNI (contendo lantânio e níquel e irídio); □LMNI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); ● LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio); ○LMCI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); Δ LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio); ▲ LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio)..... 96

Figura 34- Razão H₂/CO em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), Δ LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), ▲LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel)..... 100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Procedência dos reagentes.....	26
Tabela 2- Relação das amostras de perovskitas do tipo $\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ obtidas neste trabalho.	28
Tabela 3- Temperatura dos eventos térmicos e perda de massa do citrato amorfo: Amostra LN (contendo lantânio e níquel); Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); Amostra LC (contendo lantânio e cobalto); Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (perovskita baseadas em lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).	41
Tabela 4- Distâncias interplanares (d), índices de Muller e ângulo de difração das amostras padrão (LaCoO_3 e LaNiO_3), dos precursores sintetizados LN (contendo lantânio e níquel), LC (contendo lantânio e cobalto) e dos precursores substituídos parcialmente nos sítios A e/ou B: LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMC (contendo lantânio e cobalto), LMNC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).	46
Tabela 5 - Distâncias interplanares (d), índices de Muller e ângulo de difração das amostras padrão e dos óxidos observadas no difratograma.....	49
Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos utilizados no cálculo do tamanho dos cristais das perovskitas $\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{1-x}$	50
Tabela 7 - Valores de área superficial específica (Sg) e tamanho médio de cristal dos óxidos e dos metais.....	54
Tabela 8 - Grau de substituição dos metais nas perovskitas do tipo $\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$	59
Tabela 9 - Valores de área superficial específica (Sg) dos catalisadores com irídio.....	61
Tabela 10 - Valores de área superficial específica (Sg) dos catalisadores com irídio....	62
Tabela 11- Valores de área superficial específica (Sg) e o tamanho médio do cristal, T (Å) catalisadores sem irídio, após o teste catalítico.....	63
Tabela 12 - Valores de área superficial específica (Sg) e o tamanho médio do cristal, T (Å) dos catalisadores com irídio, após o teste catalítico.	64
Tabela 13 - Valores do consumo teórico e experimental de hidrogênio e o grau de redução dos precursores: LN (contendo lantânio e níquel), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LC (contendo lantânio e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNCI (contendo lantânio, níquel e cobalto).	70

Tabela 14 - Valores de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores: LN (contendo lantânio e níquel), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LC (contendo lantânio e cobalto), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).	74
Tabela 15 - Valores de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores impregnados com irídio: LNI (contendo lantânio, níquel e irídio), LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio),; LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio), LNCI (contendo lantânio, níquel, cobalto e irídio).....	77
Tabela 16 - Rendimento médio a hidrogênio dos catalisadores.	78
Tabela 17 - Quantidade de etileno e etano produzidos durante a reação.	87
Tabela 18 - Rendimento médio a hidrogênio dos catalisadores.	92

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A consciência ambiental, estimulada por órgãos governamentais ou não governamentais, tem promovido o incentivo à pesquisa pela busca incessante por novas alternativas de energia menos poluidoras e oriundas de fontes renováveis e sustentáveis, diminuindo a liberação de gases responsáveis pelo efeito estufa e, assim, os danos causados ao ambiente e ao homem (SHAHID et al., 2008; KOHSE-HOINGHAUS, 2016; EWERTOWSK et al., 2016). A produção de combustíveis, a partir de matéria-prima renovável, introduz o conceito de biorrefinaria, que é análogo ao conceito de refinaria de petróleo, em que múltiplos produtos são obtidos a partir de uma matéria-prima renovável, introduz o conceito de biorrefinaria, que é análogo ao conceito de refinaria de petróleo, em que múltiplos produtos são obtidos a partir de uma matéria-prima renovável, através da conversão da biomassa em bioprodutos, como biocombustíveis e produtos químicos (NREL, 2008; GHATAK, 2011).

O bioetanol vêm despertando um interesse crescente nas áreas de pesquisa, nos setores empresarial e governamental, por se tratar de uma fonte menos poluidora, proporcionar preços competitivos e não apresentar perspectivas de esgotamento (POSADA et al., 2013). Além disso, apresenta diversas vantagens, tais como: alta quantidade de hidrogênio obtido por mol de etanol alimentado, grande disponibilidade da matéria-prima, baixa toxicidade, facilidade de estocagem e manuseio (NICHELE et al., 2014). Por isso, tornou-se uma fonte atrativa para produção do hidrogênio, o qual pode ser utilizado em células a combustível e em motores de combustão interna. O hidrogênio é, potencialmente, uma fonte de energia limpa na geração de eletricidade através da célula a combustível e pode ser produzido a partir de diversos processos como reforma a vapor do etanol, reforma a seca do metano e oxidação parcial do metano (MARTINS et al., 2016; SILVA et al., 2016).

A reforma a vapor do etanol, sobre um catalisador apropriado, é altamente eficiente acerca dos produtos formados podendo apresentar uma razão molar hidrogênio e dióxido de carbono adequada (WU & WILLIAMS, 2010). Pois, o rendimento e a seletividade (ou fração molar) estão diretamente relacionados ao emprego de catalisadores, que podem ser constituídos da fase ativa e do suporte. O desempenho desses materiais dependem da natureza química dos elementos constituintes e do método de preparação, o qual pode influenciar nas suas propriedades, como estabilidade térmica ou área superficial específica (NA et al., 2015). As principais fases ativas utilizados na reforma a vapor de

hidrogênio são aqueles baseados em níquel, cobalto, cobre, platina, irídio, rutênio. O emprego desses metais para esse fim, deve-se principalmente por apresentarem alta atividade, seletividade; além de elevarem a altos valores de rendimento a hidrogênio e dióxido de carbono. Por outro lado, os suportes mais empregados apresentam vantagens como elevada área superficial específica e alta estabilidade podendo evitar a sinterização e a formação de coque durante a reação, dentre eles estão: o óxido de cério, óxido de alumínio, óxido de lantânio e óxido de nióbio (JHA et. al., 2015; TRANE-RESTRUP, DAHL & JENSEN, 2013).

Considerando esses aspectos, neste trabalho, estudou-se o efeito de suportes baseados em óxidos de lantânio contendo, ou não, óxido de magnésio, bem como a sua interação com as fases ativas baseadas em níquel, cobalto e/ou irídio. O trabalho visa a obter catalisadores alternativos eficientes, com alto desempenho na produção de hidrogênio na reforma a vapor de etanol e baixa seletividade para subprodutos indesejáveis. Pois, relata-se a desativação de catalisadores pela produção de coque, além do favorecimento de subprodutos como acetaldeído e etano (CHIOU et al., 2014)

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

» Desenvolver catalisadores mistos de níquel e cobalto contendo, ou não, irídio suportados em óxidos de lantânio contendo, ou não, óxido de magnésio, a partir de perovskitas reduzidas para avaliação catalítica na reforma a vapor de etanol.

1.2.2. Objetivos Específicos

» Estudar o efeito da adição do magnésio nas propriedades químicas, texturais e cristalográficas nas perovskitas baseadas em níquel e/ou cobalto suportados em óxido de lantânio contendo, ou não, óxido de magnésio.

» Avaliar o efeito do irídio nas propriedades dos catalisadores de níquel e cobalto suportado em óxido de lantânio contendo, ou não, óxido de magnésio.

» Analisar o desempenho dos catalisadores de níquel e cobalto contendo, ou não, irídio suportados em óxido de lantânio contendo, ou não, óxido de magnésio na reforma a vapor de etanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

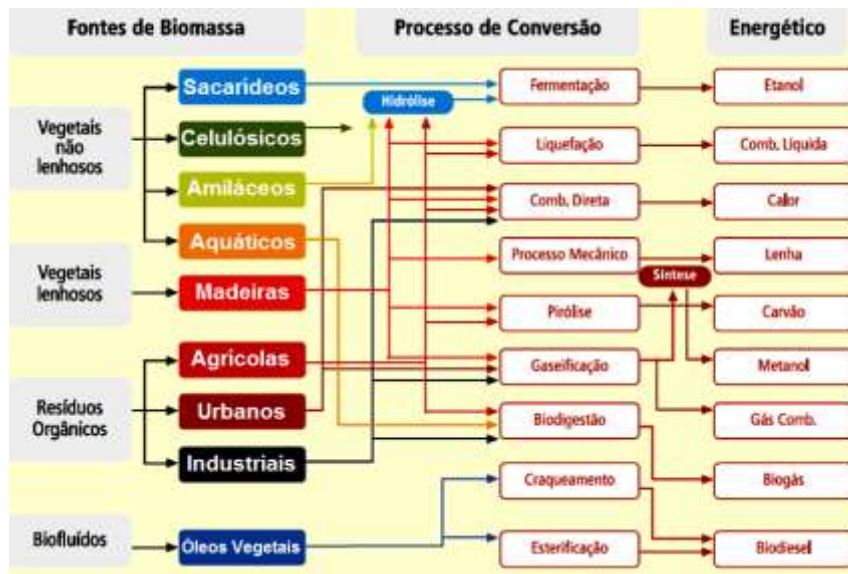
2.1. O CONCEITO DE BIORREFINARIA

O conceito de biorrefinaria foi utilizado pela primeira vez pela legislação americana na *Farm Bill* em 2002, sendo relacionada aos equipamentos, instalações e processos que realizam a conversão de biomassa em biocombustíveis e bioprodutos em geral (CHOI et al., 2015). Nesse sentido, o conceito se baseia na criação de um processamento sustentável, em uma planta de nível industrial, que correlaciona etapas de conversão de biomassa para produzir biocombustíveis e produtos químicos.

Atualmente, a biorrefinaria é um termo que integra a utilização de biomassa, como matérias primas renováveis para a produção de biocombustíveis até substâncias químicas, em geral, por rota química ou biotecnológica (SAWATDEENARUNAT et al., 2016). Dessa forma, as biorrefinarias atendem ao critério de sustentabilidade, uma vez que o plantio da biomassa compensa a emissão de poluentes que contribuem para o aumento do efeito estufa e, conseqüentemente, o aquecimento global. Portanto, a biorrefinaria constitui um processo eficiente do ponto de vista econômico e ambiental (MALÇA, COELHO & FREIRE, 2014; SUDHEER et al., 2018; CALDEIRA, et al., 2019), uma vez que emprega uma matéria-prima abundante e de baixo custo que, ao contrário do petróleo, não sofre oscilações no mercado. Entretanto, o apoio governamental é essencial para que as tecnologias de bioprodutos sejam capazes de competir economicamente com as refinarias de petróleo (SAWATDEENARUNAT et al., 2016).

Os processos tecnológicos principais utilizados em uma biorrefinaria estão mostrados na Figura 1, que ilustra os processos de uma biorrefinaria convencional. Durante o processo, a biomassa é convertida em biocombustíveis e em produtos químicos, através de processos químicos, além de procedimentos físicos, como processos extrativos. Entre os processos químicos, encontram-se a pirólise, a gaseificação, a transesterificação e a fermentação, bem como a combustão direta para produção de carvão, óleos e gás. Esta via é um processo rápido, que requer alto consumo energético (acima de 500 °C) (CLARK, LUQUE & MATHARU, 2012).

Figura 1- Tecnologias de conversão em biorrefinarias.



Fonte: Gomes & Maia (2012)

Os diversos tipos de biorrefinaria diferem por alguns critérios, dentre eles: tipos de matéria-prima empregados e tipos de tecnologia e estágio de avanço da tecnologia, identificadas pela geração e principais produtos intermediários produzidos (ISONI et al., 2018).

2.2. OS BIOCOMBUSTÍVEIS E A SUSTENTABILIDADE

O revés ambiental, como a elevação de níveis de emissões de gases do efeito estufa (oriundos da queima de combustíveis fósseis), especialmente em países desenvolvidos, implicando no aquecimento global, passou a ser pauta das reuniões de líderes mundiais, resultando no tratado de Kyoto, tratado internacional firmado em 1998. Neste acordo, os países signatários se comprometeram a diminuir as emissões de gases que contribuem para o aumento do efeito estufa e, conseqüentemente, o aquecimento da atmosfera terrestre, em 5% até 2012, comparado aos níveis emitidos na década de 90 (BETSILL & HOFFMANN, 2011; IWATA & OKADA, 2014). Assim, surgiu a necessidade de novas fontes de energia renovável e limpa. Neste contexto, os biocombustíveis são opções adequadas, como fonte de energia renovável e, a partir de incentivos do governo, estão sendo focadas discussões em assuntos de cunho energético e desenvolvimento sustentável. Dessa forma, diversos trabalhos de pesquisa estão em desenvolvimento,

visando a combinar tecnologias e processos, para que essa fonte possa substituir os combustíveis fósseis, em um futuro próximo (KJARSTAD & JOHANSSON, 2016).

Os biocombustíveis podem ser obtidos através da transformação de diferentes biomassas disponíveis, empregando diversos processos (MOTA & MONTEIRO, 2013). Dentre as diversas possibilidades de matérias-primas, destaca-se a biomassa lignocelulósica, como uma fonte renovável para a produção de biocombustíveis, especialmente os resíduos agrícolas, florestais e de papel, caracterizados por um elevado potencial energético (CASTRO & PEREIRA Jr., 2010).

O bioetanol pode ser produzido através de duas plataformas principais na conversão da biomassa, a bioquímica e termoquímica. A plataforma bioquímica compreende o pré-tratamento, a hidrólise e a fermentação dos carboidratos. Essa rota utiliza a hidrólise, em conjunto com a fermentação ou digestão anaeróbica, transformando o carboidrato, presente na matéria-prima, em bioetanol (MARTÍN & GROSSMANN, 2011; BASU, 2013; MEDEIROS et al., 2017). Na fermentação, são utilizadas espécies de leveduras, como a *Saccharomyces cerevisiae* ou bactérias, como a *Zymomonas mobilis*, que metabolizam os açúcares em condições de *baixa densidade de oxigênio*, produzindo etanol e dióxido de carbono (BAEYENS et al., 2015).

A plataforma termoquímica se dá através da gaseificação ou pirólise da biomassa, seguida da produção de gás de síntese, que é convertido em etanol (BASU, 2013). O gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, é produzido em razões molares que permitam a conversão em hidrocarbonetos por meio da síntese de Fischer-Tropsch. A gaseificação da biomassa resulta em alta formação de produtos gasosos, como hidrogênio e metano e pequenas quantidades de carvão e cinzas (LAN et al., 2018) (PALA et al., 2017); formam-se, também, monóxido de carbono e dióxido de carbono (BASU, 2013). A pirólise rápida tem sido a mais empregada, pois o rendimento atinge um valor de aproximadamente 80%. Essa rota também forma combustíveis líquidos (como o bio-óleo) de natureza semelhante àqueles produzidos pelos combustíveis fósseis (BRETHAUER & WYMAN, 2010).

No Brasil, o bioetanol está diretamente ligado ao mercado internacional de açúcar. Isto significa que, havendo uma retração do produto no mercado, pelo aumento da demanda, a produção do bioetanol pode ser prejudicada. Similarmente, a produção de biodiesel está fortemente ligada às políticas governamentais e demandas sociais (MELO & SAMPAIO, 2016).

Através das reações da reforma do etanol, é possível produzir hidrogênio, que é uma fonte de energia alternativa promissora, devido ao seu alto poder calorífico e à ausência de poluentes, já que a sua combustão gera apenas a água e energia. O hidrogênio pode ser utilizado em motores de combustão interna, máquinas térmicas (que transformam energia de uma reação química em energia mecânica) e em células a combustível, dispositivo eletroquímico que transforma continuamente energia química em energia elétrica (SILVA, et al., 2017; RANGEL, et al., 2017).

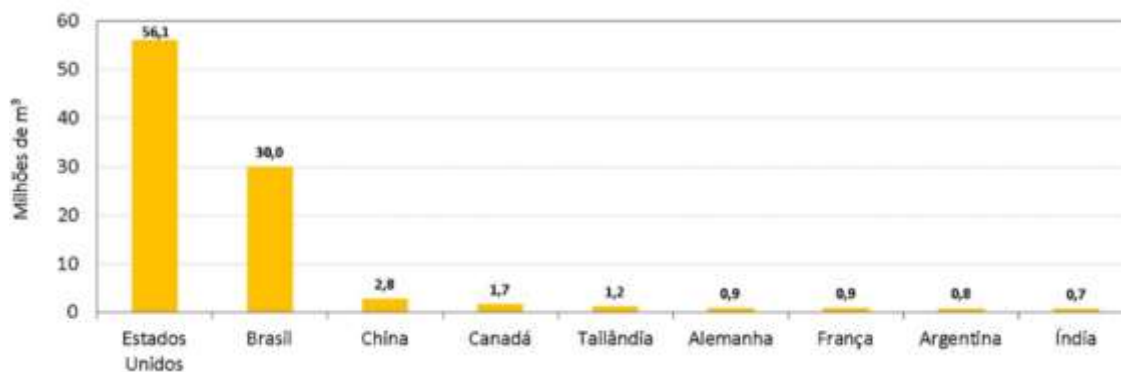
Os biocombustíveis podem ser classificados, segundo a matriz que o originou. Nesse sentido, eles podem ser de primeira geração, de segunda geração e de terceira geração (MOTA & MONTEIR, 2013). Os combustíveis de primeira geração são aqueles obtidos através de açúcar, amido, óleo vegetal (como óleo de soja), gordura animal e outros, possuindo geralmente uso alimentício. Por causa disso, há uma preocupação na produção de biocombustíveis oriundos de tais tipos de biomassa, pois eles podem competir com a produção alimentícia, causando desmatamento da vegetação local, aumenta o consumo de água e, ainda, por influenciar na economia, elevando o preço dos alimentos (RODRIGUES, 2011).

O bioetanol é obtido de fontes tais como açúcar, beterraba, milho, trigo e mandioca. As matérias-primas baseadas em açúcares são bastante utilizadas na produção de etanol de primeira geração por diversos países, como é o caso da União Europeia, que utiliza trigo e beterraba sacarina; os Estados Unidos da América, que utilizam o milho e o Canadá e a China, que utilizam duas matérias-primas, o milho e o trigo (MELO & SAMPAIO, 2014). O Brasil tem se destacado na produção de biocombustíveis, considerando-se que as tecnologias são maduras e o nível de conhecimento está consolidado, em relação aos processos envolvidos. No caso do etanol, produzido a partir da cana-de-açúcar, foram gastos mais de 30 anos de pesquisa e desenvolvimento de diversas tecnologias envolvidas na produção e uso de etanol. Atualmente, o país tem os custos de produção mais baixos, é o maior exportador e o segundo maior produtor mundial do bioetanol de primeira geração (KOHLHEPP, 2010), Figura 2.

Em novembro de 2015, as exportações brasileiras de etanol somaram 194 milhões de litros, o que representa um aumento de 50% em relação ao mês anterior. Até novembro de 2015, as exportações brasileiras de etanol somaram 1,49 bilhão de litros (ANP, 2016).

Assim, o ano de 2015 se destacou pelos recordes de produção de etanol que atingiu 30 milhões de toneladas.

Figura 2- Produção mundial de etanol



Fonte: MME (2016).

O Brasil é o país que mais utiliza fontes renováveis de energia, que correspondem a cerca de 45% da energia total, além de 18% dos combustíveis de fontes renováveis. Nos demais países, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis (ANP, 2016).

As desvantagens relacionadas aos combustíveis de primeira geração é que impactam negativamente nos preços dos alimentos. Nesse caso, os temas mais preocupantes em relação são: alimentos versus combustível e sobrecusto direto dos biocombustíveis. A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura recomenda ponderar sobre cada caso, antes de empreender a produção de biocombustíveis de primeira geração. Desta forma, o uso dos recursos deve ser planejado para as diferentes atividades de modo a maximizar o desenvolvimento sustentável do país.

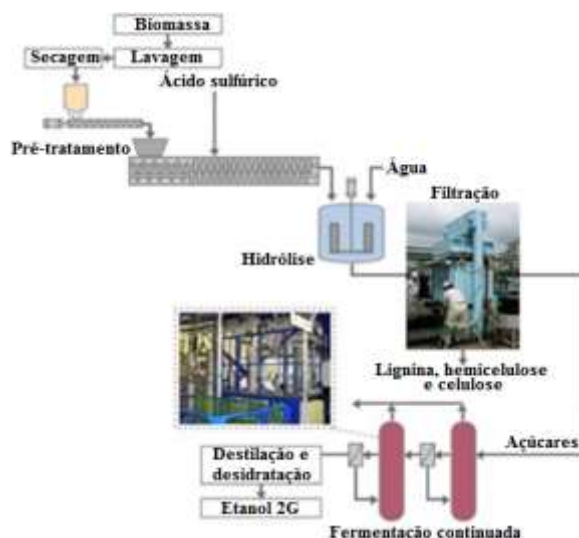
Os biocombustíveis de segunda geração são aqueles obtidos da biomassa lignocelulósica, que não competem com a produção de alimentos. Uma das vantagens, na utilização dessa matéria-prima, é a grande quantidade disponível, pois inclui o reaproveitamento de resíduos agrícolas, urbanos e industriais (RODRIGUES, 2011).

O bioetanol pode ser obtido de fonte lignocelulósica, a partir da fermentação de sacarídeos, caracterizando-se como bioetanol de segunda geração. Para isso, é necessário o emprego de tecnologias de tratamento, em que a biomassa é convertida em açúcares mais simples a partir de algumas etapas como: pré-tratamento, em que a estrutura cristalina da celulose é rompida; hidrólise ou sacarificação, que é a ruptura de

polissacarídeos em unidades menores como a glicose; a fermentação (conversão dos monossacarídeos em etanol) e a destilação (SANTOS et al., 2014).

A etapa de pré-tratamento, envolve a ação de enzimas; geralmente utilizam-se as enzimas celulasas e hemicelulasas, que têm a função de hidrolisar os polímeros presentes na biomassa (SHARMA, SHARMA & KUILA, 2016). A Figura 3 exibe a rota do processo de produção do etanol de segunda geração, em que, inicialmente, a biomassa é lavada e seca; em seguida, realiza-se o pré-tratamento, que envolve o emprego de solventes químicos, como ácido sulfúrico e, posteriormente a hidrólise e fermentação dos açúcares (HAFID et al., 2017).

Figura 3 - Processo de obtenção de bioetanol via hidrólise da biomassa lignocelulósica.



Fonte: (BASTOS, 2007)

A produção de etanol de segunda geração é preferida, em relação às primeiras gerações, pois o impacto ambiental é menor devido a um menor nível de desmatamento, além de não concorrer com os alimentos (BALAT, 2011; DIAS, et al., 2011).

No caso do Brasil, a implantação da tecnologia de etanol de segunda geração foi favorecida, pois as unidades de processamento de açúcar/etanol já existiam, demandando baixo investimento em infraestrutura e fornecimento de energia, além da utilização do próprio rejeito, bagaço de cana, rico em material lignocelulósico, gerado nas próprias

usinas de açúcar, fazendo com que haja um custo diminuído, pois não há utilização de transporte (SOCCOL et al., 2010).

2.3. BIOHIDROGÊNIO: TECNOLOGIAS DE OBTENÇÃO

Com o aumento da população, a demanda de energia global se elevou consideravelmente, ocasionando um aumento na dependência de combustíveis fósseis. A queima exaustiva desses combustíveis proporciona o aumento da concentração de gases de efeito estufa, provocando o aquecimento da biosfera terrestre, conhecido como aquecimento global (PERERA, 2017).

O hidrogênio é produzido através de combustíveis fósseis, porém diversos estudos estão sendo desenvolvidos para obter esse produto a partir de fontes renováveis, a exemplo do metano, etanol, glicerol e biogás (LLORCA et al., 2013). Atualmente, a predominância no consumo de energia total é proveniente do petróleo bruto e do gás natural, representando 57% de energia consumida no mundo, sendo que 60% do hidrogênio advém do gás natural (ROSTRUP-NIELSEN & HANSEN, 2011).

O desenvolvimento científico, técnico e industrial vêm permitindo, gradativamente, a substituição de combustíveis de origem fóssil por outros, oriundos de fontes não limitadas geograficamente, além da otimização no desenvolvimento de energia limpa. Para que isso seja possível, o processo tecnológico de obtenção, assim como a eficiência dos biocombustíveis, devem ser equivalentes ou superior aos combustíveis tradicionais.

A redução (ou a ausência) de emissões de gases nocivos à atmosfera pode ser alcançada com uso de energia sustentável. O hidrogênio pode ser um transportador de energia ideal, apresentando como vantagens: eficiência na conversão, produção de água e energia, abundância (em combinação com outros elementos), diferentes formas de armazenamento (gasoso, líquido), calor de combustão mais alto do que os combustíveis fósseis, 120.7kJ g^{-1} (cerca de três vezes mais energia produzida por massa, que demais combustíveis) (KUMAR, PRASAD & SHARMA, 2014), além de ser de custo mais baixo; por exemplo, o custo do hidrogênio é de US \$ 2-4 kg^{-1} (U.S. Department of Energy Hydrogen, 2006). De acordo com dados publicados em 2017 pelo Department of Energy Fuel Cell Technologies Office dos Estados Unidos, aproximadamente de 10 milhões de ton de hidrogênio são produzidos no mundo anualmente; 45% desse hidrogênio é utilizado na preparação de amônia, enquanto as refinarias usam 46% do volume para

obter produtos químicos empregados em processos como a dessulfurização da gasolina e conversão de hidrocarbonetos pesados em gasolina e diesel (NAVARRO et. al., 2009).

Atualmente, a via de produção de hidrogênio mais viável economicamente é a reforma a vapor do gás natural, que responsável por cerca de 50% da demanda mundial (ZHU et al., 2017). As principais técnicas empregadas para produzir hidrogênio, a partir de hidrocarbonetos e alcoois, são a oxidação parcial (POX), reforma autotérmica (ATR) e reforma a vapor (REV). A oxidação parcial se dá pela conversão de um hidrocarboneto a hidrogênio, empregando o oxigênio com agente oxidante; essa operação ocorre em altas temperaturas e a razão H_2/CO (1:1 a 2:3) é baixa. A reforma autotérmica utiliza a oxidação parcial para fornecimento de energia e a reforma a vapor para aumentar a produção de H_2 .

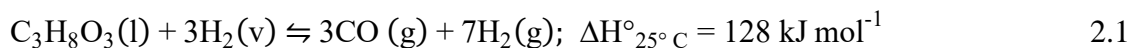
A reforma a vapor produz uma corrente de gás rica em hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), em que a relação H_2/CO é alta (3:1), sendo uma fonte de calor externa, mas a temperatura operacional é inferior a da POX e ATR. Esse processo é o mais empregado em indústrias pois, nos demais processos, se produz maiores quantidades de monóxido de carbono; para a diminuição de sua concentração é empregada a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR). Esta reação é uma das vias principais de purificação de misturas ricas em hidrogênio (FUENTES et al., 2014).

A reforma a vapor do metano (SMR), responsável por quase 85% da produção de H_2 (BOYANO et al., 2011), de acordo com o DOE dos EUA (2010), é aproximadamente 72% eficiente na geração de hidrogênio, produzindo cerca de 70-75% em massa seca (SHARMA S. e., 2015). Com a tecnologia de reforma a vapor, é possível rendimentos superiores a 80% em reformadores industriais (cerca de 100 000 toneladas por ano) (AÇAR & DINCER, 2014). A reação é rápida, mas é limitada pelo equilíbrio termodinâmico, sendo a mais rentável na produção em larga escala, comparando-se com as demais (Department of Energy, 2002). Todavia, é uma reação altamente endotérmica, sendo necessária altas temperaturas para obter altas conversões e catalisadores que desempenham um papel significativo na minimização da energia térmica (IZQUIERDO et al., 2012).

A alta energia é requerida também pelo metano ser uma molécula estável, apresentando alta energia de dissociação da ligação C-H de 440 kJ/mol (LANG et al., 2017). Embora seja a principal fonte de obtenção do hidrogênio, atualmente, o gás natural apresenta grandes desvantagens como a sua limitação e dificuldade em sua extração.

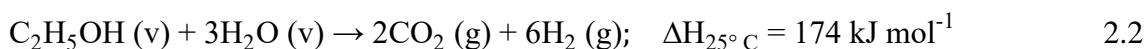
O etanol oferece uma alternativa sustentável, não é tóxico e produz maior quantidade de hidrogênio; além disso, sua disponibilidade aumentou consideravelmente nos últimos anos, é fácil de transportar, se decompõe facilmente em presença de água, sendo isento de enxofre e de compostos que envenenam o catalisador. Outra alternativa de se obter biohidrogênio, através da reforma a vapor do glicerol que também produz monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, ocorrendo em diversas etapas; no entanto, a principal reação pode ser representada pela Equação 2.1 (ADHIKARI, FERNANDO & HARYANTO, 2009). Nessa reação, utiliza-se catalisadores metálicos, que apresentam a capacidade de clivagem das ligações C-C, O-H e C-H da molécula a ser reformada. Nesse caso, os mais estudados são aqueles baseados em paládio, níquel, rutênio, ródio, irídio, cobalto e paládio.

O níquel é um dos metais mais investigados devido ao seu menor baixo custo, apesar dos resultados indicarem que platina, rutênio, irídio e ródio são mais ativos; contudo, seus custos são elevados (ZHANG B et al., 2007) (SIMONETTI, KUNKES & DUMESIC, 2007) (ADHIKARI et al., 2008) (KUNKES et al., 2009).



2.3.1. Reforma a Vapor de Etanol

A reforma a vapor é o método mais empregado para obter hidrogênio, nas indústrias químicas, podendo produzir correntes gasosas com alta concentração de hidrogênio (mais de 75% em volume seco) (FAJARDO et al., 2010). Entretanto, a eficiência da reforma a vapor está principalmente relacionada às características relativas aos catalisadores utilizados (JHA et al., 2015) (NA et al., 2015). A reforma a vapor envolve uma reação endotérmica com vapor d'água, ocorrendo em temperaturas altas, para formar hidrogênio e dióxido de carbono, como principais produtos desejáveis. A Equação 2.3 exemplifica a reforma a vapor do etanol (FARJADO et al., 2010).

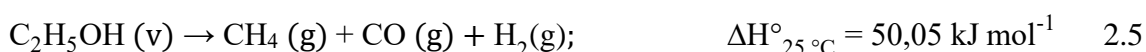


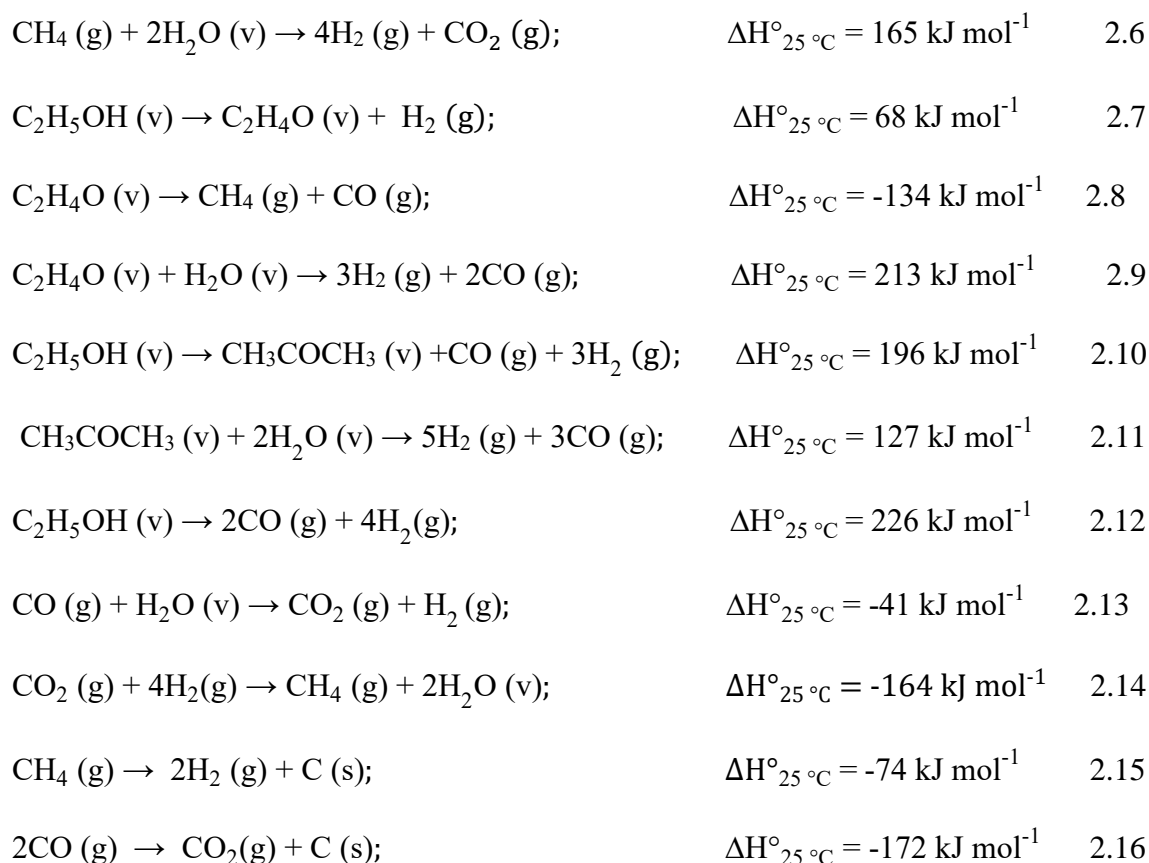
Entretanto, outros produtos também são formados, tais como monóxido de carbono e metano são formados durante processo. Portanto, a reação envolve um equilíbrio complexo, em que ocorrem diversas reações paralelas produzindo, além do hidrogênio e

dióxido de carbono, vários subprodutos como óxidos de carbono, etileno, acetaldeído, acetona e coque podem ser formados (HARYANTO et al., 2005; NI et al., 2007; SILVA, et al., 2016).

Para reação de reforma a vapor de etanol, os pesquisadores objetivam encontrar um catalisador altamente seletivo para a produção de hidrogênio e que permaneça estável ao longo da reação, que apresente estabilidade térmicas. Óxidos metálicos suportados com elementos de metal de transição têm sido estudados na reforma a vapor, oxidação parcial e reforma a vapor oxidativo de etanol. No entanto, a atividade catalítica reduzida durante a reforma devido à deposição de espécies carbonatadas e à sinterização de partículas de metal e do suporte (CHEN & LIU, 2009) (RODRIGUES, SILVA & SCHMAL, 2009; WENG, HSIEH & LEE, 2017).

As reações paralelas, portanto, fazem com que haja, um rendimento mais baixo de hidrogênio. As reações paralelas que ocorrem durante a reforma do etanol são: desidratação do etanol formando etileno (C₂H₄) e água, seguida da polimerização do etileno, formando coque (DELUGA, SALGE, SCHMIDT & VERYKIOS, 2004) (CAVALLARO, 2000; THERDTHIANWONG, SAKULKOAKIET & THERDTHIANWONG, 2001). As principais reações relatadas na literatura estão apresentadas nas Equações 2.3 a 2.17 (KUMAR, KUMAR, SINHA & KUMAR, 2018), são elas: desidratação (2.3), polimerização (o eteno formado sofre polimerização, resultando na formação de carbono) (2.4), decomposição do C₂H₅OH ou craqueamento do CH₄ (2.5), seguida da reforma a vapor do metano (2.6) (FATSIKOSTAS & VERYKIOS, 2004), desidrogenação C₂H₅OH a acetaldeído (C₂H₄O) (2.7), seguida da descarbonilação (2.8) e da reforma a vapor do C₂H₄O (2.9) (CHEN & YAN, 2004), decomposição do C₂H₅OH a acetona (2.10) (CH₃COCH₃), seguida pela reforma da acetona (2.11) (LLORCA, et al., 2001), reforma do C₂H₅OH produzindo gás de síntese (2.12) (DELUGA, 2004), seguida da reação de deslocamento água-vapor (2.13) e metanação (2.14); formação de coque a partir da decomposição do CH₄ (2.15) e formação de coque a partir da reação de Bourdouard (2.16):





As equações mostram a formação de monóxido de carbono, que é um produto importante a ser considerado, pois este gás é um veneno para as células a combustível (OLIVA et al., 2010; HARYANTO et al., 2005; NI et al., 2007). Entretanto, o seu teor pode ser removido através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*Water Gas Shift Reaction*, WGSR) em que parte do monóxido de carbono é removida da corrente (LIN et al., 2013).

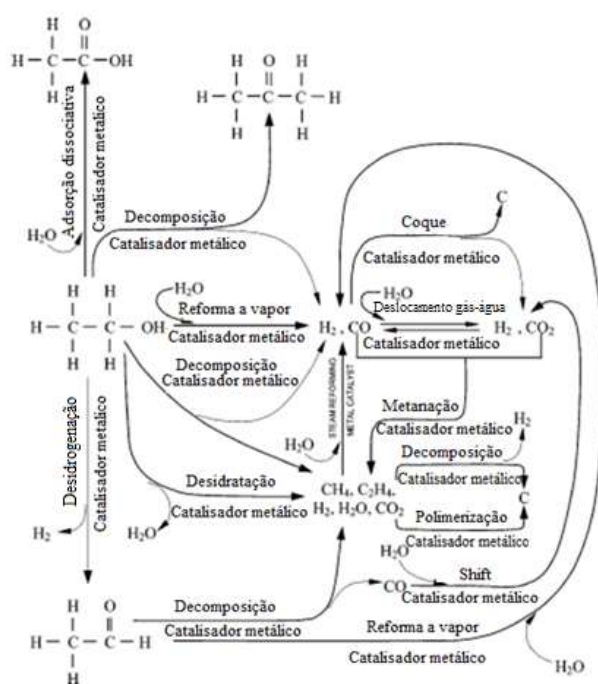
A reação de deslocamento é favorecida por temperaturas baixas e excesso de vapor d'água. Industrialmente a reação é conduzida em duas etapas, de modo a obter velocidades que a tornem viável comercialmente. A primeira etapa é conhecida como reação de deslocamento a altas temperaturas, ou reação de HTS (*High Temperature Shift*) e ocorre na faixa de 592 a 723 K, condição em que é favorecida cineticamente. A segunda etapa é conduzida em baixas temperaturas (473 a 523 K), sendo favorecida termodinamicamente e denominada reação de deslocamento a baixas temperaturas, LTS (*Low Temperature Shift*) (RANGEL et al., 2017). Durante o processo de reforma a vapor de etanol, também ocorre a reação de Bourdouard (VICENTE et al., 2014) (Equação 2.18). A reforma a vapor é um meio muito promissor para a produção de hidrogênio, mas apresenta algumas desvantagens, entre as quais, o uso de catalisadores que desativam

devido à formação de coque e a sinterização do catalisador durante a reação (SILVA, et al., 2016).

2.3.2. Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor

Dependendo do catalisador utilizado, o processo de reforma catalítica pode seguir variados caminhos de reação, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Caminhos de reação durante a reforma a vapor do etanol empregando catalisadores metálicos.



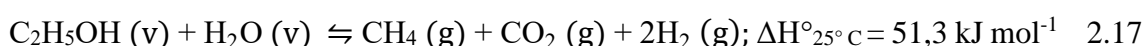
Fonte: AMADEO et al., (2004)

A reforma a vapor, na presença de um catalisador, deve produzir o máximo de hidrogênio e dióxido de carbono pelo craqueamento do etanol. Como existem diversas reações paralelas, é necessária a redução de compostos intermediários indesejáveis, como a formação de eteno e de coque. A reação paralela que induz a formação do eteno, por exemplo, dificulta, especialmente, a produção de hidrogênio, pois a presença desse componente leva a reação a tomar caminho em direção à formação de coque na superfície do catalisador.

Assim, dentre as reações indesejáveis, a formação de produtos como o éter dietílico e de ácido acético. Esses produtos foram relatados durante a reforma a vapor do etanol

sobre o catalisador de cobre e níquel suportados em óxido de alumínio gama, promovido com potássio, a reação ocorreu a 573 K. Para Amadeo e colaboradores (2004), a presença de cobre promove a desidrogenação do etanol em acetaldeído, que pode formar éter dietílico na presença dos sítios ácidos na superfície do óxido de alumínio. Os locais básicos do potássio neutralizam alguns dos sítios ácidos e, assim, podem evitar a formação de etileno e éter dietílico. Entretanto, quando a reforma a vapor de etanol ocorre sobre catalisadores nobres como ródio, rutênio, platina e paládio a seletividade a hidrogênio e dióxido de carbono aumenta. Liguras, Kondarides e Verykios (2003) estudaram o efeito da adição desses metais nobres (0,5 e 5 % em peso) sobre suportes de óxido de magnésio, zeólita gama e óxido de titânio, empregando-se uma temperatura de reação de reforma entre 600 °C e 800 °C. Eles observaram que a seletividade é diretamente proporcional à quantidade de metal nobre presente, enquanto a produção de subprodutos de reação indesejáveis, isto é, acetaldeído e etileno, é significativamente suprimida com o aumento da carga da fase ativa.

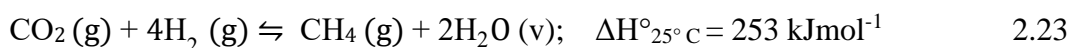
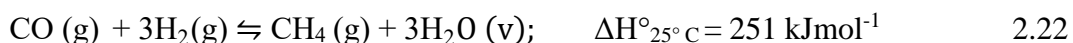
As reações desejáveis no processo de reforma a vapor de etanol são a reforma a vapor, a reação de deslocamento monóxido de carbono (WGS) e a metanação (purificação). A reforma a vapor é a primeira etapa no processo de produção de hidrogênio, em presença de um catalisador, em temperaturas que alcançam 1073 K. Neste caso, o etanol é introduzido em um reformador onde é decomposto, termoquimicamente, em espécies carbonáceas de cadeias menores; sequencialmente, os produtos formados reagem com o vapor d'água produzindo a mistura rica em hidrogênio, como mostra as Equações 2.17, 2.21 e 2.19.



A reação de WGS é um processo empregado na indústria para a redução de monóxido de carbono, que pode envenenar o catalisador ocasionando sua desativação. A concentração de monóxido de carbono é reduzida a teores entre 0,5 e 1% mol. A reação é reversível; assim, temperaturas baixas favorecem a formação de uma mistura rica em hidrogênio, enquanto altas temperaturas deslocam o equilíbrio para a formação de

monóxido de carbono. Por outro lado, em temperaturas elevadas a cinética da reação é beneficiada; por isso, a reação de WGS se processa em duas etapas: deslocamento em altas temperaturas (HTS) e deslocamento em baixas temperaturas (LTS). A mistura que sai do reformador passa por um reator de HTS que opera entre 623-643 K; a mistura é, então, resfriada (473-493 K), passando pelo reator de LTS. Nessa etapa, 90% de CO e água é convertido a hidrogênio e dióxido de carbono.

A terceira etapa do processo de produção de hidrogênio, a metanação ou purificação, converte o monóxido e dióxido de carbono em metano de maneira que a concentração seja menor que 10 ppm. Nesse caso, há consumo de hidrogênio como apresentado nas Equações 2.20 e 2.23.



As três etapas de reforma a vapor de etanol podem ser realizadas em um único reformador; entretanto, isso dependerá apenas do catalisador empregado, pois diferentes catalisadores podem levar a caminhos distintos de reação.

Diversos catalisadores estão sendo amplamente estudados para emprego na reforma a vapor de etanol; dentre eles, os óxidos sólidos, os metais de transição e os catalisadores multimetálicos são os mais empregados (HARYANTO et al., 2005). O desempenho desses sistemas é influenciado tanto pelas condições operacionais empregadas quanto pela natureza da fase metálica e pelas propriedades do suporte. Um catalisador adequado deve ser ativo, estável, seletivo e apresentar viabilidade na maximização do produto de interesse; ao mesmo tempo, deve desfavorecer a formação de subprodutos. Embora a maioria dos catalisadores sejam ativos, eles não apresentam estabilidade ao longo da reação, desativando devido à deposição de coque. Os catalisadores de níquel, por exemplo, apresentam essa desvantagem (AKANDE, IDEM & DALAI, 2005); no entanto, os catalisadores de metais nobres são mais resistentes à formação de coque, por apresentar propriedades redox (FRENI et al., 2003).

Para melhorar o desempenho dos catalisadores, são utilizados suportes que, dependendo de sua natureza, afetam a dispersão e a estabilidade do catalisador (LIU, et al., 2008). Entre os suportes mais empregados na reação de reforma a vapor de etanol, destacam-se os óxidos metálicos. Um exemplo é a alumina, que exibe elevada

estabilidade química e mecânica, mas apresenta sítios ácidos, que pode levar à desidratação do etanol, promovendo a produção de etileno. Por outro lado, a formação de etileno pode ser reduzida em altas temperaturas. Para amenizar a acidez da alumina, pode-se adicionar promotores, que auxiliam na adsorção de água e na mobilidade de grupos hidroxila na superfície; para isso são geralmente adotados óxidos básicos (FRUSTERI et al., 2006).

Investigando catalisadores metálicos suportados em alumina, observou-se que os metais mais ativos são ródio, paládio, níquel e platina (GÓMEZ et al., 2003). Entretanto, em um estudo que envolveu óxido de cério e óxido de zircônio, não foi observada a formação de etileno e de acetaldeído a ordem decrescente de atividade foi platina, ródio e paládio. Por outro lado, em metais nobres suportados em alumina, foi identificada uma faixa de temperatura (573–723 K), em que a concentração de etileno aumentava no decorrer da reação, reduzindo a seletividade a hidrogênio. Nas amostras que continham óxido de cério, foi observada a formação de acetaldeído (KIWI et al., 1980).

Em outro trabalho, verificou-se que o catalisador mais seletivo, entre os metais nobres estudados (ródio, paládio, níquel e platina) foi o ródio, seguido do irídio, paládio e platina. Os catalisadores de rutênio suportado de alumina apresentaram 70% de seletividade a hidrogênio. (BORGARELLO et al., 1981).

A eficiência de catalisadores constituídos de metais não nobres também foi estudada, na reforma a vapor de etanol na faixa de 573–973 K; alguns deles são Co, Ni e Ir suportados em óxido de cério (MAEDA et al., 2010). Nesse estudo foi observado, em baixas temperaturas, a decomposição do etanol a hidrogênio, monóxido de carbono e metano e a desidrogenação do etanol a acetaldeído, como as principais reações. Entretanto, em temperaturas superiores, a conversão de etanol a hidrogênio, monóxido de carbono e metano foi completa. Acima de 723 K, a seletividade a hidrogênio de todos os catalisadores foi de 65%.

A estabilidade do catalisador de irídio suportado em óxido de cério foi avaliada por 300 h, observando-se que o catalisador se mostrou estável, não ocorrendo desativação (MAEDA et al., 2010). Além disso, os catalisadores de Ni e Co suportado em óxido de zircônio levaram a 100% de conversão de etanol e 70% de seletividade, mostrando-se estáveis a 623 K (SAKAMOTO et al., 2009). No catalisador de níquel suportado em óxido de zircônio, foi adicionado o cobalto, notando-se um maior rendimento a hidrogênio (KUDO & MISEKI, 2009).

Ampo *et al.*, (1998) avaliaram o desempenho de catalisadores baseados em rutênio e cobalto, no processo de reforma a vapor de etanol em larga escala, utilizando uma planta de unidade industrial a uma pressão de 15 bar. Nesse estudo, o catalisador de Co/ZnO exibiu a mais alta seletividade a hidrogênio, monóxido de carbono, quando comparado ao catalisador de Ru/ZnO.

Outros estudos realizados sobre o processo de reforma a vapor de etanol, empregando-se temperatura de 1023 K, por 100 h, investigaram o desempenho de catalisadores de níquel utilizando variados suportes como o óxido de lantânio (La₂O₃), alumina (Al₂O₃), YSZ (zircônia estabilizada com ítrio) e óxido de magnésio (MgO) (US Patente N° 7,060,648, 2006). Concluiu-se que o catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio mostrou-se mais seletivo a hidrogênio, além de ter exibido elevada estabilidade, o que pode ser atribuída à eliminação de coque na superfície da fase ativa, devido à presença de espécies oxicarbonato de lantânio.

Foi observado que quanto maior o tempo de contato e mais alta a temperatura de reação, mais elevados a conversão e o rendimento a hidrogênio. Os produtos obtidos foram hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e traços de metano. Foi verificado que o máximo de conversão do etanol era função da quantidade de água utilizada na reforma a vapor, na faixa de 923-989 K, o que significa que a água é adsorvida pelos mesmos sítios presentes na fase ativa do catalisador que adsorvem o etanol (MCINTYRE, BURSTEIN & VOSSEN, 2002) (IZHAR & NAGAI, 2008). Contrariamente, uma quantidade significativa de coque foi encontrada nos catalisadores de níquel suportado em óxido de alumínio, levando à sua desativação, em 1173 K. Porém, em temperaturas elevadas, a atividade do catalisador aumentou, bem como o rendimento a hidrogênio. Foi observada a formação de etileno em baixas temperaturas, o que pode explicar a formação de carbono e, conseqüentemente, a desativação do catalisador, impedindo a adsorção de etanol e de água nos sítios ativos do catalisador e diminuindo sua atividade (NAGAI, YOSHIDA & TOMINAGA, 2007) (IZHAR, YOSHIDA, & NAGAI, Characterization and performances of cobalt-tungsten and molybdenum-tungsten carbides as anode catalyst for PEFC, 2009). Em outros trabalhos, o níquel foi a impregnado em suportes mistos de óxido de alumínio e óxido de lantânio, observando-se que a quantidade de coque formado foi reduzida (IZHAR, YOSHIDA & NAGAI, 2009).

Outros estudos abordaram catalisadores de níquel suportado em alumina modificada com cério, magnésio, zircônia e lantânio. Observou-se que a acidez foi afetada, bem como a estrutura e morfologia das partículas o que influenciou na atividade

na reforma a vapor do etanol (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, NAVARRO, & FIERRO, Ethanol steam reforming over Ni/MxOy-Al₂O₃ (M ¼ Ce, La, Zr and Mg) catalysts: influence of support on the hydrogen production, 2007). O catalisador mais eficiente foi aquele modificado com magnésio, que apresentou maior dispersão da fase ativa e acidez mais baixa. Por outro lado, os catalisadores promovidos com cério formam mais ativos, o que pode ser justificado pelo aumento da adsorção e dissociação da água nos sítios ativos do Ni-Ce e interface Ni-Zr (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, NAVARRO & FIERRO, 2007).

A mudança de parâmetros em um processo reacional como temperatura e razão água/etanol pode alterar o resultado; no caso da reforma a vapor de etanol, a temperatura e razão água/etanol baixas favorecem a formação de carbono do tipo filamentosos. A mudança de parâmetros pode ser feita, também, adicionando-se um terceiro reagente, no caso o oxigênio, que pode aumentar a estabilidade, devido à diminuição de formação de coque (FIERRO, 2002).

Shejale e Yadav (2017) mostraram o desempenho de catalisadores de níquel suportado em diversos óxidos como óxidos de alumínio, de cério, de zircônio e de magnésio. Nesse estudo, os catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO levou a conversões mais altas (70,3 e 66,3%, respectivamente), em 773 K. O catalisador de Ni/Al₂O₃ foi o que produziu a maior quantidade de hidrogênio (68,3%), porém foi constatada a presença de etileno em quantidades relativamente altas (26,3% molar); isso se deve a natureza ácida da alumina que favorece a desidratação do etanol (FATSIKOSTAS & VERYKIOS, 2004). Por outro lado, o catalisador de Ni/MgO foi mais seletivo a hidrogênio que os demais, produzindo 71,3%, além de formar baixas quantidades de etileno; além disso, foram observadas quantidades altas de acetaldeído (21,3% mol). Essas observações podem ser justificadas pela utilização de um suporte básico, que impede a desidratação do etanol e resulta em concentrações mais baixas de coque; esse desempenho mostra a interação eficiente entre o metal e o suporte. (FRUSTERI et al., 2004). O catalisador de Ni/MgO mostrou maior estabilidade entre os estudados; por outro lado, os demais desativaram por deposição de coque ou pela sinterização da fase ativa (SHEJALE & YADAV, 2017).

Llorca *et. al.* (2004) estudaram catalisadores o desempenho de catalisadores de cobalto suportado em óxido de lantânio, óxido de zinco, óxido de samário e óxido de cério, na reforma a vapor de etanol, que se mostrou bastante ativo na ruptura da ligação C-C e seletivo. Nesse estudo, não houve a produção de monóxido de carbono, mas houve

a produção de acetaldeído que, posteriormente, foi reformado pelo cobalto a acetona, sobre o catalisador de cobalto suportado em óxido de zircônio.

Haga *et. al.* (1997) foram os pioneiros a estudar o desempenho de catalisadores de cobalto e observaram a sua superioridade em relação aos demais, em termos de seletividade. Foi obtida a seguinte ordem: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}$, Ru , Cu . Nesse mesmo trabalho, foi estudado o efeito dos suportes nos catalisadores de cobalto, em que foi a produção de hidrogênio diminuía na seguinte ordem: $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{ZrO}_2 > \text{Co}/\text{MgO} > \text{Co}/\text{SiO}_2$. A reforma a vapor de etanol ocorreu a 673 K e o catalisador como seletividade mais alta (67%) foi apresentada pelo catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O catalisador Co/MgO mostrou ser mais resistente à formação de coque.

Batista e colaboradores (2004) investigaram o desempenho dos mesmos catalisadores após a redução a 673 K e notaram a presença de espécies Co^x na superfície dos catalisadores o que pode influenciar na conversão do etanol. O catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior eficiência na remoção do CO.

A pesquisa realizada por Huang e colaboradores (2010) mostrou o efeito do ferro no catalisador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor de etanol alimentado com oxigênio, conduzida a 600 K, sendo os catalisadores reduzidos *in situ*. A presença do ferro aumentou a atividade e seletividade do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o que pode ser atribuído à alta dispersão de cobalto metálico, que se manteve estável em atmosfera oxidativa. Em um experimento que durou 30 h, a 873 K, o rendimento a hidrogênio permaneceu constante, com 3,13 mol de hidrogênio por mol de etanol.

O catalisador de cobalto suportado em zircônia, promovido 1,5% de platina ($\text{Co-Pt}_{1,5}/\text{ZrO}_2$), foi avaliado na reforma a vapor de etanol por Chiou e colaboradores (2014), a 500 °C. Observou-se que o catalisador $\text{Pt}_{1,5}/\text{ZrO}_2$ favorecia a desidrogenação do etanol a acetaldeído que, em seguida, era decomposto a metano e monóxido de carbono e hidrogênio. Por outro lado, o catalisador de Co/ZrO_2 desativou facilmente pela deposição de carbono e produziu menores quantidades de metano e monóxido de carbono, quando comparado $\text{Pt}_{1,5}/\text{ZrO}_2$. O catalisador bimetálico $\text{Co-Pt}_{1,5}/\text{ZrO}_2$ apresentou o melhor desempenho entre os catalisadores estudados. A mistura de cobalto e platina resultou em um aumento da capacidade de cisão na ligação C-C, aumentando o rendimento a hidrogênio, além de promover uma seletividade mais baixa dos produtos secundários como metano, monóxido de carbono e coque. Ainda nesse estudo, foi verificado o efeito da quantidade de cobalto no catalisador, sendo observado que quantidades baixas de cobalto geram grandes quantidades de metano; o contrário favorece a deposição de coque.

O melhor desempenho foi apresentado pelo catalisador que continha 12% em peso de cobalto.

Existem diversas formas de melhorar o desempenho de catalisadores, mas a escolha do suporte é fundamental. A influência da mobilidade de oxigênio em catalisadores de cobalto suportado em óxido de cério e zircônia foi investigada por Song e Ozkan (2009). Eles observaram que o catalisador de cobalto (10%) suportado em óxido de zircônia, que apresentava propriedades redox e estabilidade térmica, desativou pela deposição de carbono fibroso. Entretanto, ao se adicionar óxido de cério, aumentou a estabilidade. Essa mobilidade possibilita a gaseificação do coque ou sua oxidação.

Em experimentos realizados por Vargas e colaboradores (2005), observou-se o comportamento de catalisadores tipo fluorita na reação de reforma a vapor de etanol. Eles notaram que após da redução *in situ* em 713 K, uma parte da fase ativa foi reduzida a partículas de cobalto metálico, que foram ativas e seletivas na reação de reforma; porém, quando a reação ocorreu em 813 K o catalisador desativou. Uma forma de tornar mais eficiente o seu desempenho foi incorporar o ródio em sua estrutura, o que não influenciou no rendimento a hidrogênio, mas aumentou em cerca de 30 vezes a vida útil do catalisador (VIRGINIE et al., 2008).

A desativação do catalisador não ocorre devido apenas à formação de coque, mas também à formação de espécies carbonato, que podem ser produzidos quando o acetaldeído é formado. Neste caso o ródio pode inibir a formação das espécies carbonatadas, permitindo o acesso às vacâncias de oxigênio do suporte misto (VIRGINIE et al., 2008).

O desempenho de alguns óxidos foi relatado por Llorca et. al. (2001) no estudo, em que foi empregado uma faixa de temperatura (573-723 K) e velocidade espacial de 5000 h⁻¹. A temperatura suficiente para que ocorresse a conversão total foi de 623 K e foi a mais baixa com os óxidos de vanádio e alumina; com os óxidos de magnésio e silício, a conversão foi inferior a 10% a 723 K, enquanto os óxidos de lantânio e cério apresentaram conversão de 20%. Entretanto, com os óxidos de titânio e samário foi observada a desativação. Os dados mostraram que a reforma a vapor ocorreu em alguns casos, mas que a desidrogenação e desidratação também ocorreram.

Em outros estudos, que investigaram a decomposição do etanol sobre óxidos de cério e zinco, foram observadas várias reações como desidrogenação, condensação aldólica, descarboxilação, além da formação significativa de acetona (LLORCA et al., 2001, NISHIGUCHI et al., 2005;). Em contrapartida, em outro estudo que avaliou o

desempenho da céria a 1173 K comparando-se ao anterior que usou a temperatura de 673 K, os principais produtos da reforma a vapor etanol foram hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono; a seletividade a hidrogênio foi de 67,5% (LAOSIRIPOJANA & ASSABUMRUNGRAT, 2006).

Em outro estudo, foi comparado o desempenho do óxido de zircônia com os óxidos mistos de zircônia com céria, óxido de zircônio com alumina e óxido de zircônio com lantânio; a reforma a vapor sobre o óxido de zircônio levou à produção mais elevada de hidrogênio a 573 K. Todavia, ao aumentar a temperatura da reação para 723 K ou acima a atividade desses óxidos se tornou próximas (ZHONG et al., 2009).

O óxido de nióbio também mostrou atividade na reforma a vapor de etanol, atuando principalmente na desidrogenação do etanol, a 573 K; porém, desativou rapidamente (ALONSO et al., 2009).

Os Catalisadores baseados em cobalto e níquel são favoráveis em termos de clivagem C-C, mostrando alta atividade de reforma do etanol e seletividade a hidrogênio, mas apresenta instabilidade térmica, podendo ocorrer a sinterização dos componentes ativos de níquel e cobalto e deposição de carbono (SONG, MIRKELAMOGLU & OZKAN, 2010; LIMA, et al., 2009).

Foi relatado que o emprego do catalisador baseado em irídio suportado em óxido de cério apresenta um desempenho bastante promissor na reforma a vapor do etanol em termos de atividade e estabilidade (ZHANG et al., 2006; ZHANG et.al., 2007), o bom desempenho em relação à atividade e estabilidade na reforma a vapor do etanol foi atribuído devido a uma forte interação entre o irídio e o suporte.

Em um outro estudo, desenvolvido por Siang e colaboradores (2010), catalisadores baseados em irídio e óxido de cério mostraram 86% de conversão a uma temperatura de 500 ° C. Nesse estudo, foi observado a formação inicial de acetaldeído e sua decomposição se dá acima de 400 °C; além disso de acordo com a medida de dispersão, o tamanho de partículas de irídio desempenha um papel importante. Quando o tamanho de partícula de irídio é inferior a 1,5 nm, a condensação de acetaldeído é preferida. Por outro lado, quando o tamanho de partícula de irídio é superior a 1,5 nm, a decomposição de acetaldeído é preferida. Com o aumento da temperatura, a concentração de hidrogênio aumentou significativamente e o catalisador de irídio suportado em óxido de cério se mostrou ativo e seletivo na reação de reforma a vapor de etanol.

A adição de metal nobre pode melhorar em termos de atividade catalítica e seletividade, mas as possibilidades de sinterização e deposição de carbono são existentes (VIGNATTI et al, 2011; PANAGIOTOPOULOU & VERYKIOS, 2012). A estabilidade de um catalisador pode ser melhorada através da adição de metais alcalinos para diminuir a acidez, pois a deposição de carbono pode ser prontamente formada nos sítios ácidos, como catalisador de níquel suportado em óxido de alumínio dopado com MgO (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, NAVARRO & FIERRO, 2007) ou utilizando estruturas tipo perovskita, que podem aumentar a estabilidade do catalisador, pois estas espécies quando reduzidas apresentam alta dispersão da fase metálica na superfície do suporte, partículas metálicas altamente dispersas diminuem a desativação dos catalisadores, favorecendo a resistência ao coque durante a reação de reforma vapor de etanol (GOLDWASSER et al., 2005; CHEN et al., 2011; MORADI, HEMMATI & RAHMANZADEH, 2013; WANG et al., 2013; WU et al., 2014). Por esse motivo, óxido tipo perovskita tem sido intensamente explorado como precursor do catalisador na reação de reforma (LIMA et al., 2008) (SINGH, ZUBENKO & ROSEN, 2016; SHAO et al., 2017).

Chen e colaboradores (2011) estudaram o efeito do cátion, localizado na posição B, no desempenho de catalisadores derivados de óxido perovskita do tipo LaBO_3 (B = Co, Fe, Mn, Ni) na reforma a vapor oxidativa do etanol. Enquanto o catalisador LaMnO_3 apresentou baixa atividade catalítica atribuída à sua baixa redutibilidade, o catalisador reduzido baseado em lantânio e cobalto (LaCoO_3) foi ativo e seletivo a hidrogênio. A substituição parcial do íon A por outro em menor estado de oxidação ou menor raio atômico pode afetar a estabilidade térmica sob atmosfera redutora, aumentando a mobilidade do íon.

Uma outra forma de melhorar o desempenho de catalisadores é o emprego de sistemas bimetálicos. Resini e colaboradores (2008) estudaram catalisadores bimetálicos, que apresentam desempenho promissor em relação à formação de carbono e à sinterização. Eles estudaram estruturas de hidrotalcitas compostas por níquel e cobalto e notaram que a adição de cobalto aumentou o estado de dispersão do níquel (RESINI et al., 2008). O desempenho catalítico foi atribuído ao efeito sinérgico dos dois metais, o que requer que os dois metais estejam em interação (SHARMA et al., 2013; LU et al., 2009).

Entre os materiais do tipo perovskita examinados, a perovskita de lantânio e níquel (LaNiO_3) é especialmente eficaz devido à sua redutibilidade e excelente desempenho

catalítico nas reações de reforma após sua redução (MAWDSLEY & KRAUSE, 2008) (MATTOS et al., 2012). Lima e colaboradores (2010) investigaram o desempenho de um catalisador, tipo perovskita, baseado em lantânio e níquel como o precursor na reação de reforma a vapor de etanol. Eles observaram uma excelente atividade; entretanto a desativação ocorre após 5 h de reação devido à deposição de carbono a 500 ° C, mesmo empregando uma razão água/etanol alta, sendo esta igual a 10. Eles também propuseram que a sinterização de metal é outro motivo para a desativação. Um sistema bimetálico foi explorado por Liu e colaboradores (2015), esse sistema misto, tipo perovskita baseado em lantânio, cobalto e níquel, ($\text{LaCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$) foi estudado na reforma a vapor de etanol. Eles constataram que o catalisador bimetálico apresenta melhor resistência à sinterização do que o catalisador monometálico a 700 ° C.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais e reagentes utilizados nesse trabalho, bem como seu grau de pureza e sua procedência, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Procedência dos reagentes

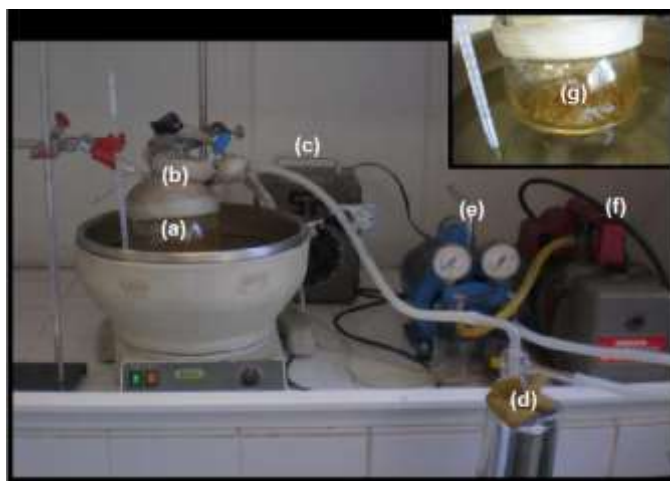
Material	Pureza	Procedência
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	98%	Sigma - Aldrich
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	97%	Sigma - Aldrich
Nitrato de magnésio (II) hexahidratado	99%	Sigma - Aldrich
Nitrato de lantânio (II) hexahidratado	99%	Sigma - Aldrich
Ácido hexacloroirídico pentahidratado	99,99%	Sigma - Aldrich
Ácido cítrico	99%	Sigma - Aldrich
Ar sintético (79% de nitrogênio e 21% de nitrogênio)	99%	White Martins
Nitrogênio	99,9%	White Martins
Hidrogênio	99,9%	White Martins

3.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES

As perovskitas, representados pela fórmula $La_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Co_yO_3$ ($x = 0,0$ e $0,5$ e $y = 0,0$ e $0,5$), foram preparadas pela decomposição térmica dos precursores de citrato amorfo (PECCHI et al., 2008) (TASCÓN, MENDIOROZ & TEJUCA, 1981). Para isso, foram preparadas soluções concentradas de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de lantânio ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e do complexante, ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). As concentrações foram selecionadas para obter uma razão atômica de La: Mg: Ni: Co de (1-y): y: (1-x): x, onde x e y é o grau de substituição. Em paralelo, a solução de ácido cítrico foi preparada considerando a quantidade de matéria do ácido e a quantidade de matéria total dos íons metálicos igual a 1 (n ácido/ n La:Mg:Ni:Co). As soluções foram misturadas, homogeneizadas e transferidas para um reator pirex envolvido por uma cinta de

aquecimento, mantendo-se uma temperatura de 70 °C, o reator foi mantido em um banho térmico a 70 °C, até que toda água da solução fosse removida com o auxílio de duas bombas de vácuo. O excesso de água foi removido a 70 °C sob um vácuo residual de 13 mbar. Os precursores sólidos amorfos obtidos nessa etapa foram moídos e secos a 70 °C, por 96 h. As amostras foram transferidas para uma capela de vidro, que foi confeccionada para permitir a entrada de fluxo de ar e, assim, evitar explosões durante a primeira fase de tratamento térmico (ARAÚJO et al., 2008) na sequência, as amostras foram colocadas em um cadinho e calcinadas. Neste tratamento, foram usados os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento (1 °C min⁻¹), mantendo-se numa temperatura de 250 °C por 1 h. Em seguida, foi realizada a calcinação das amostras, elevando-se a temperatura para 800 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 5 h. A montagem do sistema de síntese utilizado no trabalho está apresentada na Figura 5. O sistema empregado foi desenvolvido no grupo de pesquisa de estudos de cinética e catálise (GECCAT)

Figura 5 - Montagem do sistema de síntese empregado para o preparo dos precursores, em (a) reator cilíndrico de vidro pyrex, (b) cinta de aquecimento, (c) controle da temperatura da cinta de aquecimento, (d) dewar, (e) bomba 1, (f) bomba 2; (g) aspecto da amostra LaCoO₃, ao final da síntese.



A perovskitas obtidas estão identificadas na Tabela 2, em que mostra a relação das amostras, o seu grau de substituição e os códigos usados para identificá-las. Os óxidos mistos resultantes foram preparados com composições nominais de $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$ e $y = 0,0$ e $0,5$.

Amostras	Grau de substituição (y)	Grau de substituição (x)	Perovskitas	Códigos
$\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$	0,0	0,0	LaNiO_3	LN
$\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,0	1,0	LaCoO_3	LC
$\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,0	0,5	$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	LNC
$\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$	0,5	0,0	$\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{NiO}_3$	LMN
$\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_x\text{O}_3$	0,5	1,0	$\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CoO}_3$	LMC
$\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	0,5	0,5	$\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$	LMNC

3

Tabela 2- Relação das amostras de perovskitas do tipo $\text{La}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ obtidas neste trabalho.

3.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram obtidos através da redução dos precursores, para isso empregou-se 1,000 grama das amostras granulometricamente selecionados utilizando uma peneira de 60 mesh. Em seguida, as amostras foram transferidas para um reator de leito fixo de aço inox em formato de U. O reator, então, foi encaixado nas linhas de gases do equipamento PID (apresentado na Figura 6).

Uma parte dessas amostras foram separadas para que fosse preparado um segundo lote de amostra, estas foram impregnadas com o metal nobre. Os sólidos impregnados passaram por um segundo procedimento.

Figura 6 - Planta utilizada na ativação/passivação dos catalisadores



Fonte: autoria própria

A mistura redutora era composta por 10% H_2/N_2 e a vazão usada foi de 50 mL/min; a redução ocorreu desde a temperatura ambiente até 700 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sendo os precursores foram mantidos nessas condições por 1 h. Após a redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de N_2 (50 mL/min) até a temperatura ambiente; ao

atingir 25 ° C, as amostras foram passivadas, para isso a mistura gasosa foi alterada e ajustada, mantendo-se o fluxo, para uma proporção de 20/80, 40/60 e 60/40 de O₂/N₂, as amostras permaneceram por um tempo de 20 min em cada proporção.

3.4. IMPREGNAÇÃO DOS CATALISADORES

Após a passivação, as amostras separadas foram impregnadas, para obter catalisadores promovidos com o metal nobre. Para isso, uma solução do ácido H₂Cl₆Ir.5H₂O (1% de Ir da massa do metal) foi preparada, o volume utilizado foi de 0,5 mL por grama de catalisador. Após a adição do ácido H₂Cl₆Ir. 5H₂O, a mistura foi mantida sob agitação uma placa aquecedora a uma temperatura de 60 ° C por um período de 2 horas, para a evaporação do excesso de solvente da solução impregnante. Em seguida, as amostras foram secas em uma estufa a 120 ° C por 12 h.

A partir desse procedimento, os catalisadores foram levados para a realização de uma segunda redução e passivação utilizando-se dos mesmos parâmetros anteriores. Esse segundo procedimento teve como finalidade obter partículas do metal nobre dispersa na superfície do suporte, ao ser reduzido pela segunda vez; obtendo uma maior interação entre as fases ativas.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.5.1. Análise Termogravimétrica

As técnicas que acompanham as variações de uma propriedade física, como calor ou massa, de uma amostra ou seus produtos de reação quando submetidas a uma variação de temperatura pertencem ao um grupo de técnicas denominadas termoanalíticas.

A análise que acompanha perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura é a termogravimetria (TG). Através desta análise, pode-se obter a termogravimetria derivada, a qual associa-se com a variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) e seu registro é feito em função da temperatura ou do tempo.

O equipamento, empregado na análise termogravimétrica, é constituído basicamente de uma termobalança, que permite a aferição da massa de forma contínua em função da temperatura.

Para verificar a estabilidade térmica das amostras, foram conduzidos experimentos de análise de termogravimetria com a finalidade de monitorar a decomposição térmica do

citrato amorfo. Para isso, foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. Durante os experimentos, aqueceu-se ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) a amostra em um cadinho de platina com cerca (0,005 g), sob fluxo de ar sintético ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, acompanhando-se a perda de massa do sólido. As análises foram realizadas no laboratório (Labcat) do instituto de química da Ufba.

3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da matéria na região do infravermelho entre 4000 e 400 números de onda (cm^{-1}) (SMITH, 2011), um tipo de energia vibracional alta; essa radiação eletromagnética foi a primeira parte do espectro eletromagnético descoberto que é invisível a olho nu. William Herschel relatou, no ano de 1800, e a denominou de “calor radiante” (PASQUINI, 2018).

A vantagem do infravermelho é sua versatilidade acerca dos diversos tipos de amostras que podem ser analisadas, essas podem ser materiais orgânicos, inorgânicos ou biológicos, em relação ao estado físico pode ser sólido ou líquido (SMITH, 2011). Muitas moléculas têm fortes absorvâncias no infravermelho, o que corresponde à posição do pico em um espectro infravermelho, esta posição está correlacionada à estrutura molecular, que é parte da razão pela qual a espectroscopia de infravermelho é útil.

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho das amostras foram realizadas empregando-se um espectrofotômetro de marca Perkin Elmer 100 FT-IR, modelo Spectrum One, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizadas com brometo de potássio, numa diluição aproximada de 100:1

3.5.3. Difratometria de Raios X

Os raios X, descobertos por W. Röntgen em 1895, são radiações eletromagnéticas que apresentam um intervalo de comprimento de onda entre 10^{-3} a 10 nm ($0,01$ a 100 \AA), esse intervalo é comparável à distância ou espaçamento entre os átomos em uma estrutura de rede com certo grau de ordem na posição dos átomos (LEE, 2016). Devido à essa característica, os raios X são amplamente utilizados na investigação de diversos materiais e bastante aplicados na aferição de doenças através de equipamentos como: radiografia, tomografia computadorizada e scanners de segurança em aeroportos. A radiação

eletromagnética, com esse comprimento de onda, pode revelar diversas informações sobre materiais, como a estrutura cristalina, transição de fase e a orientação espacial (LEE, 2016).

Os raios X podem ser divididos em duros e moles, àqueles que apresentam comprimentos de onda abaixo 0,1-0,2 nm são chamados de raios X duros, os quais são semelhantes ao tamanho dos átomos, em contraparte, os raios X moles apresentam comprimento de onda mais longos. Na análise investigativa do estado interno da estrutura cristalina, os raios X duros são mais adequados, pois penetram profundamente em todas as substâncias, mas há variação conforme o tipo de material. Seu comprimento de onda possibilita sondar diminutas estruturas, sendo difratados por átomos periodicamente dispostos em um material. A estrutura interna de um material cristalino, por exemplo, pode ser revelada, em nível atômico, através do monitoramento da direção e da intensidade da difração (LEE, 2016).

As vantagens na aplicação da técnica de difração de raios X, está na confiabilidade dos resultados, uma vez que o perfil de difração obtido é característico de cada fase cristalina; a simplicidade e rapidez do método; a possibilidade de análise de materiais multifásicos, seguida da verificação de análise quantitativa das fases constituintes (ALBERS et al., 2002; GALEMBECK & GUSHIKEM, 1996; SKOOG, 2002).

Na realização da técnica de DRX, utilizou-se um equipamento de marca Shimadzu modelo XRD-6100, onde foi usada a radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e operando com uma voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram registrados em 2θ em uma faixa de ângulo de reflexão entre 10 e 90° a 2 graus min^{-1} , etapa de 0,02 graus e rotação de 60 rpm.

Através da lei de Bragg pode se relacionar o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. A lei de Bragg é uma condição necessária para difração de cristais. A Equação 3.6 representa a lei de Bragg em que λ corresponde ao comprimento de onda, d representa a distância entre os planos cristalinos, hkl são os índices de Miller e θ o ângulo de Bragg (CALLISTER & RETHWISCH, 2013).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta \quad 3.6$$

No cálculo do tamanho médio das partículas, foi utilizada a largura do pico à meia altura relativa ao plano (200) do óxido de níquel, que foi aplicada na equação de Scherrer (Equação 3.7), em que θ é o ângulo de Bragg considerado; K é uma constante, cujo valor

é normalmente considerado como 0,9; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5406 Å) e β é a largura do pico mais intenso à meia altura (FWHM) (ANDERSON & PRATT, 1985).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad 3.7$$

3.5.4. Medida da área superficial específica

As propriedades relacionadas à superfície de um sólido são essenciais nas áreas associadas à catálise. Considerando-se que a catálise é um fenômeno de superfície, através do estudo desse fenômeno, pode-se obter informações da estrutura de catalisadores, como defeitos superficiais, e a ação de promotores e estado químico de sítios ativos. A análise textural através da determinação da área superficial específica é essencial na compreensão da atuação de um catalisador, que é definida como a área superficial de um sólido por unidade de massa do material e seu valor pode ser obtido a partir de medidas quantitativas que devem ser interpretadas usando modelos matemáticos.

O valor encontrado depende de alguns fatores como o método de medida e das condições experimentais empregadas (KLOBES, MUNRO & MEYER, 2006). O princípio do método de medida consiste na isoterma de equilíbrio de adsorção física de um vapor, que é correlacionada à quantidade de amostra absorvida em equilíbrio com sua pressão (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). A quantidade de vapor absorvida aumenta à medida que sua pressão parcial é elevada, tornando-se em algum ponto equivalente a uma monocamada, seguidamente para uma multicamada, que eventualmente se funde em uma fase condensada como pressão relativa (P/P_0), se aproxima da unidade.

A determinação da superfície específica por meio da teoria BET é baseada no fenômeno de adsorção física de gases nas superfícies externa e interna de um material poroso, que de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), podem ser classificados de acordo com o diâmetro, para aqueles maiores que 50 nm são chamados de macroporos, aqueles que apresentam diâmetros entre 2 e 50 nm, são denominados mesoporos e poros menores que 2 nm são os microporos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Um tal material que está rodeado e em equilíbrio com um certo gás que tem uma certa temperatura, T , e P/P_0 , absorve fisicamente uma certa quantidade de gás. A

quantidade de gás adsorvido depende da sua pressão de vapor relativa e é proporcional à superfície total externa e interna do material. A conexão entre a pressão de vapor relativa e a quantidade de gás adsorvido a uma temperatura constante é chamada de isoterma de adsorção (FAGERLUND, 1973). A equação BET generalizada para adsorção de gás pode ser descrita da seguinte forma (Equação 3.8):

$$S = \frac{X_m N A_m}{M} \quad 3.8$$

Em que X_m é a massa do adsorbato formando uma monocamada na massa unitária do adsorvente, M é o peso molecular do adsorbato, A_m é a área ocupada por uma molécula de adsorbato na monocamada e N é o número de Avogadro (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938).

As áreas superficiais específicas (S_g) dos catalisadores foram determinadas utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para isso utilizou-se um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, com adsorção de nitrogênio, em que inicialmente a amostra foi pesada (aproximadamente 200 mg) e submetida a um pré-tratamento, no qual as amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 200°C , permanecendo nesta temperatura por 4 h, sob vácuo ($50\ \mu\text{mHg}$). Em seguida, a amostra foi resfriada, novamente pesada e acoplada ao sistema de análise do equipamento. A adsorção foi realizada à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), utilizando o nitrogênio como adsorbato.

3.5.5. Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução a temperatura programada é fundamental na compreensão do comportamento de catalisadores como óxidos metálicos mistos e óxidos dispersos em suportes, por isso é uma ferramenta amplamente empregada na caracterização de materiais sólidos (HURST et. al., 1982). O TPR produz informação quantitativa da redutibilidade da superfície do óxido, heterogeneidade da superfície redutível, além de inferir sobre a interação metal-suporte. Esse método emprega uma mistura de gases redutores (tipicamente 3% a 17% de hidrogênio diluído em argônio ou nitrogênio) que flui sobre a amostra. Geralmente, o equipamento de TPR é provido de um detector de condutividade térmica (TCD), em que o sinal é convertido em concentração de gás

reductor. O perfil de redução de cada amostra é obtido integrando-se a área sob a concentração do gás consumido versus temperatura (ROBERTSON, ROBERTSON, BAAS & JENKINS, 1975; KOEPEL, NICK & BAIKER, 1994).

Os perfis de redução a temperatura programada foram determinados utilizando um equipamento Micromeritics, modelo AutoChem 2920, equipado de um detector de condutividade térmica (TCD). Inicialmente foi realizada um pré-tratamento em que a amostra foi submetida a um fluxo de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 160 °C, mantendo-se nesta temperatura por um período de 30 min; após isto, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio; sendo o gás inerte substituído pela mistura gasosa redutora de hidrogênio e nitrogênio, sendo sua composição de 5% em volume de hidrogênio. O sistema, então, foi novamente aquecido a uma velocidade de 10 °C.min⁻¹ até 1000 °C, sob o fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura gasosa redutora.

3.5.6. Dessorção à Temperatura Programada-NH₃

A acidez de um sólido pode ser observada através de fenômenos de adsorção e dessorção. Um dos objetivos é a quantificação da superfície ácida dos materiais estudados, a técnica empregada com essa finalidade é a dessorção a temperatura programada de amônia. Através dessa técnica é possível medir a acidez total dos catalisadores, tendo em vista que a acidez é um parâmetro fundamental na caracterização desses materiais. Os sítios ácidos de Lewis são responsáveis pela adsorção de grupos oxigenados que ocorre na superfície da fase ativa e no suporte; por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted doam prótons às moléculas que são ativadas durante a reação.

Os experimentos foram realizados em equipamento Micromeritics TPD / TPR, modelo AutoChem 2920 equipado com um detector TCD usado para as medições de acidez por NH₃, utilizando amostras previamente calcinadas a 800 °C, por 5 h. Antes da análise, foi realizado um pré-tratamento empregando-se 0,1 g de amostra que foi aquecida até a temperatura de 115 °C sob um fluxo de He de 50 mL min⁻¹, durante 30 min, com o intuito de remover a humidade. As amostras foram arrefecidas sob fluxo de He até a temperatura ambiente, nessa temperatura a amônia foi injetada por pulsos até a saturação. Em seguida, a amostra foi aquecida até 1000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para promover a dessorção de amônia.

3.6. Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em uma microunidade instalada no departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá. Os testes reacionais foram conduzidos em reator de leito fixo de aço inox em formato de U (Din = 4 mm e Dex = 6 mm, L = 40 cm). Os testes foram realizados durante 8 h de reação a 500 °C e a conversão foi de 100 % para todas as amostras. A fração molar média da espécie *i* (S_i), foi calculada pela Equação 3.2, que relaciona a vazão molar de uma dada espécie à soma de todas as outras formadas e o rendimento (R) do hidrogênio foi calculado a partir da Equação 3.2. Em que n_i é a quantidade de matéria em mol do produto gasoso e n_{etanol} é a quantidade de matéria de etanol alimentado no sistema.

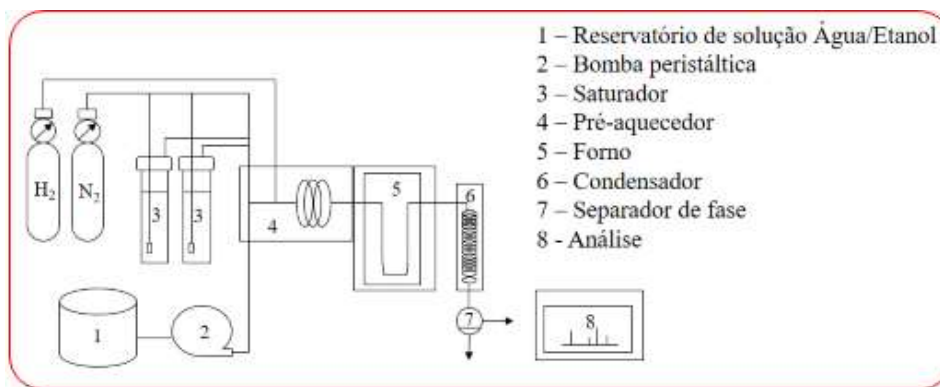
$$S_i(\%) = \frac{F_i}{\sum F_i} \times 100 \quad 3.2$$

$$R = \frac{n_i}{n_{\text{etanol}}} \quad 3.2$$

Em todos os testes, os produtos gasosos foram recolhidos usando uma ampola gasométrica de vidro, de 37 mL, com auxílio de kit de transferência em aço inox, e injetado em cromatógrafo Trace Thermo Finnigan (coluna de aço inox 3 m × 1/8" com Poropak N 80/100 mesh em série com uma peneira molecular 13X, com DCT e Ar na fase móvel). Na Figura 7 está apresentado um esquema da unidade reacional utilizada.

Não foi produzida fase líquida durante a reação devido aos parâmetros do processo empregados. O sistema de arraste da mistura reagente por saturação foi utilizado, pois permite desconsiderar efeitos de expansão ao longo da reação devido à elevada quantidade de gás inerte. Dois saturadores encamisados, de aço inox e volume aproximadamente de 1 L, contendo água deionizada e etanol (Anidro, 99,5%), foram mantidos às temperaturas T_1 e T_2 com o auxílio de dois banhos termostáticos. Dois termopares tipo J, no interior de cada saturador, foram utilizados para verificar as temperaturas.

Figura 7 - Esquema da unidade de reação



Fonte: SILVA et al. (2016).

A vazão do gás de arraste foi controlada independentemente para cada saturador. Após ajustada a vazão em cada saturador (aproximadamente 30 mL/min), a mistura $C_2H_5OH/H_2O/N_2$ foi aquecida em pré-aquecedor a 200 °C e seguiu para o reator, no qual foram utilizados 200 mg de catalisador previamente ativados com H_2 (30 mL/min, 500 °C por 30 min). As temperaturas T_1 e T_2 , referentes aos saturadores contendo a água e o etanol, foram determinadas a partir da Equação de Antoine, para uma dada razão de pressões parciais água:etanol:inerte, conforme as equações 3.4 e 3.5.

$$\ln P_{H_2O}^V (\text{kPa}) = 16,3872 - \frac{3885,7}{230,17 + T_1 (\text{°C})} \quad 3.4$$

$$\ln P_{C_2H_5OH}^V (\text{kPa}) = 16,8958 - \frac{3795,17}{230,918 + T_2 (\text{°C})} \quad 3.5$$

A Equação de Antoine é uma relação empírica entre temperatura e pressão de vapor de líquidos, expressa por: $\log P = B - A / (C + T)$, onde A, B, C são constantes experimentais, T é temperatura absoluta e P é pressão de vapor. Os produtos gasosos, produzidos durante a reação, foram comparados e identificados através de uma mistura padrão constituída pelos gases hidrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano e eteno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 8 mostra o percentual de perda de massa em função da temperatura dos precursores das perovskitas, bem como a derivada da massa em relação ao tempo (dm/dt).

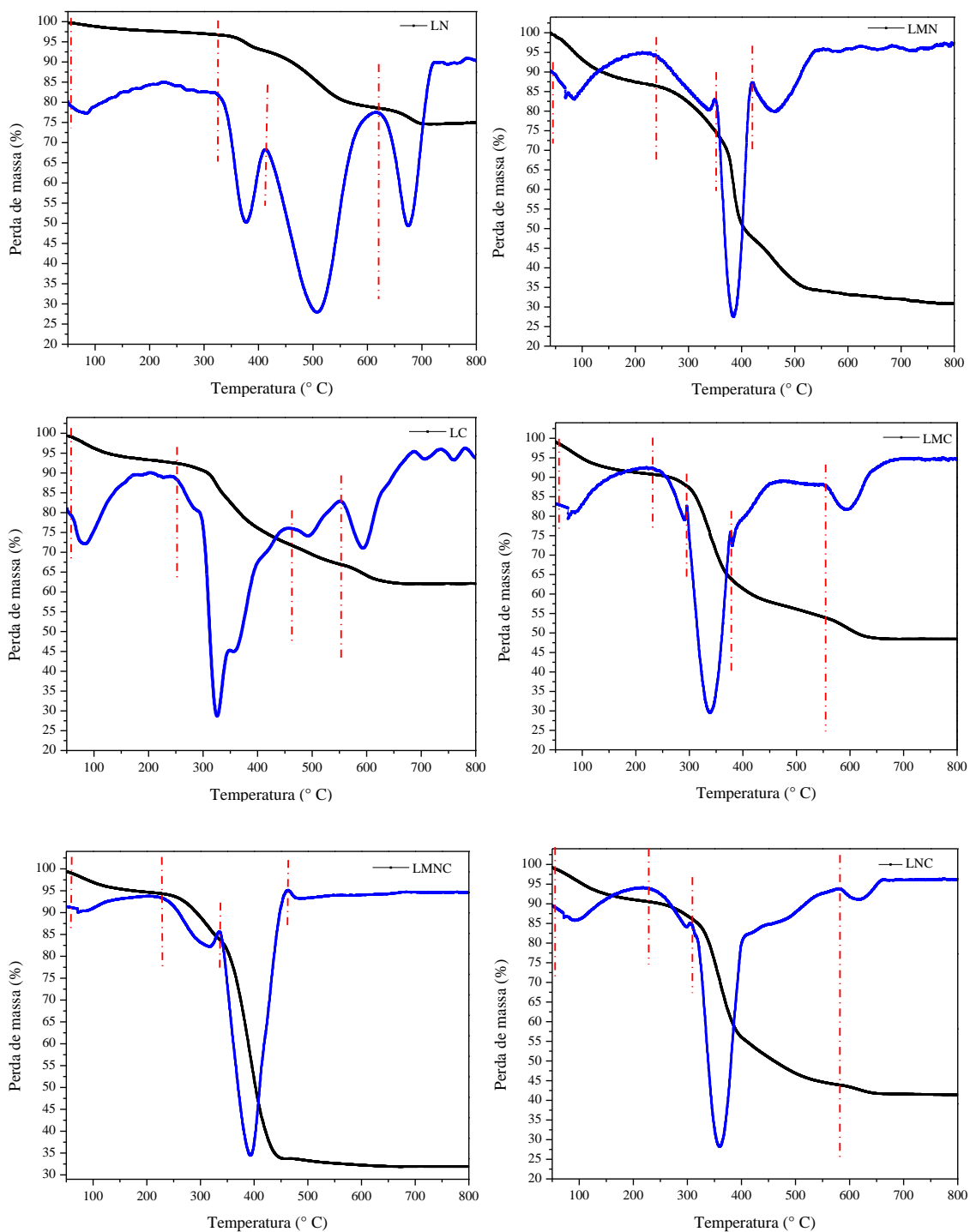
Os resultados mostraram, que a temperatura de calcinação (800 °C) foi adequada para a formação da estrutura perovskita e demonstrou que todas as amostras apresentaram similaridades em relação às espécies as quais foram atribuídas as perdas de massas, variando apenas no seus percentuais e temperaturas que ocorreram os eventos.

O processo de decomposição do citrato amorfo, precursor da perovskita, se caracteriza por uma mistura de fases, sendo as principais etapas associadas à eliminação da água (entre 60 °C e 120 °C), do citrato livre que é oxidado em aproximadamente 170 °C, ocorrendo nessa fase a carbonatação do íon lantânio (La^{+3}) e a formação de uma mistura de óxidos, que acontece acima de 380 °C, através da calcinação do citrato, que ao se decompor, liberando dióxido de carbono, dá início a formação da estrutura perovskita, acima de 600 °C. Íons nitratos (NO_3^-), fortemente adsorvido na superfície do sólido, são decompostos, produzindo óxidos de nitrogênio (NO_x) (LIMA et al., 2009) (HAMMAMI, AÏSSA & BATIS, 2009).

O precursor LN (contendo lantânio e níquel) apresentou quatro eventos relacionados à perda de massa. O primeiro evento, iniciado em, aproximadamente 50 °C, apresentou perda de massa inferior a 3% e é atribuído à eliminação da água e compostos voláteis. Um segundo evento foi observado em, aproximadamente, 325 °C e apresentou uma perda de massa 15 %, sendo, esta perda, atribuída à decomposição dos íons nitratos, citratos e, ainda, ao óxihidróxido de lantânio a partir do hidróxido de lantânio, ocorrendo a eliminação de água proveniente dessa decomposição. Este evento ocorre concomitantemente com a decomposição térmica do hidroxicarbonato de lantânio, para dar origem o oxicarbonato de lantânio; estes compostos são formados a partir da adsorção do dióxido de carbono atmosférico pelo hidróxido de lantânio (OZAWA, HAGA & SAKAI, 2006; MOURA, SOUZA & RANGEL, 2007).

Figura 8 - Curva de termogravimetria (em preto) e termogravimetria derivada (dm/dt) (em azul) dos precursores: Amostra LN (contendo lantânio e níquel); Amostra LMN (contendo lantânio,

magnésio e níquel); Amostra LC (contendo lantânio e cobalto); Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).



A decomposição dessas espécies origina o oxicarbonato de lantânio que se decompõe de forma simultânea com o hidróxido de lantânio, acima 600 °C, formando o óxido de lantânio, conforme equações 3.6 a 3.10.





A decomposição de espécies, iniciada em 415 ° C, compõe um terceiro evento e está relacionado à decomposição de espécies carbonatos e oxicarbonatos, os quais representaram uma perda de aproximadamente 15% da massa total da amostra.

Um quarto evento foi iniciado em, aproximadamente, 624 ° C e representou cerca de 11% de perda de massa. Essa perda indica a decomposição de matéria carbonácea remanescente que pode persistir na estrutura até cerca de 700 ° C (NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G., 2000).

Todos os eventos, ocorridos na amostra LN (contendo lantânio e níquel), representaram um total de 27% de massa decomposta. A acima de 700 ° C a estrutura adquire estabilidade térmica, indicando a formação da fase perovskita (LIMA et al., 2009).

A Amostra LC (contendo lantânio e cobalto) e LMC (contendo lantânio magnésio e cobalto), apresentaram perfis diferentes. Para essas amostras, o primeiro evento exibiu um percentual de perda de massa semelhante ao primeiro evento do demais precursores (8 % e 3%, respectivamente). Contudo, apresentaram um evento adicional, iniciado em 552 ° C e 554 ° C, com perda de massa de 8% e 5%, reciprocamente, que pode ser atribuída, ainda à decomposição das espécies $\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^{-2})_x (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_y$ (BAYDI et al., 1995) e formação de óxidos associados. Na Amostra LNC, os eventos são atribuídos à decomposição das espécies $\text{NiCo}(\text{CO}_3^{-2})_a (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^{-2})_x (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_y$ (BAYDI et al., 1995) e formação dos óxidos correspondentes. O comportamento diferenciado dos perfis das curvas termogravimétricas, é provavelmente, devido aos diferentes mecanismos de decomposição (BAYDI et al., 1995).

A adição de magnésio influenciou no perfil das curvas termogravimétricas da amostra LN (contendo lantânio e níquel), quando comparadas, sendo observada uma perda de massa consideravelmente maior, além de apresentar um pico bem definido na faixa de 350 a 400 ° C, aproximadamente, o que pode ser atribuído à desidratação do óxido de magnésio que também ocorre nessa faixa de temperatura (IVANOVA, 2005;

MOURA, SOUZA & RANGEL, 2007). A adição de magnésio na Amostra LN (contendo lantânio e níquel), que originou a Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), proporcionou um deslocamento do pico, para temperaturas mais baixas, indicando que a presença desse promotor facilita os mecanismos que envolvem a desidratação e a formação dos óxidos correspondentes, diferente do mecanismo que ocorre para a formação do óxido de lantânio, hidróxidos de magnésio são formados em uma única etapa, conforme Equação 3.10 (MOURA, SOUZA & RANGEL, 2007).



O primeiro pico, observado em aproximadamente 50 ° C, na curva correspondente a Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), apresentou uma perda de massa de aproximadamente 5% (atribuída a saída de água). Um segundo evento, na região que compreende a temperatura de 240 ° C, está associado à eliminação de nitratos e citratos que correspondeu a uma perda de massa de aproximadamente 12%. Enquanto o evento ocorrido entre 350-390 ° C é concernente à decomposição de carbonatos e oxicarbonatos, o qual correspondeu a uma perda de massa de 50%, aproximadamente.

A redução de massa ocorrida entre 420-460 ° C é referente aos carbonatos remanescentes. Esses dados corroboram com dados relatados na literatura, em que temperaturas entre 300 e 500 ° C são atribuídas à descarbonização de espécies do tipo $\text{LaNi(CO}_3)_a(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-)_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_y$ ($a < b + c$, $b = 6$) e desidratação, processo que acompanha a formação da estrutura perovskita (SILVA & SOARES, 2009; BAYDI et al., 1995).

No precursor LMN (contendo lantânio magnésio e níquel), a quantidade de carbonato eliminado foi maior (58 %), seguida do precursor LMNC (contendo, lantânio magnésio, níquel e cobalto). Sendo o maior percentual de perda de massa atribuído aos íons carbonatos (52%) (SILVA & SOARES, 2009).

A Tabela 3 apresenta a temperatura dos eventos ocorridos de todos os materiais, correspondentes à eliminação da água e compostos voláteis, eliminação dos íons nitratos e dos íons carbonatos. A decomposição do citrato amorfo, para a formação das perovskitas, ocorre em 4 estágios para todas as amostras, exceto para amostra contendo lantânio, magnésio e cobalto, sendo que os dois primeiros correspondem à desidratação e demais são referentes à degradação da matéria orgânica remanescente (PAIVA et al., 2014).

Tabela 3- Temperatura dos eventos térmicos e perda de massa do citrato amorfo: Amostra LN (contendo lantânio e níquel); Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); Amostra LC (contendo lantânio e cobalto); Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (perovskita baseadas em lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).

Amostra	Eliminação de água e compostos voláteis		Eliminação de íons nitratos		Eliminação de íons carbonatos		Perda de massa total (%)
	Perda de massa (%)	Temperatura (°)	Perda de massa (%)	Temperatura (°)	Perda de massa (%)	Temperatura (°)	
LN	4	50	15	325	25	415	44
LMN	5	50	12	240	58	350	75
LC	8	50	7	252	47	460	62
LMC	3	50	10	230	38	300	56
LNC	4	50	8	227	46	307	58
LMNC	2	50	12	227	52	334	66

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

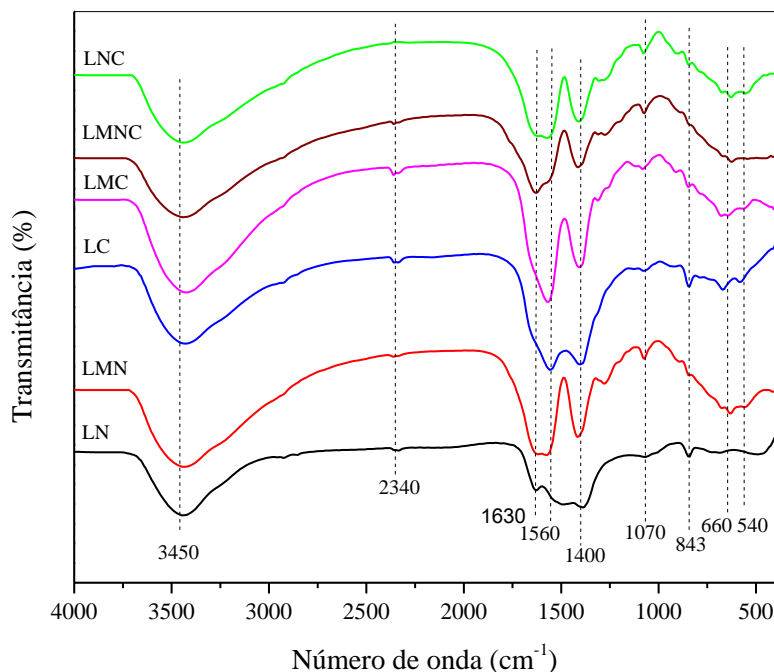
As curvas obtidas, por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), dos precursores citrato amorfo são mostradas na Figura 9.

As bandas centradas em 1630 e 1560 cm^{-1} estão associadas à presença de alguns carboxilatos, provavelmente bidentados em Ni^{3+} , Co^{3+} La^{3+} ; essas bandas são devidas ao estiramento da ligação C=O, existente no grupo COO^- do citrato (NYQUIST e KAGEL, 1971; RIDAK, PEÑA & SASTRE, 2012).

Nota-se uma banda em 1400 cm^{-1} , relativamente acentuada, relacionada à presença de íons nitrato; essa banda é atribuída ao alongamento da ligação N-O dos nitratos coordenados (NAKAMOTO, 1997; CÜNEYT, MAJEWSKI & ALDINGER, 2004;). Por outro lado, uma segunda banda, atribuída aos íons nitratos, é verificada em 843 cm^{-1} ao qual está associada à flexão da ligação O-N-O (NAKAMOTO, 1997).

Entretanto, relata-se, também, que as bandas centradas a partir de 850 cm^{-1} (entre 400 e 850 cm^{-1}) são devidas aos 101 modos de alongamento simétricos e antissimétricos referentes às ligações entre o oxigênio e o metal (O-M) (GONG, et al., 2009); a exemplo do estiramento da ligação entre o lantânio e oxigênio (La-O) detectada em 660 cm^{-1} e 540 cm^{-1} (GONG, et al., 2009) (YASHUNSKY, LIRTSMAN, GOLOSOVSKY, DAVIDOV, & AROETI, 2010) (CHIA, et al., 2012).

Figura 9 - Espectros de FTIR dos sólidos citrato amorfo: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).



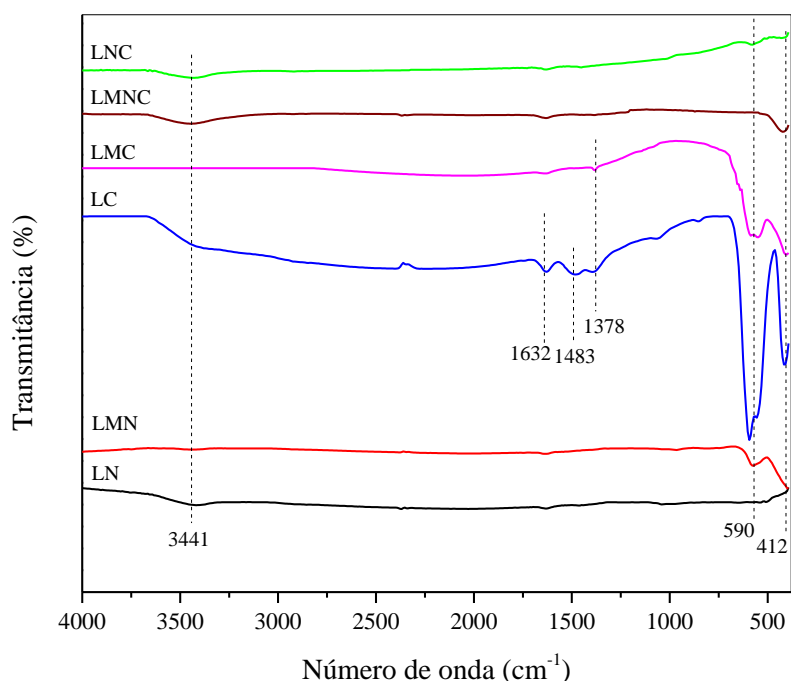
Os espectros das amostras, após a calcinação, podem ser observados na Figura 10. As absorções relacionadas aos compostos citratos ou carbonatos não foram observados.

Por outro lado, foram detectados em 3441 cm^{-1} , em todos os espectros, as espécies O-H, que é atribuída a água adsorvida na superfície da perovskita (NYQUIST & KAGEL, 1971). Observa-se uma banda de absorção centrada em 2338 cm^{-1} , ao qual é atribuído ao dióxido de carbono presente na atmosfera. As bandas de absorção atribuídas às espécies carboxilatos (em 1632 cm^{-1} e 1483 cm^{-1}) e aos íons nitratos (1378 cm^{-1}), foram detectadas no espectro corresponde à amostra contendo lantânio e cobalto (NYQUIST e KAGEL, 1971). Duas bandas centradas em 590 cm^{-1} e 412 cm^{-1} são detectadas em todos os espectros. A absorção, nessa região, está associada à vibração da ligação entre o metal e o oxigênio (M-O), presente na rede da perovskita (DATURI, BUSCA & WILLEY, 1995) (CASTRO-GARCÍA et al., 2001).

As bandas situadas em região de alta frequência são associadas aos modos de estiramento do octaedro BO_6 , esses ligam-se aos cátions lantânio trivalentes situados entre as camadas BO_6 . Visto que, os cátions situados no sítio B da estrutura estão presentes como unidades octaédricas de construção; assim, espera-se fortes vibrações

(RAVEAU, 1986; TIEN-THAO et al., 2007; RANA, LANGENFELD-HEYSER, FINKELDEY & POLLE, 2010).

Figura 10- Espectros de FTIR das perovskitas: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).



A rede cristalina da perovskita é constituída por poliedros metal-oxigênio, nos quais contém cátions metálicos de diferentes cargas e tamanhos. Tornando o comportamento vibracional na rede complexo. A banda observada próximo de 412 cm^{-1} deve-se à deformação de Co-O, enquanto a absorção em 590 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Co-O (CASTRO-GARCÍA & BLANCO-ROLDÁN, 2008) (CIUPA & PTAK, 2016).

Comparando os espectros a partir de 572 cm^{-1} , nota-se um suave deslocamento das bandas na região. Essa diferença pode ser justificada pelo volume de célula unitária, bem como uma maior distância de ligação entre o metal-oxigênio (CASTRO-GARCÍA et al., 2001). As bandas de absorção detectadas em baixa frequência, em redes cristalinas tipo perovskita, podem estar relacionadas com estruturas ricas em oxigênio (MACHOCKI, et al., 2004).

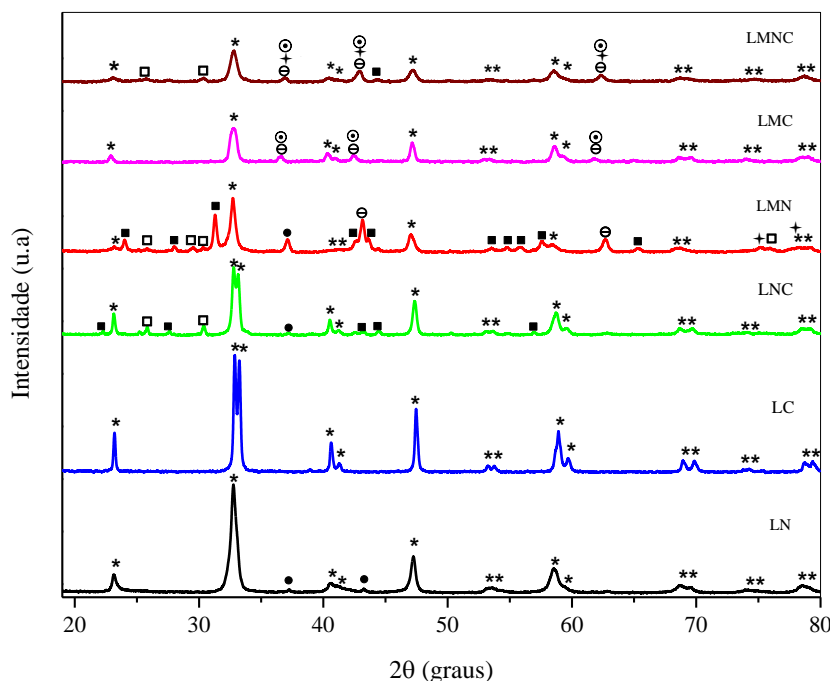
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.3.1. Difração de raios X dos Precursores

Os perfis de difração de raios X das amostras calcinadas mostraram a presença da estrutura perovskita (Figura 11), além de outras fases, dependendo da composição.

Por outro lado, o difratograma da Amostra LC (LaCoO_3), baseadas em cobalto e lantânio, indica apenas uma fase formada, a perovskita (JCPDS 48-0123), com sistema cristalino romboédrico e grupo espacial R-3c (167) e parâmetros de rede $a = b = c = 5,3778 \text{ \AA}$ (CRUZ et al., 2001).

Figura 11- Difratograma de raios X dos precursores: Amostras LN (contendo lantânio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto). Fases observadas: *Perovskita; \circ CoO; \bullet NiO; \blacksquare La_2NiO_4 ; \square La_2O_3 ; \ominus MgO; \odot CoMgO₂; \oplus NiMgO₂.



A Amostra LNC (LaNiCoO_3) apresentou linhas de difração correspondentes à fase perovskita, este resultado corrobora com estudos de Shannon (1976), que indicam que o raio iônico efetivo para o Ni^{3+} na coordenação octaédrica ($0,60 \text{ \AA}$) é, praticamente, igual ao raio iônico de Co^{3+} na mesma coordenação ($0,61 \text{ \AA}$), facilitando a substituição de cátions dentro da estrutura da perovskita. Estudos mostram que independente do grau de substituição do cobalto a estrutura da perovskita é formada (CHOUDHARY, UPHADE

& BELHEKAR, 1996) (GONZÁLEZ et al., 2005), porém pode ocorrer a formação de fase segregada óxido de lantânio e óxido de níquel.

No caso dos sólidos contendo lantânio, magnésio e níquel (Amostra LMN) (LaMgNiO_3), observou-se a formação de sistemas mistos; além da fase perovskita (JCPDS 088-0633), pertencente ao sistema cristalino romboédrico e grupo espacial R-3c (167). A fase (La_2NiO_3) (JCPDS 32-0296) de simetria tetragonal (JCPDS 89-4585) e romboédrica, com deficiência em oxigênio também foi formada. Outras estruturas secundárias como: o óxido de lantânio (La_2O_3), sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Fmmm (JCPDS 79-0951); óxido de níquel, apresentando sistema cúbico do grupo espacial Fm-3m (JCPDS 71-1179), e o óxido misto de magnésio e níquel (NiMgO_2) com estrutura cúbica de grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0410) também foram formadas

Na amostra LMC (LaMgCoO_3), contendo lantânio, magnésio e cobalto, o difratograma indicou também a formação de fases secundárias; sendo observados, além dos picos referentes à formação de perovskita (pertencente ao sistema romboédrico, grupo espacial R-3c (167), o difratograma indicou a presença das fases segregadas de óxido de cobalto (CoO), com sistema cúbico e grupo espacial Fm-3m (225), e o óxido de magnésio.

Gallego et al. (2008) estudaram o efeito da adição do magnésio em estruturas tipo perovskita; no estudo foi indicado que se o valor de magnésio substituído for $y \geq 0,5$, o difratograma exibe não somente linhas de difração da perovskita, mas de outras fases como óxido de níquel (NiO), óxido de magnésio (MgO), óxido misto de lantânio e níquel (La_2NiO_4). Isto é justificado pelo fato de que a fase romboédrica da perovskita de LaNiO_3 se decompõe parcialmente em fases ortorrômbicas óxido de níquel (NiO), óxido misto de lantânio e níquel (La_2NiO_4) (LIMA et al., 2006). No trabalho atual, a substituição do magnésio foi $y=0,5$, o que justifica a formação das fases de óxido de magnésio.

A Tabela 4 compara os parâmetros das estruturas cristalinas padrões, correspondes às fichas do JCPDS, e os parâmetros das fases observadas, como a distância interplanar, o ângulo de difração dos planos cristalinos e os índices de Muller.

Esses dados referem-se as primeiras linhas de difração dos planos cristalinos da estrutura perovskita, calculadas a partir dos difratogramas. Pode-se observar que, de modo geral, os valores variaram dentro do erro experimental, sendo próximos aos valores da Ficha JCPDS, confirmando a formação da estrutura das perovskitas em todas os sólidos. Entretanto, com exceção das Amostras LN (contendo lantânio e níquel) e LC

(contendo lantânio e cobalto), as demais amostras apresentaram deformações na estrutura da rede, como indicado nas variações das distâncias interplanares, dispostos na tabela.

Tabela 4- Distâncias interplanares (d), índices de Muller e ângulo de difração das amostras padrão (LaCoO₃ e LaNiO₃), dos precursores sintetizados LN (contendo lantânio e níquel), LC (contendo lantânio e cobalto) e dos precursores substituídos parcialmente nos sítios A e/ou B: LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMC (contendo lantânio e cobalto), LMNC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).

JCPDS	d (Å)	3,838	2,728	2,700	2,316	2,224	2,193
(88-0633/ 79-2450)	(20)	23,152	32,795	33,151	38,902	40,529	41,121
LaNiO₃							
JCPDS	d (Å)	3,825	2,721	2,689	2,310	2,217	2,182
(84- 0848/48- 0123/86- 1663)	(20)	23,236/ 23,091	32,887	33,299	38,973	40,656	41,342
LaCoO₃							
Fase	d (Å)	3,83	2,73	2,70	-	2,22	2,19
observad a LN (LaNiO₃)	(20)	23,17	32,75	33,11	-	40,56	41,14
Fase	d (Å)	3,84	2,74	2,70	2,31	2,22	2,19
observad a LNC (LaNiCo O₃)	(20)	23,19	32,76	33,20	38,93	40,50	41,18
Fase	d (Å)	3,82	2,72	2,70	2,31	2,21	2,18
observad a LC (LaCoO₃)	(20)	23,23	32,85	33,29	38,89	40,61	41,35
Fase	d (Å)	3,84	2,73	-	-	-	-
observad a LMN (LaMgNi O₃)	(20)	23,19	32,77	-	-	-	-
Fase	d (Å)	3,88	2,73	-	-	2,23	2,19
observad a LMC	(20)	22,95	32,74	-	-	40,44	41,07

(LaMgCoO₃)							
Fase observada	d (Å)	3,85	2,73			2,22	2,18
a LMNC (LaMgCoNiO₃)	(20)	23,13	32,76	-	-	40,62	41,20
Índice de Muller		(012)	(110)	(104)	(113)	(202)	(006)

Os difratogramas indicaram fases secundárias em todas as amostras, exceto na LC (contendo lantânio e níquel). Comparando-se as Amostras LN (contendo lantânio e níquel) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto), nota-se um ligeiro aumento nas distâncias interplanares na direção dos planos (012) e (110), essa diferença pode promover uma deformação na célula unitária e contribuir para o aumento no comprimento médio de ligação e do ângulo entre as arestas. Essa variação dos parâmetros de rede pode ser justificada pela substituição parcial dos íons Co^{3+} pelos íons Ni^{+3} (VICTOR, ORLANDO & FREITAS, 2007).

O mesmo efeito foi observado para a Amostra LMN na direção do plano (012). Porém, essa amostra apresentou poucos picos relacionados à estrutura da perovskita, alguns picos não puderam ser observados pela sobreposição de picos.

A distância entre planos da Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) também exibiu diferentes valores em relação ao padrão, apresentando valores maiores na direção dos planos (012) e (202), sugerindo um aumento do volume da célula unitária devido à substituição do magnésio Mg^{2+} na rede da perovskita, essa substituição pode gerar vacâncias catiônicas da rede devido raio iônico, podendo causar, conseqüentemente, um excesso de oxigênio na rede, mantendo, dessa forma a condição de neutralidade (SOARES et al., 2007). Contudo, perovskitas não estequiométricas são comuns; assim, essa estrutura pode apresentar deficiências catiônicas (sítio A) e deficiências aniônicas (sítio B) (AASLAND, FJELLVAG & HAUBACK, 1998).

Os picos analisados referentes a Amostra que sofreu substituição nos sítios A e B, LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), indicaram um aumento na distância interplanar, na direção do plano (012) com a adição do magnésio e cobalto.

A adição de magnésio na amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), também provocou alteração desse parâmetro, pois observou-se um aumento na distância interplanar na direção do plano (110), levando a um expansão da célula unitária,

indicando a formação de uma solução sólida, havendo substituição do magnésio nos sítios ocupados pelo níquel (0,69 Å para o Ni^{2+} e 0,57 Å para o Ni^{3+}) na estrutura da perovskita (PECCHI et al., 2008).

A diferença das distâncias interplanares pode ser justificada pelo fato do raio iônico do magnésio, Mg^{2+} , (0,72 Å) ser maior que o raio iônico do níquel, modificando os parâmetros de rede e, eventualmente, provocando uma tensão na estrutura (KREISEL et al., 1998). Outros fatores, como formação de vacâncias e diferentes estados de oxidação podem contribuir para este efeito (LIMA et al., 2012)

Os valores observados para a Amostra LC (contendo lantânio e cobalto) (LaCoO_3) foram consideravelmente iguais aos valores do padrão, não sendo observada alteração significativa. Contudo, a Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) exibiu uma expansão na rede, como observados os valores na tabela; nesse caso, é provável que a perovskita formada pela Amostra LC (contendo cobalto e lantânio) seja constituída principalmente por íons Co^{3+} , pois seu raio iônico (0,75 Å para o Co^{2+} e 0,61 Å para o Co^{3+}) é menor que o raio iônico do magnésio (Mg^{2+}), justificando maiores valores de distâncias interplanares (MIYOSHI, et al., 2003) (ATKINSON & RAMOS, 2000) (ADLER, 2001).

Sabe-se que, os íons podem estar em diferentes estados de oxidação na rede da estrutura tipo perovskita; logo as estruturas cristalinas podem conter íons Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} e Ni^{3+} . As amostras LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LMNC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) apresentaram distâncias interplanares iguais na direção do plano (110), indicando que a presença simultânea dos íons cobalto e magnésio promoveu maior expansão da rede. Entretanto, em geral, os valores variam ligeiramente em algumas direções, não sendo observada uma expansão gradativa da rede, o que pode ser explicado pela migração e constituição de íons com seus diferentes estados de oxidação.

Assim, a incorporação do magnésio na rede promove uma modificação dos parâmetros de rede (a, b, c) promovendo distorção na célula unitária. O magnésio, pelo seu raio atômico, pode ocupar os sítios A ou B, isso depende da quantidade desse promotor (GALLEGO et al., 2008).

A Tabela 5 Apresenta as distâncias interplanares e índices de Muller das fases secundárias observadas no difratograma dos precursores. Foram observadas fases segregadas durante a formação da estrutura cristalina da perovskita, como óxido de níquel

Dados observados em trabalho anterior mostram que (DUPEYRAT et al., 2003) pequenos cristais de NiO agregados podem ser formados juntamente com a estrutura do óxido do tipo perovskita LaNiO_3 , além da fase espinélica La_2NiO_4 .

Óxidos tipos perovskitas tendem a formar óxido deficientes em oxigênio, podendo formar estruturas do tipo $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$. Uma estrutura de perovskita deficiente em oxigênio pode ser descrita como Estrutura $\text{BO}_{6/2-x/2}$, em que alguns dos cátions A e B por 12 e 6 átomos de oxigênio respectivamente (ANDERSON, VAUGHEY & POEPELMEIER, 1993).

Para as amostras monosubstituídas ou disubstituídas, a adição ou substituição de um átomo por outro pode provocar um desequilíbrio eletrônico em função da carga e/ou modificação na estrutura devido à diferença do raio atômico, influenciando no tamanho da partícula e no valor da sua área superficial específica.

Tabela 5 - Distâncias interplanares (d), índices de Muller e ângulo de difração das amostras padrão e dos óxidos observadas no difratograma.

JCPDS	d (Å)	2,41	2,09	1,47	-	-	-
(73-1523/71-1179/780643)	(20)	37,22	43,25	62,83	-	-	-
NiO							
Fase observada	d (Å)	2,41	2,09	1,47	-	-	-
NiO	(20)	37,18	43,22	62,80	-	-	-
Índice de Muller		(111)	(200)	(220)	-	-	-
JCPDS	d (Å)	3,45	3,18	3,06	2,97	-	-
(48-0123/02-0688/89-4016)	(20)	25,85	27,95	29,48	30,06	-	-
La₂O₃							
Fase observada	d (Å)	3,45	3,18	3,03	2,94	-	-
La₂O₃	(20)	25,85	28,07	29,47	30,31	-	-
Índice de Muller		(100)	(002)	(101)	(002)		
JCPDS	d (Å)	3,69	3,17	2,85	2,73	2,73	2,12
(79-0951/893460)	(20)	24,04	28,05	31,29	32,70	32,77	42,52
La₂NiO₄							
Fase observada	d (Å)	3,70	3,18	2,85	2,73	2,73	2,12
La₂NiO₄	(20)	24,06	28,07	31,27	32,69	32,77	42,50
Índice de Muller		(111)	(004)	(113)	(020)	(200)	(115)

JCPDS	d (Å)	2,09	1,48	1,47	-	-	-
(34-0410)	(2θ)	43,14	62,63	75,24	-	-	-
NiMgO₂							
Fase observada	d (Å)	2,09	1,48	1,47	-	-	-
NiMgO₂	(2θ)	43,23	63,80	75,46	-	-	-
Índice de Muller		(200)	(220)	(311)			
JCPDS	d (Å)	2,46	2,13	1,50	-	-	-
(48-0123/74-2392)	(2θ)	36,381	42,35	61,76	-	-	-
CoO							
Fase observada	d (Å)	2,46	2,13	1,50	-	-	-
CoO	(2θ)	36,474	42,46	61,93	-	-	-
Índice de Muller		(111)	(200)	(220)	-	-	-

O tamanho médio dos cristais das perovskitas foi calculado empregando a Equação de Scherrer, para isso foi necessário medir a largura do pico à meia altura (FWHM) do segundo pico mais intenso, pois o primeiro pico apresentou-se desdobrado, devido a sobreposição de picos na Amostra LC (LaCoO₃) e LNC (LaNiCoO₃); os dados obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos utilizados no cálculo do tamanho dos cristais das perovskitas La_{1-y}Mg_yNi_{1-x}Co_{1-x}.

Amostra	2θ (°)	FWHM (°)	T (nm)
LN (LaNiO ₃)	47,31	0,400	22
LC (LaCoO ₃)	47,44	0,182	47
LNC (LaNiCoO ₃)	47,43	0,333	26
LMN (LaMgNiO ₃)	47,16	0,490	17
LMC (LaMgNiO ₃)	47,12	0,370	23
LMNC (LaMgNiCoO ₃)	47,27	0,610	14

As Amostras LN (LaNiO_3) e LNC (LaNiCoO_3), apresentaram o mesmo valor de tamanho de cristal, praticamente; enquanto valores de FWHM mostram-se discrepantes. O alargamento dos picos, além de estar relacionado ao tamanho do cristal, também se correlaciona aos seus defeitos e pequenas diferenças estequiométricas ao longo da amostra. Nesse caso, as reflexões de Bragg são ampliadas devido à uma grande distribuição de parâmetros de rede no sólido (ESCOTE et al., 2000).

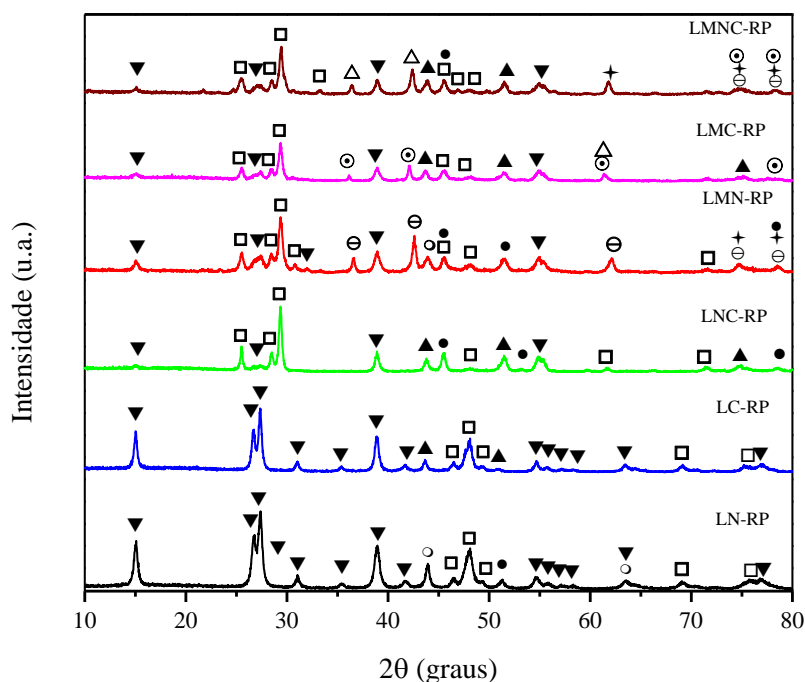
O valor do tamanho médio de cristal da Amostra LC (LaCoO_3) apresentou-se maior que a Amostra LN (LaNiO_3), o que pode estar relacionado ao fato de que a célula unitária pode se apresentar com um volume maior, devido ao raio iônico do Co^{3+} . Entretanto, em todas as amostras em que o magnésio foi incorporado há uma acentuada diminuição do tamanho médio de cristal, indicando que a substituição do magnésio pelo lantânio na coordenação octaédrica, já que o íon Mg^{2+} possui raio iônico menor que o lantânio.

A maioria dos cristais de perovskita variam entre 20 e 50 nm de tamanho (RUSSO et al., 2005). Entretanto, as Amostras LMN (17 nm) e LMNC (14 nm) exibiram tamanho de cristal menor que a média relatada. Os Valores menores de cristal tendem a afetar, de forma direta, o aumento da área superficial do material. Além disso, inibe a formação de carbono e aumenta a atividade e estabilidade do catalisador (DUPREZ et al., 1990) (BATIOT-DUPEYRAT et al., 2005).

4.3.2. Difração de raios X dos Catalisadores

Os perfis de difração das amostras após o processo de redução, estão mostrados na Figura 12.

Figura 12- Difratoograma de raios X dos catalisadores passivados sem irídio: ▼La (OH)₃; □La₂O₃; ●Ni; ○NiO; ⊖ MgO; ▲Co; △CoO; ⊙CoMgO₂; +NiMgO₂.



As linhas de difração indicaram a formação de diversos óxidos, bem como a formação das fases ativas, como níquel e cobalto metálico, em todos os sólidos. A amostra LN-RP (contendo lantânio e níquel) apresentou picos referentes ao óxido de lantânio (La_2O_3) com simetria hexagonal e grupo espacial P-3m1 (164) (JCPDS 02-0688); além de picos associados à cristalização do óxido de lantânio na fase monoclinica (JCPDS 22-0641) e óxido de lantânio hidratado (JCPDS 36-1481). Em todos os difratogramas dos catalisadores, foram indicados o aparecimento do hidróxido de lantânio. O surgimento, de picos relacionados à esse componente, é circunstanciado pela presença de umidade; pois o óxido de lantânio em contato com a água forma o hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$), resultando em uma estrutura com simetria hexagonal (SOUZA, MOURA & RANGEL, 2007). Além das fases concernentes à formação de óxidos de lantânio, a formação de níquel metálico, com simetria cúbica (JCPDS 03-1043), e de óxido de níquel (JCPDS 01-1239) é indicada.

O difratograma da Amostra LC-RP (contendo lantânio e cobalto) foi semelhante ao da amostra LN-RP (contendo lantânio e níquel), apresentou picos associados à diferentes espécies como: o hidróxido de lantânio; o cobalto metálico (JCPDS 89-7373), que apresentou um sistema hexagonal de grupo espacial P63/mmc; o óxido de cobalto (JCPDS 74-2391), com sistema cristalino cúbico e grupo espacial Fm-3m; e o óxido misto de lantânio e cobalto ($\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$).

As linhas de difração relativas ao óxido de lantânio, ao hidróxido de lantânio, ao níquel e cobalto metálicos foram sinalizadas no difratograma da Amostra LNC-RP (contendo lantânio e níquel). Nota-se que nos difratogramas das amostras contendo magnésio a quantidade e intensidade de picos referentes ao hidróxido de lantânio diminuíram, sugerindo que a substituição parcial desse metal provocou uma mudança na cinética de decomposição das espécies (MOURA, SOUZA & RANGEL, 2007). Enquanto o óxido de lantânio é higroscópico, a periclase (ou magnésia) apresenta uma menor solubilidade em água; o que pode ter contribuído para evitar a hidratação do óxido de lantânio, consequentemente evitando a formação do hidróxido de lantânio (LIMA et al., 2012).

O difratograma da Amostra LMN-RP (contendo lantânio, magnésio e níquel) revelou a formação do óxido de magnésio (MgO) (JCPDS 43-1022), com simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m, do óxido de níquel, do níquel metálico, do óxido de lantânio e do hidróxido de lantânio. Por outro lado, não foi constatada a formação do óxido de magnésio ou cobalto metálico, na Amostra LMC-RP (contendo lantânio, magnésio e cobalto). Entretanto, picos associados ao óxido misto de magnésio e cobalto foram detectados (CoMgO_2) (JCPDS 03-0973); a presença dessas espécies deve-se a estabilidade da perovskita em atmosfera redutora. Estudos mostram que, quando empregada uma faixa de temperatura entre 25 ° C e 1000 ° C, ($10 \text{ }^\circ \text{C min}^{-1}$), em atmosfera redutora, as perovskitas, baseadas em lantânio e cobalto (LaCoO_3) é altamente instável (RADOVIC et al., 2008). Essa instabilidade pode promover vacâncias aniônicas na estrutura (MIYOSHI et al., 2003); ocasionando uma série de expansões e contrações devido às transformações de fase, as quais estão diretamente relacionadas à formação de diversos óxidos: $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$, La_2CoO_4 , $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, La_2O_3 , CoO (RADOVIC, et al., 2008). As vacâncias geradas pode influenciar na neutralidade da carga da estrutura, que pode ser mantida através da mudança do estado de oxidação dos íons no sítio B, para um estado de valência mais baixo; consequentemente, há uma expansão na rede, devido ao aumento do raio iônico médio do íon cobalto (ou níquel) (MIYOSHI, et al., 2003) (ATKINSON & RAMOS, 2000) (ADLER, 2001).

O difratograma da Amostra LMNC-RP (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) exibiu picos referentes à diversos óxidos como: o óxido misto de magnésio e níquel; do óxido de magnésio; do óxido de lantânio; do óxido de cobalto. Relata-se, na literatura, que a adição de magnésio, nessas estruturas, pode favorecer a formação de

óxido misto de lantânio e magnésio (MgO-La₂O₃) (VANDERAH et al., 2004; PROFETI, TICIANELLI & ASSAF, 2009).

A Tabela 7 apresenta alguns dados referentes às fases observadas, como tamanho médio de partícula, a largura do pico à meia altura (FWHM) e índice de Muller.

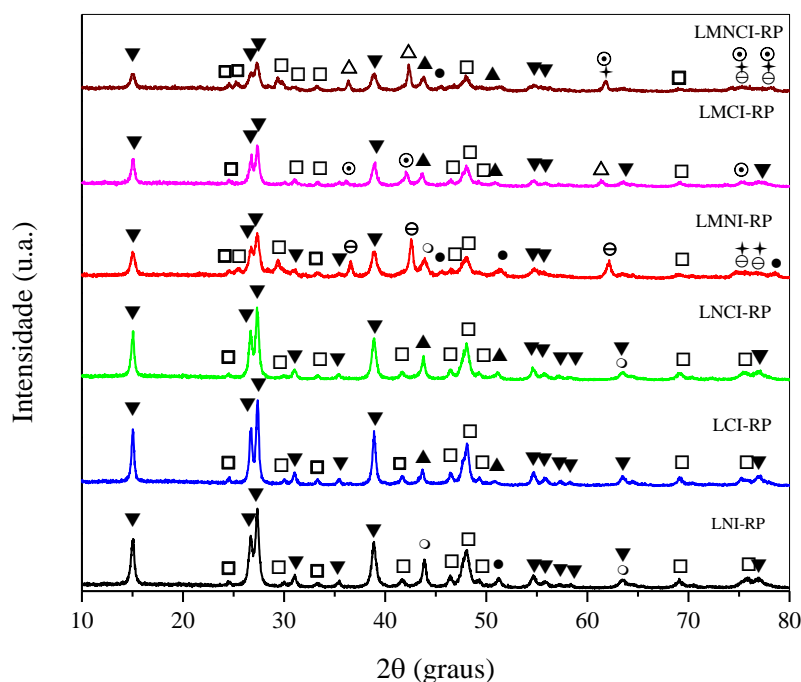
Tabela 7 - Valores de área superficial específica (Sg) e tamanho médio de cristal dos óxidos e dos metais.

Amostra	2θ (°)	FWHM (°)	T (nm)	Índice de Muller
Ni	51,21	0,50	21	(111)
Co	41,78	0,76	12	(200)
NiO	43,87	0,71	12	(200)
CoO	42,46	0,39	21	(200)
La ₂ O ₃	25,49	0,45	18	(100)
MgO	42,66	0,42	20	(200)

4.3.3. Difração de raios X dos Catalisadores com Irídio

Os perfis de difração de raios X dos catalisadores, contendo o metal nobre (Figura 13), apresentaram-se semelhantes aos difratogramas das amostras sem o irídio (Figura 12). A amostra baseada em lantânio, níquel e irídio (LNI-RP) apresentou picos correspondentes ao hidróxido de lantânio, óxido de lantânio, óxido de níquel e níquel metálico.

Figura 13- Difratograma de raios X dos catalisadores passivados com irídio: ▼La (OH)₃; □La₂O₃; ●Ni; ○NiO; ⊖ MgO; ▲Co; △CoO; ⊙CoMgO₂; †MgNiO₂



As fases indicadas no difratograma da Amostra LNI-RP (contendo lantânio, cobalto e irídio) foram as mesmas observadas para a Amostra LCI-RP (contendo lantânio, cobalto e irídio) e LNCI-RP (contendo lantânio, níquel e irídio), em geral. Exceto pela formação das fases correspondentes ao cobalto metálico, observadas nas Amostras LCI-RP contendo lantânio, cobalto e irídio) e LNCI-RP (contendo lantânio, níquel e irídio).

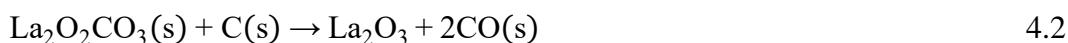
A mesma semelhança ocorre para as amostras contendo magnésio, ou seja, as fases indicadas são as mesmas nos difratogramas dos **catalisadores sem irídio (Figura 12)**. Assim, As amostras LMNI-RP (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), LMCI-RP (contendo lantânio, magnésio, cobalto e irídio) e LMNCI-RP (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio) exibiram linhas de difração associadas aos cristais de hidróxido de lantânio, óxido de lantânio, óxido de níquel (ou cobalto), níquel metálico (ou cobalto metálico). Entretanto, o óxido misto de magnésio e níquel ($MgNiO_2$) não foi identificado na Amostra LMNC-RP (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio).

4.3.4. Difração de raios X dos Catalisadores Usados sem Irídio

As amostras após os testes catalíticos foram caracterizadas por difratometria de raios X, conforme a Figura 14 todos os difratogramas exibiram a formação do composto dioxicarbonato de lantânio ($La_2O_2CO_3$) (JSPDF 41-0672) de estrutura monoclinica. Esse

componente é formado através da reação do óxido de lantânio e o dióxido de carbono formado durante a reforma a vapor de etanol (Equação 4.1) (CHOI & CHUNG, 2016). Em condições ambientes, o óxido de lantânio é altamente solúvel formando o hidróxido de lantânio.

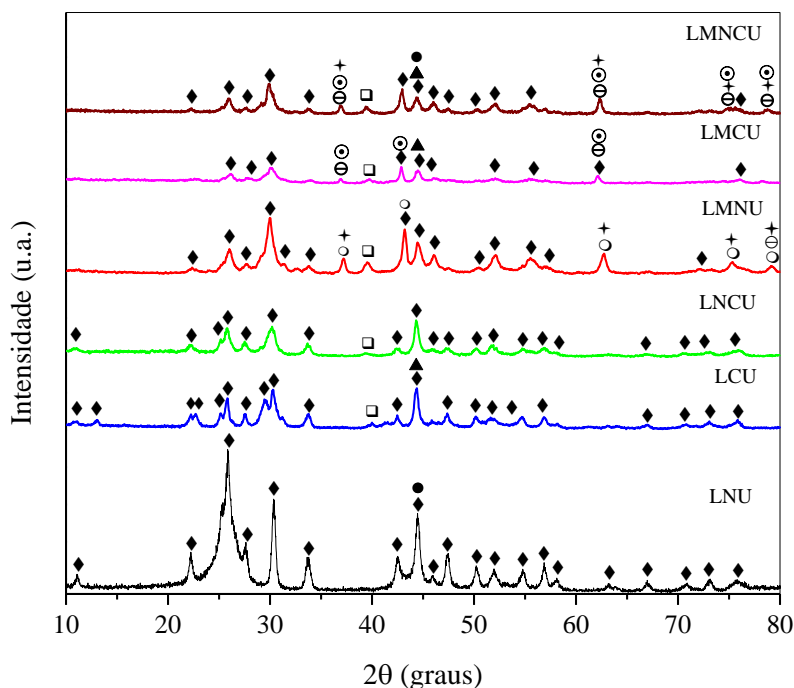
A formação de espécies carbonatadas, as quais apresentam alta afinidade com materiais de caráter básico, deve-se a adsorção do dióxido de carbono na superfície do catalisador. Assim, o oxicarbonato de lantânio formado, por sua vez, reage com o carbono depositado sobre a superfície do catalisador (Equação 4.2), durante a reação de reforma, promovendo maior estabilidade ao catalisador, inibindo, dessa forma, a desativação, causada pela deposição de coque (SLAGTERN et al., 1997).



O dioxicarbonato de lantânio, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(\text{s})$, é um intermediário estável na decomposição térmica do carbonato de lantânio, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. A análise térmica mostra que esse composto sofre decomposição acima de 720 °C. No entanto, não há informações confiáveis sobre a termodinâmica desse composto em sua decomposição reativa com outros óxidos (SHIRSAT, ALI, KAIMAL, BHARADWAJ, & DAS, 2003) (BAKIZ, et al., 2010). Porém, os valores das entalpias de decomposição do dioxicarbonato de La, com base na análise térmica, foi calculado; no entanto sofre grande variação (SASTRY, OGANARASIMHAN, MEHROTRA, & C.N.R, 1966) (BAKIZ, et al., 2010).

A formação do óxido de lantânio carbonatado pode ocorrer em consequência da existência do sistema composto por óxido de lantânio, dióxido de carbono e água, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, que são estáveis em variadas faixas de temperatura (SHIRSAT et al., 2003; VALANGE et al., 2007; BÉCHADE et al., 2008); indicando que o dioxicarbonato de lantânio pode ser formado a partir da decomposição do hidroxicarbonato de lantânio, LaOHCO_3 (HISANOBU & SETSUKO, 1979)

Figura 14- Difratoograma de raios X dos catalisadores sem irídio após o teste catalítico em que \blacklozenge $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; \bullet Ni; \blacktriangle Co; \square La_2O_3 ; \circ NiO; \ominus MgO \square \odot CoMgO_2 ; \blackplus NiMgO_2 .



Contudo, esse composto pode apresentar três estruturas diferentes, polimórficas com redes cristalinas tetragonais, hexagonais e monoclinicas (CHEN et al., 2010). Por outro lado, a carbonatação do óxido de lantânio, La_2O_3 , na presença do dióxido de carbono, CO_2 , também pode formar o dioxicarbonato de lantânio, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; no entanto, o sistema obtido pode ser complexo, com presença de várias estruturas polimórficas, dependendo das condições experimentais de síntese (TOOPS, WALTERS & VANNICE, 2003; CHEN et al., 2010)

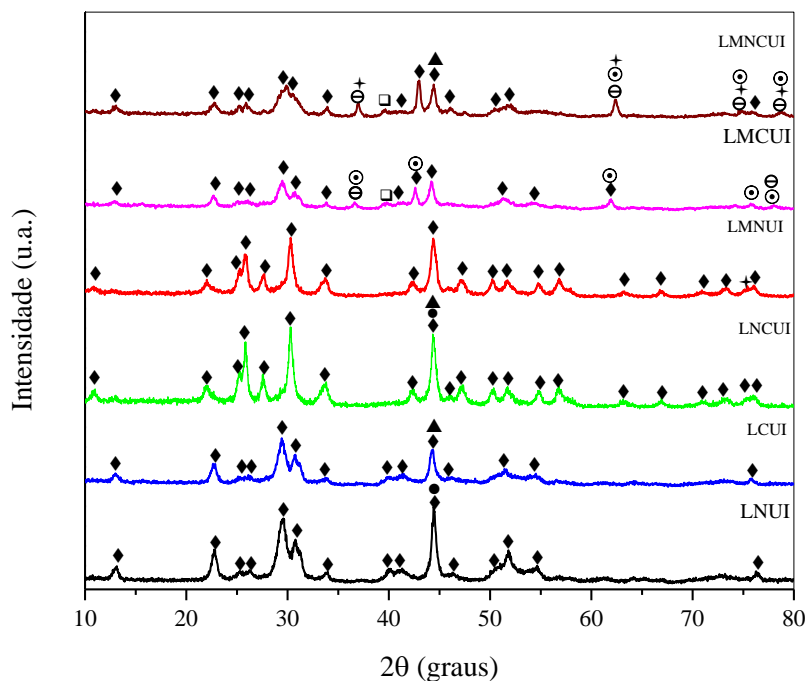
O difratograma da amostra LNU indicou apenas a formação das espécies oxicarbonato de lantânio, enquanto que para a amostra LMNU apareceu picos referentes aos planos difratados de óxidos de níquel, do óxido de lantânio, do óxido misto de lantânio e níquel e da solução sólida de óxido de níquel e magnésio. A amostra LC apresentou apenas a formação das espécies carbonatadas e um pico correspondente ao óxido de lantânio (similar a amostra LNC). Picos relacionados aos óxidos de magnésio e óxido misto de magnésio e cobalto são indicados para amostra LMCU, além da presença de linha de difração referente ao óxido de lantânio. Nota-se que as amostras contendo magnésio promove a formação de solução entre o óxido de magnésio e níquel e óxido de magnésio e cobalto, como observado, também, na amostra LMNCU.

A formação de solução sólida entre magnésio e níquel ou cobalto pode influenciar na disponibilidade de sítios ativos, constituindo de uma concentração menor de sítios metálicos. Pois essas espécies são de difícil redução.

4.3.5. Difração de raios X dos Catalisadores usados com irídio

Os catalisadores impregnados com o irídio após o teste catalítico foram caracterizados por difratometria de raios X, conforme Figura 15.

Figura 15- Difratoograma de raios X dos catalisadores usados com irídio ◆ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ●Ni; ▲Co; □ La_2O_3 ; ⊖ MgO; ⊙ CoMgO_2 ; + NiMgO_2 .



Os difratogramas foram semelhantes as amostras sem o metal nobre, nota-se uma grande quantidade de linhas difratadas que correspondem ao dioximonocarbonato de lantânio; entretanto não foi identificada a formação dos óxidos mistos de lantânio e níquel e dos óxidos de magnésio de níquel ou cobalto, que pode ser justificado pela presença de componentes carbonatos na superfície dos catalisadores. Linhas de difração correspondentes aos metais níquel e cobalto foram identificados no difratograma, diferente das amostras que não contêm o irídio.

Catalisadores de níquel e cobalto sofrem frequentemente com a desativação devido à formação de coque e à sinterização, mas os suportes empregados, óxido de magnésio e óxido de lantânio contribuiram garantindo uma estabilidade térmica, além de adiar a desativação dos catalisadores, o que não foi observado (URASAKI, TOKUNAGA, SEKINE, MATSUKATA, & KIKUCHI, 2008).

4.4. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DOS PRECURSORES

4.4.1. Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Precursores

O grau de substituição dos metais nas perovskitas e as áreas superficiais específicas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Grau de substituição dos metais nas perovskitas do tipo $La_{1-y}Mg_yNi_{1-x}Co_x$.

Amostra	Grau de substituição (x)	Grau de substituição (y)	Sg m ² /g
LN (LaNiO ₃)	0	0	3,2
LC (LaCoO ₃)	1	0	4,2
LNC (LaNiCoO ₃)	0,5	0	3,3
LMN (LaMgNiO ₃)	0	0,5	1,9
LMC (LaMgCoO ₃)	1	0,5	0,9
LMNC (LaMgNiCoO ₃)	0,5	0,5	1,2

A amostra contendo apenas níquel ou cobalto, associado ao lantânio, apresentou área superficial específica de 3,2 e 4,2 m². g⁻¹, respectivamente. O sólido LC (contendo lantânio e cobalto) apresentou área superficial maior entre todas as amostras, bem como o tamanho de cristal; contudo o diâmetro de poro desse sólido é menor.

Na amostra que o níquel foi parcialmente substituído pelo cobalto ($x = 0,5$), a área superficial específica não sofreu alteração significativa (3,3), o que pode estar associado à estrutura da célula unitária que compõe o mesmo sistema cristalino, romboédrico (LIMA & ASSAF, 2007).

Valores mais baixos, comparados as amostras LC (contendo lantânio e cobalto), LN (contendo lantânio e níquel) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto), de área superficial específica foram observados para as amostras contendo magnésio.

A adição do magnésio, na amostra contendo níquel e lantânio (LN), diminuiu consideravelmente a área superficial específica; contudo o tamanho de cristal é menor

que a Amostra LN (contendo lantânio e níquel). O mesmo ocorreu com as amostras LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), que apresentam menores área superficiais e menores tamanhos médios de cristais. Sabe-se que a área superficial específica de um sólido aumenta com a porosidade e a diminuição do tamanho médio de cristal (RUSSO et al., 2005). O tamanho médio de cristal está intrinsecamente relacionado à largura do pico à meia altura, os quais são inversamente proporcionais, segundo a equação de Scherrer. Os dados de tamanho médio de cristais indicaram que a inserção do magnésio na rede da perovskita levou a uma ligeira diminuição no tamanho dos cristais. A segregação da perovskita, contendo o magnésio, influenciou no tamanho médio dos cristais. Estes fatos estão associados às distorções da célula unitária à medida que se adicionam cátions de carga e tamanho diferentes em substituição ao lantânio na rede da perovskita. Vale ressaltar que as amostras contendo magnésio mostrou-se larguras de picos maiores, indicando que as estruturas formadas são menos cristalinas.

O tratamento térmico em temperaturas inferiores a 800°C poderia influenciar nessa propriedade, possivelmente, aumentaria a área superficial dos precursores. Nessa temperatura, a pureza e homogeneidade do produto são obtidas mais facilmente (PEÑA & FIERRO, 2001). Todavia, um mínimo de 500 °C é necessário, pois como descrito na parte experimental, os óxidos foram testados na reforma de etanol com vapor d'água, o qual empregou-se uma temperatura relativamente alta.

Araújo e colaboradores (2005) estudaram óxidos mistos do tipo perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5$ e 1), que foram preparados por decomposição térmica de precursores de citrato amorfo, seguida da calcinação a 800 °C por 4 h. A perovskita com $x = 0$ (LN), apresentou o valor de 2,1 m²/g, enquanto $x = 0,5$ (LaNiCoO_3) e $x = 1$ (LC) apresentaram valores de área de 2,2 m²/g e 0,8 m²/g, respectivamente.

4.4.2. Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores

As áreas superficiais específicas e valores de diâmetro de poros das amostras apresentam-se na Tabela 9. Os catalisadores apresentaram valores semelhantes de área superficial específica e de diâmetro de poros. Todos os sólidos apresentaram valores iguais ou inferiores a 20 m².g⁻¹.

Tabela 9 - Valores de área superficial específica (Sg) dos catalisadores com irídio.

Amostra	Sg m ² /g
LN-RP	12
LC-RP	20
LNC-RP	14
LMN-RP	18
LMC-RP	15
LMNC-RP	8,9

As amostras contendo apenas níquel ou cobalto, associado ao lantânio, apresentaram áreas superficiais específicas entre 12 e 20 m².g⁻¹, respectivamente. Enquanto a Amostra LNC-RP (contendo lantânio, níquel e cobalto) apresentou valor intermediário entre LN-RP (contendo lantânio e níquel) e LC-RP (contendo lantânio e cobalto). A adição do magnésio, na amostra contendo apenas lantânio e cobalto, elevou a área superficial específica, enquanto houve a diminuição no diâmetro médio dos poros.

Em contrapartida, a adição do magnésio na amostra contendo apenas lantânio e cobalto teve efeito contrário, havendo uma diminuição da área superficial específica e aumento no diâmetro de poro. O menor valor de área superficial específica foi exibido pela amostra contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto (LMNC-RP) (8,9 m².g⁻¹)

Comparando-se com os valores de áreas dos precursores, os catalisadores exibiram valores superiores; porém os valores de diâmetro médio de poros foram semelhantes, em geral.

O suporte utilizado em todos os catalisadores, neste trabalho, foi o óxido de lantânio; este óxido, em relação a outros suportes, a exemplo do óxido de cério (MARTINS et al., 2017) (ANDRADE et al., 2014), apresenta baixa área superficial específica. O óxido de lantânio comercial apresenta um valor de área superficial específica de 2 m² g⁻¹ (RUCKENSTEIN & HU, 1996).

Relata-se que, a adição de magnésio em materiais como óxidos de lantânio e níquel (15%), diminuiu a área superficial específica. Foi observado que ao empregar o óxido de magnésio, (La/Mg = 10,20), como suporte, os valores de área superficial diminuíram de 20 para 8 m²g⁻¹ (SOUZA, MOURA & RANGEL, 2007). Esses resultados corroboram com os dados obtidos, no trabalho atual, a exceção do catalisador LMN-RP (contendo lantânio,

magnésio e níquel) em relação ao LN-RP (contendo lantânio e níquel), pois houve um aumento de área superficial com a dição de magnésio.

4.4.3. Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores com Irídio

As áreas superficiais específicas e valores de diâmetro de poros, dos catalisadores com irídio apresentam-se na Tabela 10. Todos os sólidos apresentaram valores semelhantes de área superficial específica e de diâmetro de poros, com ligeiras variações. Todos as amostras apresentaram valores iguais ou inferiores a $26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Os catalisadores contendo apenas níquel ou cobalto, associado ao lantânio e irídio, apresentaram áreas superficiais específicas entre 22 e $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Adição de irídio no catalisador contendo lantânio, níquel e cobalto, promoveu um amento da área superficial desse sólido, em relação ao catalisador sem irídio (LNC-RP).

Tabela 10 - Valores de área superficial específica (Sg) dos catalisadores com irídio.

Amostra	Sg m^2/g
LNI-RP	22
LCI-RP	20
LNCI-RP	24
LMNI-RP	18
LMCI-RP	26
LMNCI-RP	14

Por outro lado, o catalisador LMNI-RP (contendo lantânio, níquel e cobalto) não exibiu mudanças texturais. Diferente da Amostra LMCI-RP (contendo lantânio, magnésio e cobalto), que apresentou um aumento de área relevante, de $8,9 \text{ m}^2/\text{g}$ para $14 \text{ m}^2/\text{g}$. Contudo, esse catalisador apresentou a menor área superficial específica entre todos os sólidos.

A presença do irídio levou ao aumento na área superficial específica dos catalisadores, corroborando com estudos que relatam mudanças texturais com a adição de um metal nobre (MOURA et al., 2012).

4.4.4. Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores sem Irídio, após o teste catalítico

A área superficial específica, o diâmetro médio de poros e tamanho médio de cristal foi obtido e calculado, como apresentado na Tabela 11. A amostra LNU apresentou área superficial específica significativamente elevada, cerca de 600 a 100 vezes maior que as demais amostras; por outro lado os diâmetros médios de poros e o tamanho médio de cristais apresentam valores similares, porém a amostra LNU apresentou um tamanho médio de cristal superior. Isso pode ser justificado pela quantidade de coque depositado na superfície do catalisador. O tamanho médio de cristal é consideravelmente superior, quando se compara aos catalisadores antes do teste catalítico.

Tabela 11- Valores de área superficial específica (Sg) e o tamanho médio do cristal, T (Å) catalisadores sem irídio, após o teste catalítico.

Amostra	Sg m ² /g	T (Å)
LNU	100	333
LMNU	16	261
LCU	11	299
LMCU	8,0	131
LMNCU	7,9	261
LNCU	25	311

4.4.5. Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio dos Catalisadores com Irídio, após o Teste Catalítico

A área superficial específica, o diâmetro médio de poros e tamanho médio de cristal foi obtido e calculado, como apresentado na Tabela 12. As propriedades texturais quando comparadas antes e após a avaliação catalítica, em geral, diminuíram o tamanho médio

de cristal o que pode ser devido a uma provável sinterização, porém os valores de área superficial específica, praticamente, não mudaram, bem como o diâmetro médio de poros.

Tabela 12 - Valores de área superficial específica (Sg) e o tamanho médio do cristal, T (Å) dos catalisadores com irídio, após o teste catalítico.

Amostra	Sg m ² /g	T (Å)
LNIU	21	198
LMNIU	39	233
LCIU	17	104
LMCIU	31	174
LMNCIU	14	273
LNCIU	23	348

Para as amostras LNIU (catalisadores usados contendo lantânio, níquel e irídio), LMNIU e LCIU (catalisadores usados contendo lantânio, cobalto e irídio), o tamanho médio de cristal tornaram-se menor após a reação de reforma, enquanto esse parâmetro para as amostras LMCIU (catalisadores usados contendo lantânio, níquel e irídio), LMNCIU (catalisadores usados contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio), e LNCIU (catalisadores usados contendo lantânio, níquel, cobalto e irídio), apresentaram-se com valores maiores antes da reforma a vapor.

4.5. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

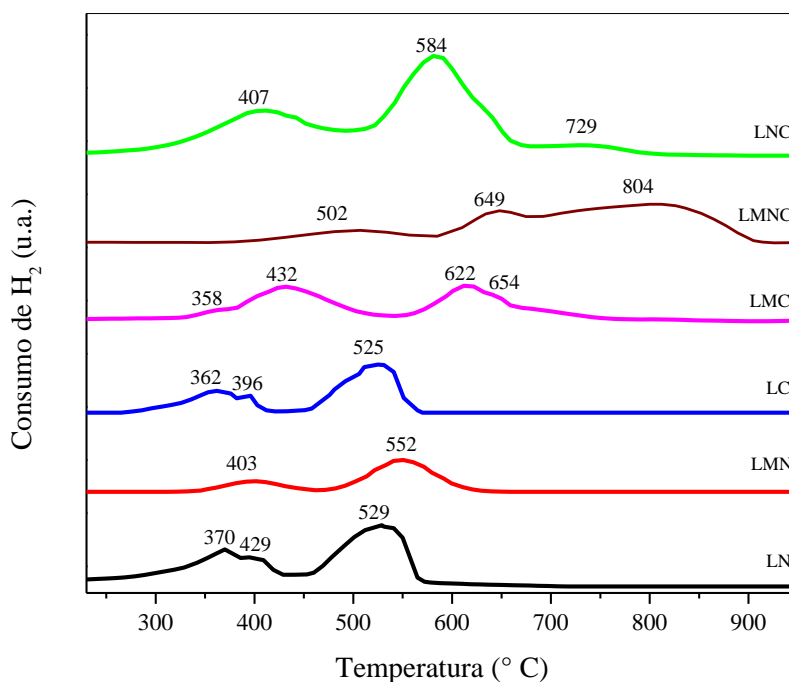
Os perfis das curvas da redução à temperatura programada (RTP-H₂) dos precursores são apresentadas na Figura 16. Os diversos picos, nas curvas, foram atribuídos a diferentes espécies de níquel e/ou cobalto, visto que o óxido de lantânio não se reduz na faixa de temperatura empregada nos experimentos.

A perovskita LaNiO₃ (Amostra LN) apresentou uma curva com dois picos de redução, em concordância com trabalho anterior (ARAÚJO et al., 2008). O primeiro deles aparece desdobrado e com máximos em 370 °C e em 429 °C, podendo ser relacionado à redução de espécies dos íons níquel (III), Ni³⁺, aos íons níquel (II), Ni²⁺, respectivamente (LIMA et al., 2010). Durante a redução a primeira etapa, a fase

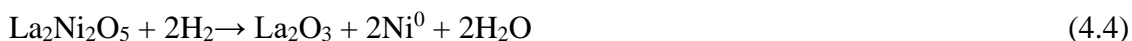
perovskita é desfeita, dando origem ao óxido misto de lantânio e níquel ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$) (Equação 4.2).



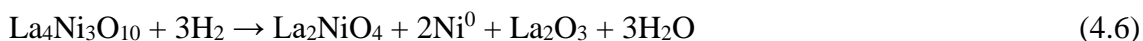
Figura 16 - Curva de redução termoprogramada dos precursores: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, níquel e magnésio); LC (contendo lantânio e cobalto); LMC (contendo lantânio, cobalto e magnésio); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).



O surgimento de um ombro, na curva de redução da perovskita LaNiO_3 (LN) ou de um desdobramento desse pico, pode está associado à redução, inicialmente, na superfície e, depois, avançando em direção ao interior do sólido, como consequência da difusão de hidrogênio na partícula na rede. O segundo pico, centrado em $529\text{ }^\circ\text{C}$, é atribuído à redução das espécies íons níquel (Ni^{2+}), presente na estrutura de óxido misto de lantânio e níquel ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$), ao níquel metálico, Ni^0 , como mostram as Equações 4.3.



Batiot-Dupeyrat et al. (2003) mostraram que a redução de perovskitas de níquel e lantânio pode formar diversos compostos intermediários, além daquele mostrado na Equação 4.2. Por exemplo, através de difração de raios X *in situ*, observaram sucessivas mudanças de fases durante a redução da perovskita de lantânio e níquel (LaNiO₃) sob atmosfera redutora. Para isso, foi empregado pulsos de hidrogênio de 12 mol injetados a cada 2 min até 900 °C (4 °Cmin⁻¹). (observar a composição da mistura redutora) As mudanças de fases observadas ocorreram através de três etapas mostradas a seguir (Equação 4.5 a 4.7).



Em trabalho desenvolvido por GALLEGO et al. (2006) foram analisados os perfis de redução das perovskitas (sem segregação de fase), preparadas pelo método de combustão, empregando-se uma mistura redutora de 5% de hidrogênio em argônio (5% em H₂/Ar); a redução foi realizada a uma temperatura de 25 °C a 900 °C. Nesse trabalho, foi observado, que em, aproximadamente, 600 °C a perovskita de LaNiO₃ é reduzida completamente à níquel metálico e óxido de lantânio.

No entanto, no trabalho atual, foi observado que o primeiro pico de redução em 370 °C é devido a formação de íons níquel (II) (ARAÚJO et al., 2008), enquanto em 429 °C pode ser atribuída à formação de fase segregada de óxido de níquel. A indicação do óxido de níquel corrobora com os resultados obtidos pela difratometria de raios X da perovskita LaNiO₃ (amostra LN) e do seu catalisador correspondente. O difratograma do catalisador (LN), correspondente à perovskita LaNiO₃, revelou a formação de três fases: óxido de níquel, óxido de lantânio e níquel metálico. Por outro lado, experimentos de redução termoprogramada acompanhada por difratometria de raios X, mostra a formação do níquel metálico entre 450 e 550 °C, enquanto a formação de óxido de lantânio pode ser percebida a partir de 600 °C (BATIOT-DUPEYRAT et al. 2003).

A adição do magnésio à Amostra LN (contendo lantânio e níquel), gerando a Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), promoveu um deslocamento da curva, para temperaturas superiores, indicando que os processos de redução do níquel

foram dificultados pela sua presença. O primeiro evento ocorreu em 403 °C, enquanto o segundo foi observado em 552 °C. Isto indica que, neste caso, o níquel interagiu mais fortemente com o suporte. Requieres e colaboradores (2005) e Parmaliana e colaboradores (1990) relataram que a estabilidade da solução sólida de Ni_{1-x}Mg_xO é alta, sendo justificada pela a estabilidade estrutural do suporte MgO, o que dificulta a sua redutibilidade.

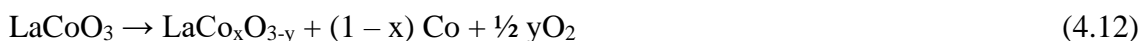
O difratometria de raios X da perovskita LaMgNiO₃ (contendo lantânio e níquel), apresentou diversas fases, além da perovskita, como: óxido de lantânio (La₂O₃), óxido de magnésio (MgO), óxido misto de lantânio e níquel (La₂NiO₄); além do óxido misto de magnésio e níquel (NiMgO₂). Por outro lado, o catalisador apresentou todas essas fases com a adição do níquel metálico.

No perfil de redução da perovskita de lantânio e cobalto (LaCoO₃), podem ser observados três eventos. O primeiro deles corresponde à picos sobrepostos, com máximos em 392 e 396 °C e deve-se à redução dos íons cobalto de um estado de oxidação maior (Co³⁺) para um menor a (Co²⁺), na superfície e no interior do sólido, respectivamente, nessa etapa é formando o óxido misto de lantânio e cobalto (La₂Co₂O₅) (Equação 4.8), (ARAÚJO et al., 2005). O segundo evento, é atribuído à redução espécies de íons cobalto de um estado de oxidação maior (Co⁺) para um menor a (Co⁰) e ocorre em 525 °C, de acordo com as Equações 4.8 e 4.9.



Outros trabalhos (ROYER, DUPREZ, & KALIAGUINE, 2005; CALLE et al., 2008) associam o pico em 362 °C à redução de espécies de cobalto presente em fase segregada, como o óxido de cobalto. Esse evento é associado a uma estrutura Brownmillerita (4.10). Outros estudos (SIS & WIRTZ, 1973) mostraram que a redução dessa perovskita produz cobalto metálico (Co⁰) e óxido de lantânio (La₂O₃), através de fases intermediárias deficientes em oxigênio, tais como LaCo_xO_{3-y} (Equação 4.11 e 4.12).





O processo de redução foi também estudado por RADOVIC et al. (2008), em que foram analisadas algumas propriedades da perovskita de lantânio e cobalto (amostra comercial obtida pela Praxair Surface Technologies), tais como estabilidade térmica e mecânica; além das fases intermediárias formadas durante sua redução. Nesse trabalho, foi empregada uma mistura de 4% H₂ / Ar, utilizando a faixa de 25-1000 ° C, com taxa de aquecimento de 10 ° C min⁻¹. A amostra foi analisada pelo difratograma de raios X *in situ*. As transições de fases e a estabilidade térmica de cada fase foram acompanhadas ao longo do experimento, observando-se a formação dos compostos La₃Co₃O₈, La₂CoO₄, La₄Co₃O₁₀, La₂O₃ e CoO. Os autores observaram que a estabilidade da perovskita está intrinsecamente associada à formação desses compostos, o que pode facilitar a decomposição dessa estrutura.

Existem muita discussão sobre os caminhos de reação da redução da perovskita de lantânio e cobalto. Alguns autores relatam a redução direta do íon Co³⁺ para o Co⁰ (SIS & WIRTZ, 1973) (HUANG, BASSIR & K., 2005). Por outro lado, outros pesquisadores concluíram, que as estruturas, derivadas dessa perovskita, que apresentam deficiência em oxigênio são reduzidas em mais de uma etapa, ocorrendo a redução completa em temperaturas entre 400 °C e 600 °C (CRESPIN & HALL, 1981; NAKAMURA, PETZOW, & GAUCKLER, 1979).

Outros autores (Pecchi et al. (2009) observaram a redução completa da perovskita de lantânio e cobalto (LaCoO₃), em uma temperatura de aproximadamente 500 °C, com formação de óxido de lantânio (La₂O₃), hidróxido de lantânio (La(OH)₃) e cobalto metálico (Co⁰). Essa informação está de acordo com os resultados de difratometria de raios X, obtidos neste trabalho, em que mostrou a formação dos mesmos componentes, nas perovskitas reduzidas.

A curva de redução da Amostra LMC (perovskita de lantânio, magnésio e cobalto), apresentou três eventos. O primeiro ocorreu em 358 °C e o segundo evento apresentou um pico centrado em 432 °C, enquanto o terceiro pico foi observado em 622 °C. Nota-se uma variação no deslocamento do segundo, de 396 para 432 °C, e um deslocamento significativo do terceiro pico, de 525°C para 622 ° C, para maiores valores de temperatura da redução, em comparação com a perovskita de cobalto não substituída. Esses resultados mostram que a adição de magnésio dificultou a redução das espécies de

cobalto, indicando que o magnésio aumentou a interação do cobalto com o suporte (MgO) ou sugere a formação da solução sólida de óxido de cobalto e óxido de magnésio.

A Amostra LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) apresentou três picos de redução: o primeiro com máximo em 502 °C, o segundo em 649 °C, o terceiro em 804 °C. Nesse sistema, nota-se que o processo de redução das espécies de níquel e cobalto foi mais difícil, o que pode estar relacionado à formação da solução sólida de óxido de níquel e magnésio (NiMgO_2) e óxido de cobalto e magnésio (CoMgO_2). O segundo, centrado em 649 °C, pode ser atribuído aos íons níquel (Ni^{2+}) com coordenação piramidal que podem estar presentes em uma camada mais externa do suporte La_2O_3 -MgO. O terceiro pico, provavelmente, corresponde à redução dos íons níquel e cobalto que possam estar situados em diferentes locais e posições da rede das primeiras camadas do suporte MgO; esse processo de redução ocorre de forma lenta, devido à baixa taxa de formação de núcleos isolados de óxidos de níquel (NiO) e de cobalto (CoO) (PARMALIANA et al., 1990) ou forte interação de intermediários que interagem fortemente com os defeitos superficiais dos óxidos de lantânio e de magnésio (GONZÁLEZ-CORTÉS, OROZCO & FONTAL, 2001). Além disso, pode ser justificado pela redução de aglomerados de óxidos de níquel (NiO) e de cobalto (CoO) situados nas camadas subsuperficiais do reticulado e aos íons níquel (Ni^{2+}) ou íons cobalto (Co^{2+}) que podem estar inseridos profundamente na rede do suporte do óxido de magnésio.

O perfil de redução da perovskita de lantânio, níquel e cobalto (LaNiCoO_3) foi semelhante àqueles das Amostras LC (contendo lantânio e cobalto) e LN (contendo lantânio e níquel). A curva apresentou um pico centrado em 407 °C, geralmente, esse pico corresponde à redução da perovskita em aproximadamente 19%, formando, por exemplo, a espécie $\text{LaNiO}_{2,7}$. Esse comportamento demonstra a mobilidade do oxigênio na rede precursora (VALDERRAMA, KIENNEMANN & GOLDWASSER, 2008).

Um segundo pico, centrado em e 584 °C, foi observado; o situa-se entre as fases correspondentes às reduções finais da série LN (contendo lantânio e níquel) e LC (contendo lantânio e cobalto), sugerindo que os processos de redução para formar a fase metálica de cobalto (Co^0) e níquel (Ni^0) ocorrem concomitantemente. O terceiro pico, centrado em 729 °C menos intenso pode estar relacionado à redução adicional de íons níquel (Ni^{2+}) e/ou cobalto (Co^{2+}) de estruturas intermediárias.

A Tabela 13 apresenta dados referentes aos valores de consumo teórico e experimental de hidrogênio e o grau de redução das amostras.

Tabela 13 - Valores do consumo teórico e experimental de hidrogênio e o grau de redução dos precursores: LN (contendo lantânio e níquel), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LC (contendo lantânio e cobalto), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNCI (contendo lantânio, níquel e cobalto).

Amostra	Consumo total experimental (mmol/g de H₂)	Consumo total teórico (mmol/g de H₂ ads)	Grau de redução (%)
LN	0,106	0,113	106
LMN	0,046	0,127	34
LC	0,109	0,106	102
LMC	0,086	0,127	67
LMNC	0,011	0,042	26
LNC	0,211	0,189	117

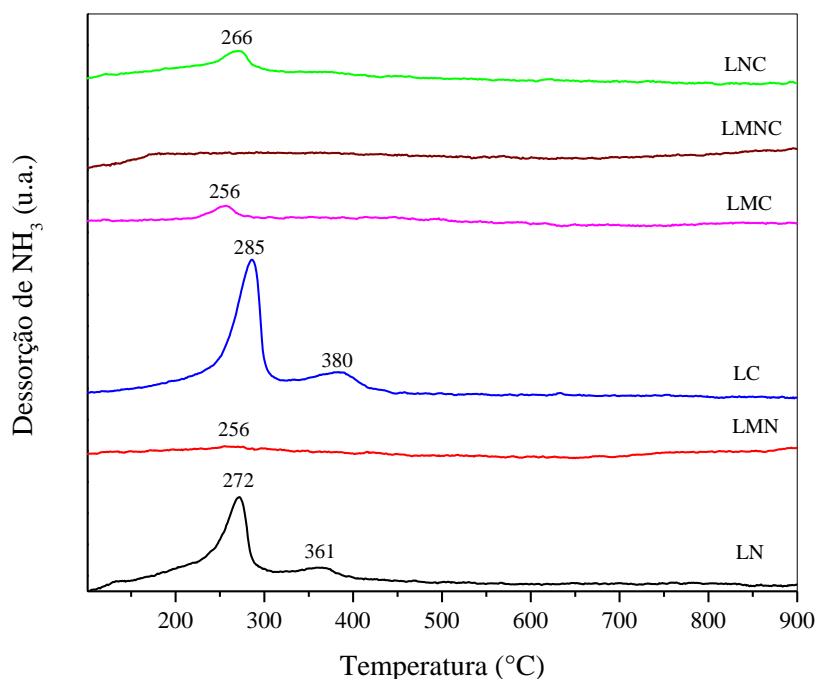
Nota-se que a amostra com maior consumo de matéria redutora e maior grau de redução (117%) foi a Amostra LNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto). O alto consumo de hidrogênio (0,210 mmol), bem como a temperatura de redução, com picos deslocados para maiores valores de temperatura, sugere uma elevada estabilidade térmica desse precursor, indicando uma forte interação entre os materiais presentes. Entretanto, a adição de magnésio nessa amostra promoveu um grau de redução menor (26%), apresentando um menor consumo de hidrogênio.

Os dados da tabela indicam que a presença de magnésio, em todas as amostras, reduziu o consumo de hidrogênio; além disso, o grau de redução diminuiu significativamente, indicando que o consumo de hidrogênio experimental é inferior ao consumo de hidrogênio teórico. Isso pode ser justificado através da forte interação metal-suporte na solução sólida de óxido de níquel e óxido de magnésio (NiO-MgO), o que sugere uma difícil redução dos íons níquel (Ni²⁺) localizado mais profundamente no volume do óxido de magnésio. Além da formação da solução sólida de cobalto com óxido de magnésio (CoO-MgO).

4.6. DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA

As curvas de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃) dos catalisadores são mostrados na Figura 17.

Figura 17 - Curva de dessorção termoprogramada dos catalisadores: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).



Na análise desses resultados, foram considerados os sítios ácidos fracos, como sendo aqueles que dessorveram amônia até 300 °C, sítios ácidos moderados, que dessorveram na faixa de 300 a 500 °C e sítios ácidos fortes, como sendo aqueles que dessorveram amônia em temperaturas superiores a 500 °C (VU et al., 2014). Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram diferentes forças ácidas, dependendo da composição; entretanto, nenhum deles apresentou sítios fortes, indicando o baixo potencial dessas amostras em produzir coque sobre o suporte.

A propriedades ácidas e básicas dos catalisadores desempenha um papel importante no processo de reforma, pois um catalisador ácido, por exemplo, favorece a reação de desidratação do etanol, que pode ocasionar a polimerização, a partir da produção do etileno, e coque (Ni et al., 2007).

Observa-se que a incorporação do suporte óxido de magnésio reduz as áreas dos picos, indicando uma diminuição na acidez dos catalisadores. As curvas mostram que a

presença do magnésio influencia na presença dos sítios ácidos moderados, fazendo com que os catalisadores apresentem apenas sítios ácidos fracos ou nenhum (amostra contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto).

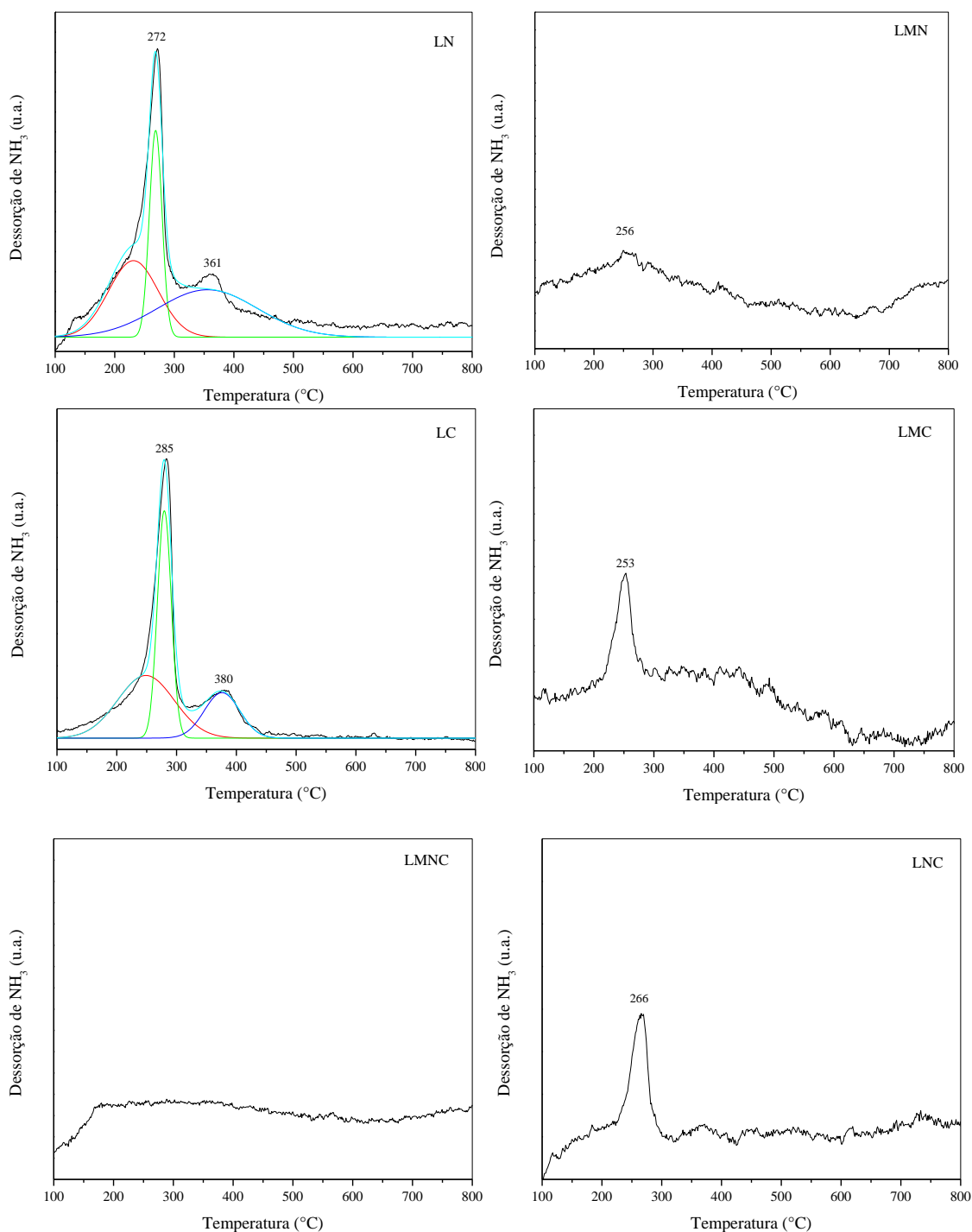
A curva do catalisador de lantânio e níquel (Amostra LN) mostrou dois picos de dessorção, indicando diferentes sítios ácidos; o primeiro deles, centrado em 271 °C, foi o mais intenso, indicando sítios ácidos fracos. Os picos na faixa de 300-500 °C apresentaram maiores áreas indicando a presença de uma maior quantidade de sítios moderados.

O perfil da curva catalisador baseado em lantânio e cobalto (LC) apresentou um máximo em 285 °C, apresentando uma maior área de consumo, o que indica maior quantidade de sítios ácidos de força fraca. Neste caso, a curva exibiu o mesmo perfil daquele do catalisador baseado em lantânio e níquel, indicando que esses metais interagem com o suporte, de modo similar.

Entretanto, o catalisador baseado em lantânio e níquel apresentou maior quantidade de sítios ácidos fracos, enquanto indicou a presença de uma maior quantidade de sítios ácidos moderados. A adição de magnésio a esse catalisador, gerando a Amostra LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto), causou um aumento no percentual de sítios ácidos fracos (apresentando 100%); entretanto, há a ausência de sítios ácidos moderados.

A decomposição das curvas de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃) estão apresentadas na Figura 18. O procedimento foi realizado para facilitar a leitura das curvas. Uma vez, que certos picos não são distinguidos. Dessa forma, a decomposição dos picos auxilia a visualizar picos individuais para cada evento. Diferenciando as temperaturas de ocorrência de dessorção de amônia e, conseqüentemente, os tipos de sítios presentes em cada amostra. A presença simultânea de lantânio, níquel, cobalto e magnésio gera um catalisador (Amostra LMNC), cujo perfil de dessorção não apresentou nenhum pico de dessorção, indicando a ausência de sítios ácidos. Dessa forma, este catalisador é o que apresenta maior potencial de não gerar coque no suporte.

Figura 18 - Curva de dessorção termoprogramada dos catalisadores: LN (contendo lantânio e níquel); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LC (contendo lantânio e cobalto); LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).



A Amostra contendo lantânio, níquel e cobalto (LNC) apresentou apenas sítios ácidos fracos identificados em 266 ° C. A acidez promove a rota de desidratação, o que leva à produção de etileno, competindo com a rota que leva a formação do hidrogênio. Uma segunda via pode levar a produção do acetaldeído.

A desidrogenação do etanol pode inibir a rota de desidratação do etanol, e então restringir a produção do etileno. Uma maior acidez aumenta a seletividade a etileno (HUANG, LIU, CHEN, CHU, & HSU, 2010). Essa diminuição na quantidade de acidez

pode ter sido provocada pela mudança nas características dos catalisadores, que é influenciada pela a adição de cátions alcalinos terrosos em óxidos de terras raras (IVANOVA, 2005).

A quantidade de acidez total e distribuições dos sítios ácidos estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores: LN (contendo lantânio e níquel), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LC (contendo lantânio e cobalto), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto).

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol/g}$ de NH_3 ads)	Sítios ácidos (%)		
		<300 ° C	300-500 ° C	>500 ° C
		Fracos	moderados	fortes
LN	496,34	45	55	-
LMN	5,83	100	-	-
LC	412,99	80,62	19,34	-
LMC	16,347	100	-	-
LMNC	-	-	-	-
LNC	40,707	100	-	-

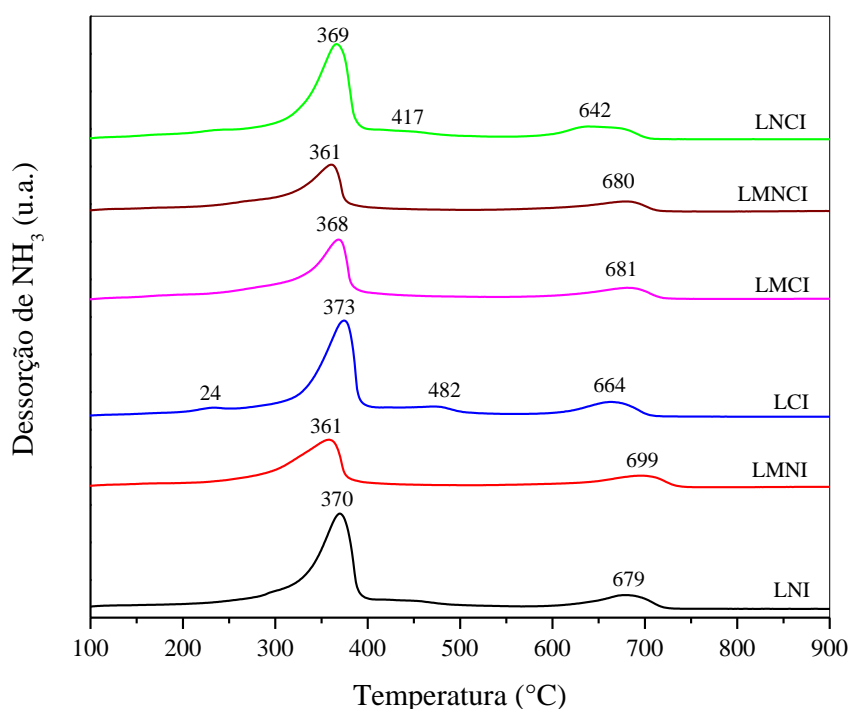
O catalisador que apresentou maior acidez foi o catalisador baseado em lantânio e níquel, enquanto o catalisador com menor acidez foi o LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto).

As curvas correspondentes aos catalisadores que contêm irídio em sua composição podem ser visualizadas na Figura 19. Nota-se que, em uma tendência geral, os picos são deslocados para temperaturas mais altas, indicando que a presença do metal nobre aumenta a força dos sítios ácidos. A adição de irídio promoveu um aumento na acidez e aparecimento de sítios ácidos fortes, provavelmente devido à presença de espécies proveniente do precursor.

Apesar dos catalisadores com o irídio apresentarem maior acidez total, comparado aos catalisadores sem o metal nobre, alguns trabalhos, como o de Zhang e colaboradores (2007) relatam uma elevada seletividade a hidrogênio ao empregar catalisadores de irídio suportado ao óxido de cério, apresentando uma melhor desempenho quando em relação

aos catalisadores de cobalto suportado em óxido de céria e níquel suportado em óxido de céria.

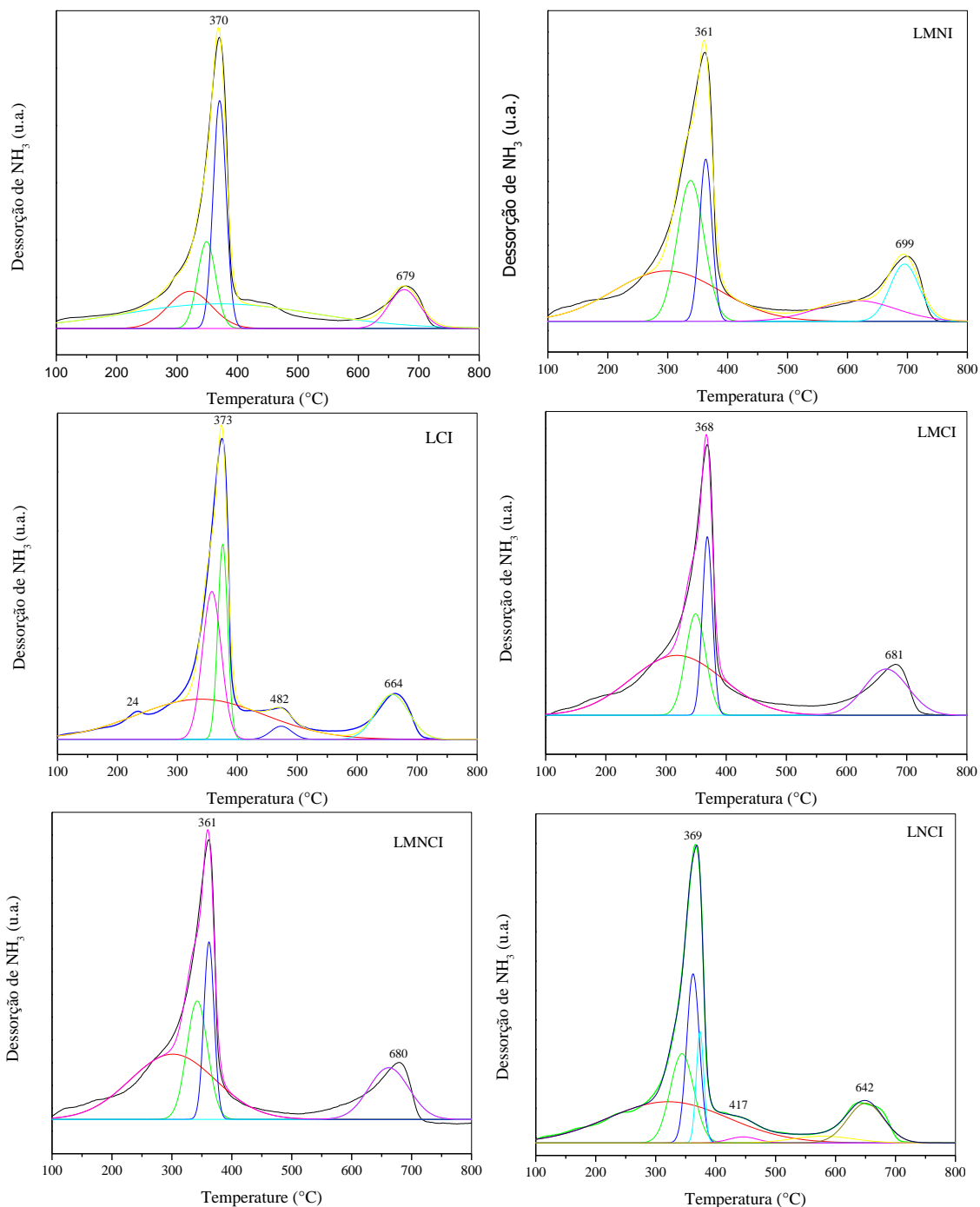
Figura 19 - Curva de dessorção termoprogramada dos catalisadores: LNI (contendo lantânio e níquel); LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel); LCI (contendo lantânio e cobalto); LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel); LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); LNCI (contendo lantânio, níquel e cobalto).



Embora os catalisadores contendo irídio apresentem maiores áreas superficiais específicas, a acidez é maior. Cai e colaboradores (2012) observaram que há uma tendência indicando que a força básica média por local de adsorção diminui regularmente à medida que a área superficial diminui, ou seja, sólidos sinterizados apresentam uma concentração muito baixa de sítios básicos fracos.

A decomposição das curvas de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃), para as amostras promovidas com o metal nobre, estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores impregnados com irídio. LNI (contendo lantânio e níquel), LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel), LCI (contendo lantânio e cobalto), LMNI (contendo lantânio, magnésio e níquel), LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNCI (contendo lantânio, níquel e cobalto).



No trabalho de Cai e colaboradores (2012) os catalisadores desenvolvidos apresentaram baixa seletividade para o acetaldeído (28%) e vestígios de acetona. Entretanto, em trabalho anterior (ZHANG et al., 2006), quando a reação de reforma a vapor, empregando-se uma temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre sobre os mesmos catalisadores fornecem excelente estabilidade e nenhuma desativação catalítica foi observada dentro de 300 horas de reação usando uma razão estequiométrica de 3:2 de água/etanol.

A Tabela 15 apresenta a acidez total da amostra, bem como os percentuais dos sítios ácidos fracos, moderados e fortes das amostras contendo o irídio.

Observa-se, que os catalisadores que exibiram menores percentuais de sítios ácidos fortes foram aqueles contendo lantânio, níquel e irídio (10%) e lantânio, cobalto e irídio (12%). A maior presença de sítios ácidos moderados foi apresentada nas amostras LNI (90%) e LCI (87%).

Tabela 15 - Valores de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores impregnados com irídio: LNI (contendo lantânio, níquel e irídio), LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio); LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio), LNCCI (contendo lantânio, níquel, cobalto e irídio).

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol/g}$ de NH_3 ads)	Sítios ácidos (%)		
		<300 ° C	300-500 ° C	>500 ° C
		Fracos	moderados	fortes
LNI	12607,4	-	90,0	10,0
LMNI	8438,8	37,2	40,0	22,8
LCI	1285,0	-	87,3	12,7
LMCI	10352,8	-	72,6	27,4
LMNCI	6383,4	-	82,6	17,4
LNCCI	15130,9	-	83,5	16,6

Apenas o catalisador contendo magnésio e níquel indicou a presença de sítios ácidos fracos (37%). A presença de sítios ácidos moderados e fortes pode promover a produção de coque por polimerização do etileno, o que bloqueia o acesso dos sítios ativos na superfície do suporte, provocando sua desativação.

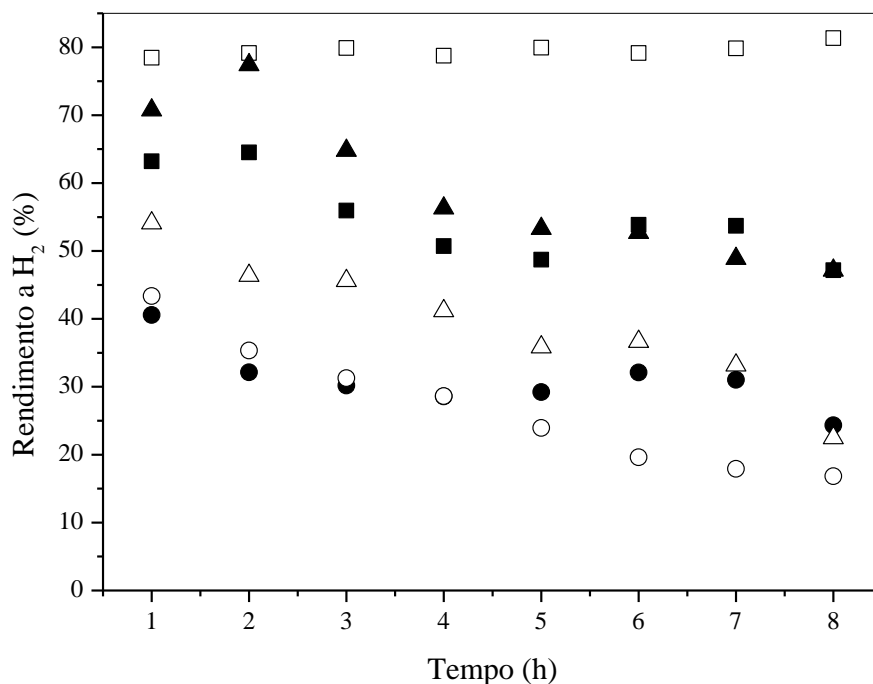
Além disso, influenciando na seletividade dos catalisadores, conseqüentemente, não favorecendo os produtos de reações de desidratação ao longo dos testes catalíticos, desidratação do etanol, mascarando os caminhos de reação na superfície dos catalisadores (GHAMPSON, et al., 2012).

4.4. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1. Avaliação dos Catalisadores sem o Irídio

Os valores de rendimento a hidrogênio, obtidos sobre os catalisadores oriundos de óxidos tipo perovskita, durante a reforma a vapor de etanol, são mostrados na Figura 21. Os valores médios de rendimento estão apresentados na Tabela 16.

Figura 21 - Rendimento a hidrogênio em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC (contendo lantânio e cobalto); ○LMC (contendo magnésio, lantânio e níquel); △ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



Todos os catalisadores apresentaram rendimento acima de 40 %, no início da reação. Nota-se que o catalisador baseado em lantânio e níquel (Amostra LN) apresentou um rendimento elevado que aumentou, ainda mais, com a adição de magnésio (gerando a Amostra LMN), levando a um aumento no rendimento de hidrogênio em, aproximadamente, 25%. Além disso, observa-se que a presença do óxido de magnésio conferiu uma estabilidade ao catalisador de níquel, levando a valores de rendimentos precisos, ao longo de toda a reação. Isto pode ser atribuído à diminuição da acidez dos catalisadores, como observado pelos experimentos de dessorção de amônia com temperatura programada.

Tabela 16 - Rendimento médio a hidrogênio dos catalisadores.

<i>Amostra</i>	<i>Rendimento médio a hidrogênio (%)</i>
<i>LN</i>	54,7
<i>LMN</i>	79,5
<i>LC</i>	31,0
<i>LMC</i>	27,1
<i>LMNC</i>	39,4
<i>LNC</i>	58,8

O efeito da adição do magnésio, no desempenho do catalisador de níquel, está em concordância com um trabalho anterior (NI, LEUNG & LEUNG, 2007) em que os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação, utilizando um suporte de óxido de níquel comercial, foi usado 21% de níquel ou cobre suportado em óxido de magnésio utilizando uma solução de acetato de níquel em tolueno.

A adição de magnésio, na amostra contendo níquel e lantânio, contribuiu para a diminuição da acidez total (Tabela 14). Conforme o experimento da adsorção de amônia termoprogramada, a amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel) não apresentou sítios ácidos moderados e/ou fortes, mas apenas sítios ácidos fracos. A presença de uma substância básica pode causar a migração dos grupos hidroxilas, favorecendo os mecanismos de produção em direção a formação do hidrogênio. Esses grupos, oriundos da dissociação da água, migram para a superfície das partículas do metal, facilitando a reação. A eficiência dessa migração depende da porosidade do suporte, da presença de grupos ácido-base e do tamanho de partículas da fase ativa (partículas menores facilitam a migração na interface metal-suporte) (NI, LEUNG & LEUNG, 2007).

Por outro lado, a amostra baseada em lantânio e cobalto (LC) levou a um rendimento a hidrogênio inferior à Amostra (LN), ao longo da reação. A adição de magnésio ao catalisador de cobalto (Amostra LMC), praticamente, não alterou o rendimento a hidrogênio, além disso, os catalisadores de cobalto (LC e LMC) apresentaram uma tendência a desativação ao longo da reação e, ao final, o catalisador com cobalto e magnésio (LMC) conduziu ao mais baixo rendimento, entre todos os catalisadores, mesmo apresentando um grau de acidez menor, com menor possibilidade de formação de coque, e apresentar uma maior capacidade de resistência à sinterização (MAZZONI et al., 2003). Entretanto, a área superficial específica exibida por esse catalisador é menor, o que pode ter influenciado no seu desempenho. Além disso, reações

desidratação do etanol ou desidrogenação do etano, podem ter ocorrido durante a reforma a vapor de etanol (BISWAS & KUNZRU, 2007).

A combinação de níquel e cobalto, resultando na Amostra LNC, levou a um aumento do rendimento em relação ao catalisador de cobalto (LC) e uma diminuição, quando comparado ao catalisador de cobalto sem ou com magnésio (LC e LMC). No início da reação, o catalisador contendo níquel e cobalto levou ao mais alto rendimento, depois da Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel), mas diminuiu após 5 h de reação. Amostra LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), no início da reação, mostrou um rendimento inferior aos catalisadores LN (contendo lantânio e níquel) e LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel) e superiores àqueles baseados em cobalto, LC (contendo lantânio e cobalto), e LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto). Esse sólido exibiu uma tendência a desativação, ao longo da reação, levando a rendimentos mais baixos, no final. Dessa maneira, a ordem decrescente de rendimento a hidrogênio é LMN>LNC>LN>LMNC>LC>LMC, sendo o catalisador de lantânio, níquel e magnésio o mais ativo, enquanto o sólido baseado em lantânio, cobalto e magnésio foi o menos ativo. Os outros catalisadores apresentaram comportamentos intermediários. Esses resultados mostram que a adição de magnésio é benéfica aos catalisadores de níquel. Por outro lado, a adição de cobalto combinado, ou não, com magnésio pode levar a valores baixos de rendimento.

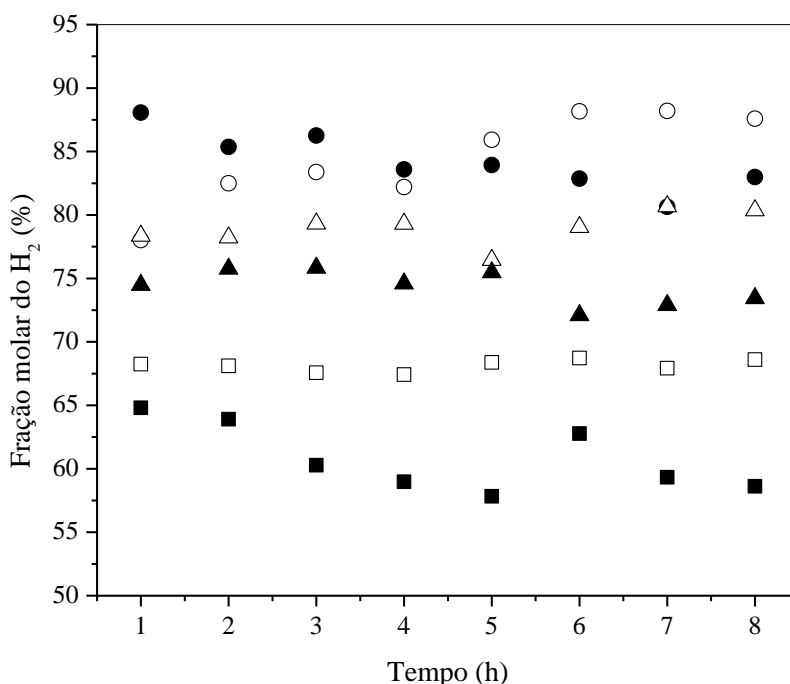
A Figura 22 mostra a fração molar do hidrogênio, apresentadas pelos catalisadores em função do tempo.

Os três catalisadores que apresentaram maiores percentuais de fração molar do hidrogênio foram aqueles contendo cobalto em sua composição, Amostras LC (contendo lantânio e cobalto), LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto). Nota-se que a fração molar do hidrogênio diminuiu com a adição de magnésio, esse efeito pode ser justificado pelo difícil grau de redução das amostras (Tabela 13), pois o mecanismo de redução pode interferir na disponibilidade de fases ativas na superfície do catalisador, o que influencia no seu desempenho.

Foi relatado que o catalisador de cobalto suportado em alumina apresentou maior seletividade para a reforma a vapor de etanol, devido a supressão da metanação e decomposição do etanol (HAGA et al., 1997). No trabalho desenvolvido por Cavallaro, Mondello e Freni (2001) foram investigados diversos catalisadores, a ordem de seletividade observada diminuiu na seguinte ordem:

Co/Al₂O₃>Co/ZrO₂>Co/MgO>Co/SiO₂. Devido às características básicas do óxido de magnésio, o cobalto suportado em óxido de magnésio foi mais resistente à formação de coque do que Co/Al₂O₃ em 700 °C.

Figura 22 - Fração molar do hidrogênio em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC (contendo lantânio e cobalto); ○LMC (contendo magnésio, lantânio e níquel); ▲ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); △ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



O catalisador baseado em níquel e óxido lantânio (LN) apresentou o valor mais baixo de fração molar média de hidrogênio, seguido do catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio (LMN), esses resultados diferem dos resultados obtidos por Frusteri e colaboradores (2004), que avaliaram o desempenho catalítico de diversas fases ativas (paládio, ródio, níquel e cobalto) suportados em MgO na reforma a vapor de etanol por 12 h a 700 °C. Nesse estudo, o catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio, Ni/MgO, apresentou maiores valores de fração molar de hidrogênio, acima de 95%, enquanto o catalisador de cobalto suportado em óxido de lantânio, Co/MgO, apresentou 91%. Entretanto, os catalisadores contendo cobalto, níquel e paládio foram afetados por uma desativação inicial, com apenas 5 h de reação. Por outro lado, no trabalho atual, não foi observado a desativação dos catalisadores, no período estudado. Essas diferenças podem ser explicadas admitindo-se o efeito do suporte (óxido de lantânio e óxido de magnésio) sobre a fase ativa, causado por diferentes interações metal-suporte.

Wang e Lu (1998), em um estudo comparativo de catalisadores de níquel visando a reforma do metano por CO₂ usando diferentes suportes, observaram que o níquel suportado em óxido de magnésio mostrou estabilidade durante a reação, o que eles atribuíram à baixa sinterização de cristalitos de níquel, limitando assim a formação de carbono.

Por outro lado, Sun e colaboradores (2005) prepararam um catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio, obtido a partir do oxalato de níquel, empregando-se os métodos de impregnação e decomposição. As amostras foram avaliadas na reforma a vapor de etanol, conduzida a 320 °C e empregada uma razão molar água/etanol de 3: 1, apresentando valores de fração molar de hidrogênio de 48,5%. Neste caso, as diferenças podem ser atribuídas aos diferentes métodos de preparação, bem como à temperatura de reação. Sun e colaboradores (2005) relataram que o valor baixo da fração molar obtido, pode ser atribuído à baixa razão molar água/etanol, pois a formação de coque pode ser minimizada pelo aumento do vapor d'água (COMAS et al., 2004).

O catalisador de lantânio e cobalto apresentou uma fração molar média do hidrogênio de 85%, sendo o valor mais elevado; dados do TPR mostraram que a redução desse catalisador ocorreu em temperaturas baixas, apresentando um alto grau de redução; além disso, exibiu o valor mais alto de área superficial específica (20 m²g⁻¹), dentre os catalisadores. Na sequência, o catalisador de lantânio, magnésio e cobalto (LMC) apresentou uma fração molar média do hidrogênio de 80%; a presença do magnésio, nesse catalisador, conduziu a um deslocamento no pico de redução (Figura 16), levando a maiores valores de temperatura, apresentando um grau de redução menor que o catalisador de cobalto não substituído (LC) e área superficial específica mais baixa que o catalisador não substituído (15 m²g⁻¹). Contudo, a Figura 22 mostra que ao longo da reação, a fração molar de hidrogênio aumenta para o catalisador LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto), enquanto o mesmo catalisador sem o magnésio exibe uma tendência a redução nos valores de fração molar do hidrogênio, sugerindo baixa formação de coque. Amostras de catalisadores de cobalto suportado em óxido de magnésio podem se mostrar mais estáveis, sugerindo baixa formação de coque, além de alcançar níveis de desempenho comparáveis aos dos catalisadores baseados em metal nobre, como, por exemplo, o ródio suportado e alumina (CAVALLARO, MONDELLO, & FRENI, 2001)

O catalisador substituído parcialmente por magnésio e cobalto (LMNC) apresentou um percentual de fração molar média do hidrogênio de 78%. A adição de magnésio foi benéfica, no caso do níquel; levando a um aumento da fração molar de hidrogênio. Esses

comportamentos distintos podem ser relacionados à natureza química do níquel e cobalto e às diferentes interações entre o níquel, cobalto e magnésio, assim como às interações com os suportes, como se pode observar pelos experimentos de TPR (Figura 16).

Em um estudo desenvolvido por Bartholomew, Weatherbee e Jarvi (1980) notaram que a adição do cobalto no catalisador de níquel suportado em alumina é significativamente mais resistente à desativação. A promoção com o cobalto em catalisadores de níquel suportado em óxido de magnésio tem um efeito benéfico ao eliminar ou reduzir significativamente a formação de coque (CHOUDHARY & MAMMAN, 1998).

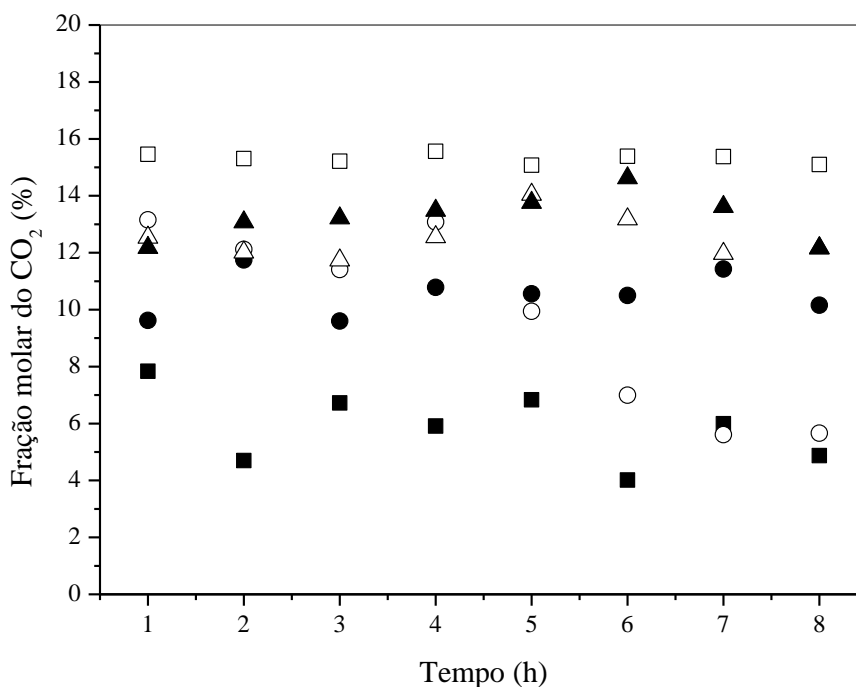
A presença simultânea de níquel e cobalto levou ao catalisador (LNC) a uma fração molar média de hidrogênio intermediária entre aqueles de níquel e cobalto (75%).

A relação níquel/cobalto pode exibir uma melhora nas propriedades texturais, o que aumentava a dispersão das partículas de metal, podendo resultar em menor tamanho de partículas metálicas, aumentando assim a atividade catalítica e a resistência à deposição de carbono, devido ao efeito sinérgico entre esses metais (XU et al., 2009).

Os diversos valores de fração molar do hidrogênio (ou seletividade) observados na literatura, pode ser atribuído ao mecanismo de reação, ao método de preparação e aos parâmetros estabelecidos para reação de reforma a vapor de etanol. Por exemplo, adição do óxido de lantânio garante uma maior estabilidade, durante a reforma do etanol, produz espécies de oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), que reagem com o carbono depositado na superfície do catalisador. A produção de coque pode ser oriundo da reação de boudouard, da decomposição do metano ou, ainda, formado a partir da polimerização do etileno (NI, LEUNG & LEUNG, 2007).

A fração molar do dióxido de carbono em função do tempo está apresentado na Figura 23. O catalisador baseado em lantânio e níquel (LN) não exibiu um bom desempenho, em relação aos demais catalisadores. Porém, a fração molar do dióxido de carbono aumentou com a adição de magnésio e contribuiu para uma maior estabilidade; além de apresentar o melhor desempenho, Amostra LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel).

Figura 23- Fração molar do CO₂ Razão H₂/CO em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), △ LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



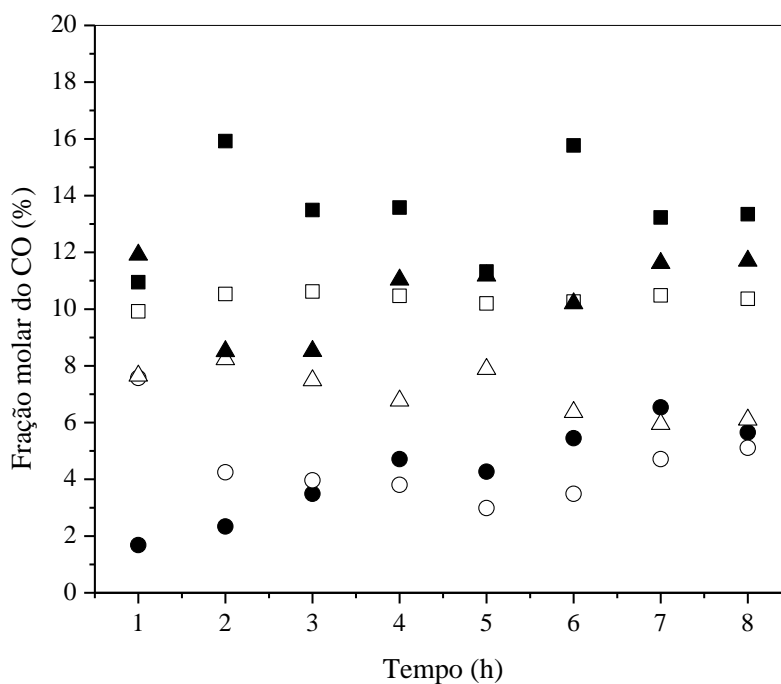
Os demais catalisadores apresentaram valores abaixo de 15%, havendo variações na concentração do dióxido de carbono. O catalisador de LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto) exibiu um valor de fração molar de 13,5%, apresentando o segundo melhor desempenho. O catalisador contendo cobalto e lantânio (LC) apresentou maiores valores de fração molar do hidrogênio; no entanto, o mesmo não foi observado para a fração molar do dióxido de carbono.

A Figura 22 mostra a fração molar média do monóxido de carbono. O catalisador baseado em níquel (LN) foi o mais seletivo, ao final da reação, seguido do catalisador de níquel e cobalto (LNC). A adição de magnésio a esses catalisadores levou a uma diminuição da fração molar, isto resultou na ordem LN > LNC > LMN > LMNC > LMC > LC.

A adição de magnésio na amostra LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto) aumentou a fração molar média do monóxido de carbono, do hidrogênio, do monóxido de carbono e do etileno; enquanto a fração molar média do dióxido de carbono diminuiu e permaneceu constante em relação ao metano. Esses resultados indicam que o magnésio favorece a reação reversa de deslocamento, não afeta reforma do metano e favorece a

desidratação do etanol. Quando comparado ao catalisador baseado em lantânio e níquel (LN), a amostra de cobalto (LC) apresentou um aumento da fração molar do hidrogênio, do dióxido de carbono e do etileno, porém diminuiu a fração molar do metano. Isto indica que o cobalto é ativo na desidratação do etano e na reação de deslocamento e pouco ativo da reforma do metano. Nota-se, ainda, o catalisador baseado em níquel apresenta os valores da fração molar, durante a reação, mais estável; todavia, para os demais catalisadores houve uma variação considerável.

Figura 24 - Fração molar do monóxido de carbono em função do tempo, durante a reforma a vapor do etanol: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC, (contendo lantânio e cobalto); ○LMC (contendo magnésio, lantânio e níquel); △ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



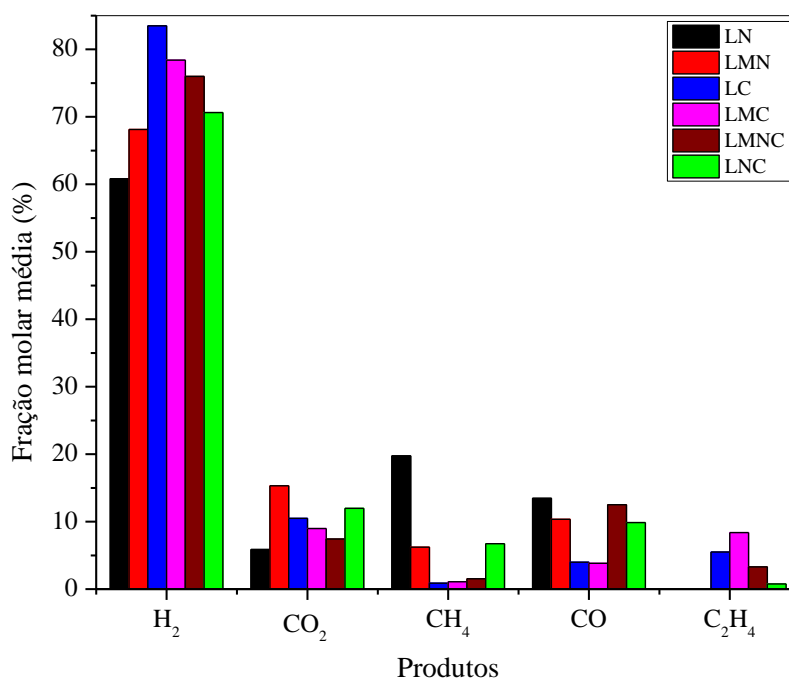
A reação de reforma a vapor de etanol incompleta pode acarretar em valores altos de CO, que pode ser derivado da decomposição do etanol a CH_4 , CO e H_2 ; além da não ocorrência da reação de deslocamento gás-água.

A Figura 25 ilustra a fração molar média dos produtos formados durante a reforma a vapor de etanol. Pode-se observar que os catalisadores formaram hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano e etileno, sendo o hidrogênio o principal produto.

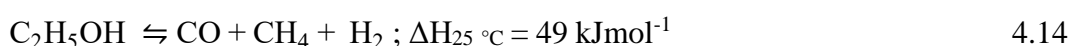
A formação desses produtos pode ser explicada, considerando as reações paralelas e consecutivas que ocorrem, durante a reforma do metanol. Inicialmente, o etanol sofre

desidrogenação, formando acetaldeído (Equação 4.13), que pode ser decomposto à metano e ao monóxido de carbono que, por sua vez, podem reagir com o vapor d'água para produzir hidrogênio e dióxido de carbono, através da reforma do metano e da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, respectivamente.

Figura 25 – Fração molar média dos produtos em função do tempo: LN (contendo lantânio e níquel), LMN (contendo magnésio, lantânio níquel), LC, (contendo lantânio e cobalto), LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).

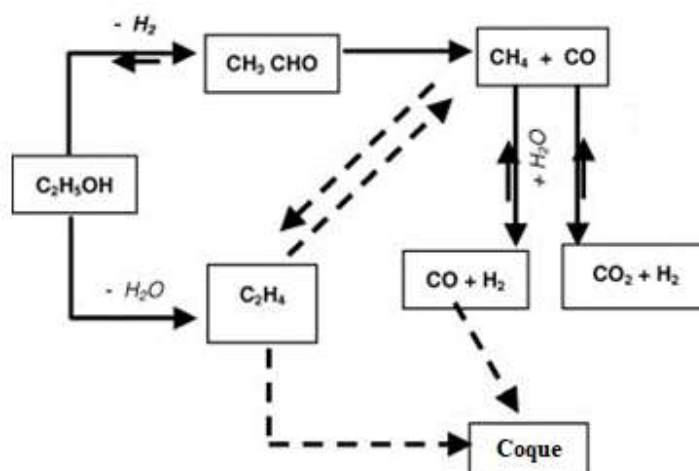


Todavia, o monóxido de carbono, assim como o metano, é proveniente da ruptura da ligação C-C do acetaldeído (4.14), proveniente do etanol. Por outro lado, o etanol pode ser desidratado para formar etileno (Equação 4.15) (CAVALLARO et al., 2003). Contudo, temperaturas elevadas favorecem a diminuição de concentração de monóxido de carbono, contribuindo para a reforma a vapor do etanol ao invés da decomposição.



A Figura 26 apresenta um esquema do mecanismo de reação que pode ocorrer durante a reforma a vapor de etanol sobre catalisador de níquel e lantânio. Observa-se, que inicialmente, forma-se o acetaldeído, que é decomposto e, em seguida, ocorre a reforma a vapor do metano ou a reação de deslocamento gás-água. Durante a reforma do metano há formação do monóxido de carbono, que favorece a formação de coque, reação de Bourdouard (CAVALLARO et al. 2003).

Figura 26- Esquema do mecanismo de reação de reforma a vapor de etanol



Fonte: CAVALLARO et al. (2003)

Todos os catalisadores contendo cobalto apresentaram formação de etileno, enquanto o catalisador isento de magnésio e níquel (LC) foi o único que levou à produção de etano, como apresentado na Tabela 17. Isto indica que o cobalto exibe capacidade desidratante, podendo gerar etileno a partir do etanol.

Tabela 17 - Quantidade de etileno e etano produzidos durante a reação.

Catalisadores	Etileno (mol)	Etano (mol)
LC	0,031492	0,002173
LMC	0,039317	-
LMNC	0,026286	-
LNC	0,012499	-

Fatsikostas e Verykios (2004) estudaram a reforma a vapor de etanol variando-se a temperatura entre 25 e 750 °C sobre o catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio, os principais produtos observados foram: dióxido de carbono, hidrogênio, metano e acetaldeído. Porém, traços de etileno foram detectados.

Nota-se que o catalisador baseado em níquel (LN) apresentou elevada fração molar do metano, do dióxido e monóxido de carbono, que está de acordo com trabalhos anteriores que mostraram que o níquel é um catalisador eficiente na ruptura da ligação C-C. Além disso, a fração molar do hidrogênio pode ser atribuída à capacidade desidrogenante do níquel (BUSCA et al., 2010). Por outro lado, esse metal não produziu etileno, devido à sua baixa atividade de desidratação. Adicionando-se magnésio a esse catalisador, a fração molar do hidrogênio e do dióxido de carbono aumentaram, devido à ocorrência da reação de deslocamento gás-água, enquanto a produção de metano e de monóxido de carbono diminuiu, devido à ocorrência das reações de reforma a vapor, além da reação de deslocamento gás-água. Neste caso, também não houve produção de etileno. Esses resultados mostraram que a adição de magnésio favoreceu as reações de desidrogenação, reforma a vapor e de deslocamento e não alterou a reação de desidratação (MOURA, SOUZA & RANGEL, 2007).

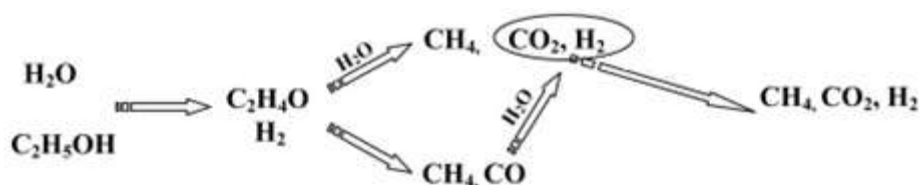
A adição de cobalto ao catalisador de níquel, gerando a Amostra LNC, aumentou a produção de hidrogênio e diminuiu a formação dos outros subprodutos, exceto a produção de dióxido de carbono, em relação ao catalisador de níquel (LN), o que pode ser relacionado à atividade de níquel e cobalto na reação de deslocamento. A presença simultânea desses metais também leva à produção de etileno, indicando a atividade do cobalto na desidratação do etanol.

Lin e colaboradores (2013), estudou o efeito da temperatura na reação de reforma a vapor de etanol sobre catalisador oriundo de perovskita de LaNiO_3 ; o catalisador foi ativado *in situ* por redução com hidrogênio a 400 °C por 2 h e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 13:1$. A reação foi estudada entre 225 °C e 400 °C e foi observado que, a seletividade a H_2 aumentou de 73,5%, a 225 °C para 75,5% a 400 °C quando aumentou a temperatura; entretanto, a seletividade a CH_4 diminuiu de 11,6% para 9,1%. Isso é justificado pela ruptura da ligação C – H para produzir hidrogênio (FATSIKOSTAS & VERYKIOS, 2004). Por outro lado, a produção de CO aumentou progressivamente de 0,5% para 1,4%, enquanto a seletividade a CO_2 diminuiu de 14,2% para 13,8%. O autor atribuiu à reação de deslocamento gás-água que ocorre de forma inversa em temperaturas mais altas.

Fatsikostas e Verykios (2004) analisando adsorção/dessorção de etanol sugere que acima de 500 °C, a principal espécie adsorvente é o CO₂; a produção do metano e CO são iniciadas a cerca de 200 °C, apontando para a decomposição do acetaldeído, ou seja, ocorrendo a desidrogenação do etanol. A presença de monóxido de carbono e dióxido de carbono é notada a partir de 300 °C, atingindo o máximo em 450 °C, porém foi observado a progressão na produção de hidrogênio.

A Figura 27 está esquematizado o caminho da reação para a reforma do acetaldeído, a partir da reforma a vapor do etanol sobre catalisadores bimetálicos de platina e níquel suportados em óxido de cério (Pt-Ni/CeO₂).

Figura 27 - Caminhos de reação para reforma do acetaldeído, a partir da reforma a vapor de etanol.



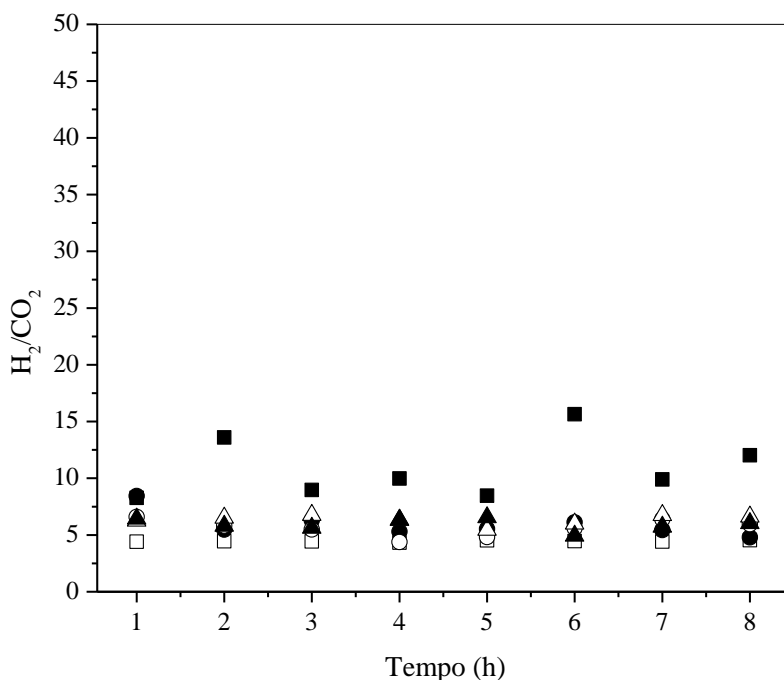
Fonte: PALMA et al. (2013).

A Figura 28 apresenta os valores da razão hidrogênio/dióxido de carbono. Produções maiores de hidrogênio e dióxido de carbono, em relação aos demais produtos, indicam uma aproximação da equação global da reforma a vapor de etanol (Eq. 2.3), já que a estequiometria é de 6 mols de H₂ produzidos para 2 mols de CO₂ (3:1).

Teoricamente, os valores obtidos se aproximam dos valores calculados. Nesse caso, a reação de reforma sobre o catalisador LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel) exibiu uma estequiometria de 4 mol para o hidrogênio e de 1 mol para o dióxido de carbono. Razões de hidrogênio/dióxido de carbono superior a 3 sugerem reações paralelas, enquanto valores próximos de 3, indicam o favorecimento da reação de reforma a vapor de etanol. Os demais catalisadores apresentam razões muito superiores ao estequiométrico (CORTRIGHT, DAVDA & DUMESIC, 2010).

A amostras que apresentou a maior razão hidrogênio/dióxido de carbono foi a Amostra LN (contendo lantânio e níquel). As demais amostras apresentam valores próximos.

Figura 28 - Razão H_2/CO_2 em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel); □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel); ● LC, (contendo lantânio e cobalto); ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel); △ LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto); ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



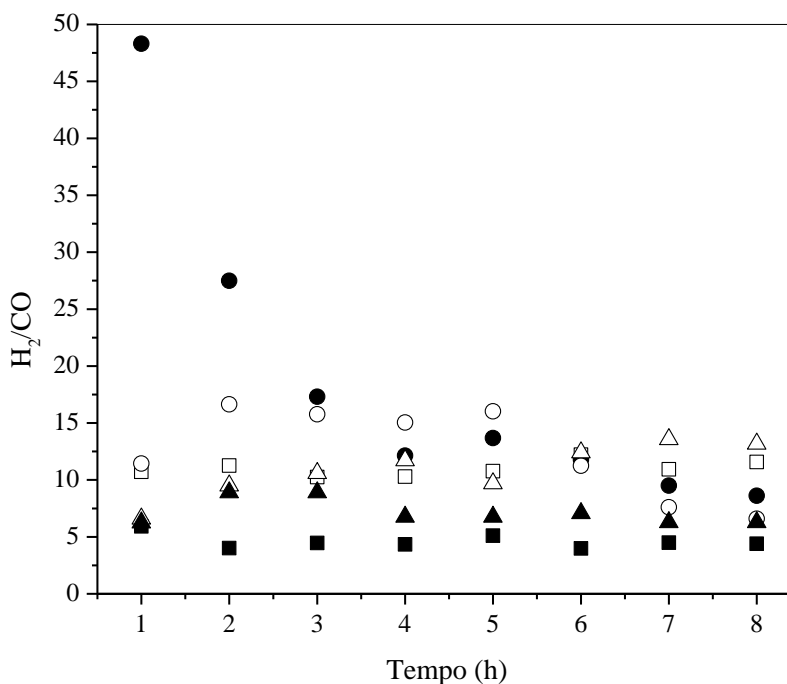
A Figura 29 mostra a razão hidrogênio/monóxido de carbono (H_2/CO). Observa-se que o catalisador que exibiu a razão mais elevada foi o sólido baseado em cobalto (LC). Os demais catalisadores levaram a valores próximos dessa razão.

As variações nas distribuições dos produtos ao longo da reforma a vapor de etanol podem indicar que diferentes reações estão ocorrendo, sendo necessária um estudo mais detalhado que envolve variação de temperatura e formação dos produtos.

A razão hidrogênio/ monóxido de carbono reduzida sugere o aumento de monóxido de carbono durante a reação, ou seja, o favorecimento da decomposição do etanol sobre o catalisador LC é considerada, assim como a formação de coque. Produtos como monóxido de carbono e metano tendem a diminuir o rendimento a hidrogênio, se, por exemplo, a cada 3 mols de hidrogênio por mol de etanol deveriam ser produzidos, no entanto essa razão é reduzida. Isso pode ocasionar uma relação estequiométrica de 2 mols de hidrogênio por mol de monóxido de carbono. Além disso, o monóxido de carbono é

proveniente da decomposição do acetaldeído (BIROT, EPRON, DESCORME, & DUPREZ, 2008).

Figura 29 - Razão H_2/CO em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), △ LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), ▲ LNC (contendo lantânio e níquel).



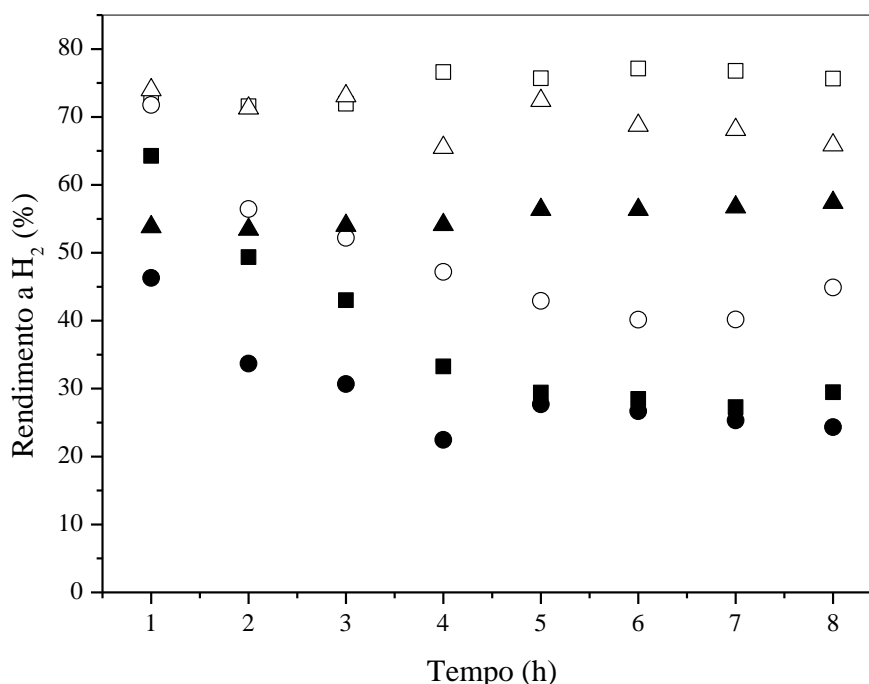
4.4.2. Avaliação Catalítica dos Catalisadores com o Irídio

A Figura 30 apresenta o efeito da adição do metal nobre, no desempenho dos catalisadores, em relação ao rendimento ao hidrogênio. O efeito da adição do metal nobre nos catalisadores LMC (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LMNC (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) teve um efeito significativo, melhorando, consideravelmente, o rendimento a hidrogênio, em relação aos catalisadores não promovidos com o metal nobre.

A adição do irídio promoveu um efeito positivo em relação a maiores valores de rendimento, em geral; além disso, nota-se uma contribuição na estabilidade e do aumento, gradativo, no rendimento ao longo da reação sobre os catalisadores LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio) e LNCI (contendo lantânio, níquel, cobalto e irídio).

A desativação das fases ativas, provavelmente, foi adiada, uma vez que a própria produção de etileno (não observada) aumenta a possibilidade de formação de coque e, conseqüentemente, a desativação.

Figura 30 - Rendimento a hidrogênio em função do tempo: ■ LNI (contendo lantânio, níquel e irídio), □LMNI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio), ● LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio), ○LMCI, (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio), △ LMNCI, (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio), ▲ LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio).



Os valores médios de rendimento encontram-se na Tabela 18. Através da tabela, observa-se que o efeito da adição do irídio nos catalisadores LN (contendo lantânio, magnésio e cobalto), LMN (contendo lantânio, magnésio e níquel) e LNC (contendo lantânio, níquel e cobalto) foi negativo. Enquanto o valor do rendimento médio a hidrogênio para o catalisador LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio) mostrou-se constante.

Tabela 18 - Rendimento médio a hidrogênio dos catalisadores.

Amostra	Rendimento médio a hidrogênio (%)
LNI	38,0
LMNI	74,7

LCI	29,6
LMCI	49,5
LMNCI	69,8
LNCI	22,1

Segundo Liberatori e colaboradores (2007), a desativação do catalisador de níquel pode ocorrer, também, pela oxidação devido à reação em temperaturas relativamente baixas; dessa forma, na presença de água, originar o óxido de níquel, que é inativo na reação de reforma a vapor de etanol. Logo, a adição de pequenas quantidades de metal nobre contribui para evitar a oxidação dos sítios ativos, inibindo sua desativação e melhorando a estabilidade dos catalisadores ao longo da reação. Este desempenho é observado para todos os catalisadores promovidos, independentemente da natureza do metal nobre.

Siang e colaboradores (2010) estudaram o efeito do irídio em diferentes tipos de suporte de óxido de cério, o rendimento a hidrogênio obtido foi um máximo de 5%. Eles observaram a formação do acetaldeído, que tende a diminuir o rendimento a hidrogênio.

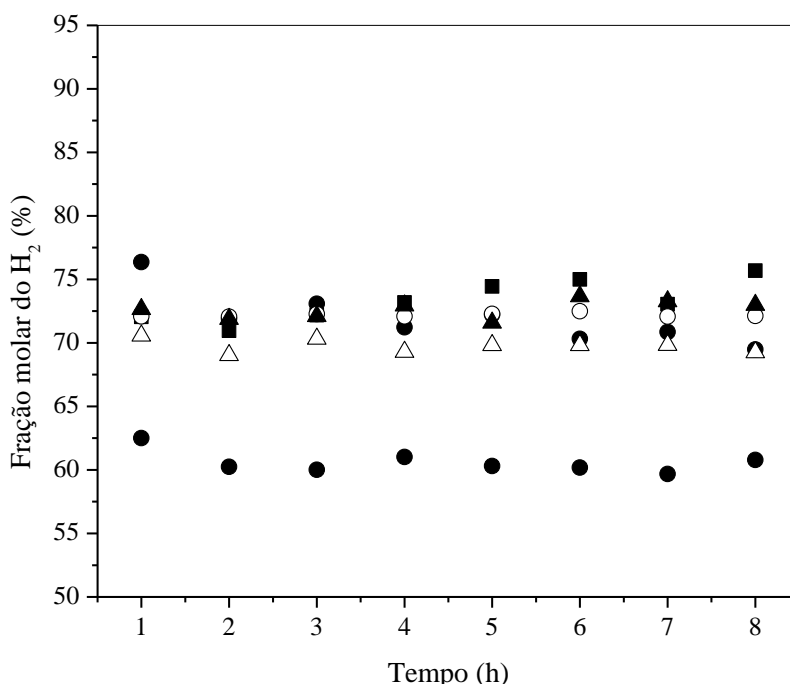
Toyir e colaboradores (2010) compararam dados de atividade catalítica dos catalisadores gadolínio suportado em óxido de cério promovidos, ou não, com o irídio. Os dados de atividade catalítica demonstraram que a adição do irídio tem um efeito benéfico impressionante sobre a atividade catalítica, aumentando a taxa de formação de hidrogênio em mais de duas ordens de magnitude em comparação ao catalisador baseado em gadolínio e óxido de cério.

A Figura 31 apresenta o efeito da adição do metal nobre no desempenho dos catalisadores, em relação aos valores da fração molar do hidrogênio. A adição de irídio contribuiu para um aumento dos valores da fração molar do hidrogênio apenas para o catalisador baseado em lantânio e níquel. Por outro lado, não foi observado efeito para o catalisador LNCI (contendo lantânio, níquel, cobalto e irídio), que apresentou valores semelhantes em relação àquele sem adição do metal nobre. Por outro lado, os catalisadores LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), LCI contendo lantânio, cobalto e irídio), LMCI (contendo lantânio, magnésio, cobalto e irídio) desencadeou um desempenho negativo, havendo uma diminuição nos valores da fração molar do hidrogênio.

Por outro lado, Zhan e colaboradores (2008) estudaram o efeito do irídio no suporte de óxido de cério a partir do método de impregnação, em que observaram que o fluxo de

saída dos gases consistia em 8% de metano , 25% de dióxido de carbono, 67% de hidrogênio e 0,4% de monóxido de carbono, essa mistura foi obtida 350 °C, na reação de reforma vapor de etanol.

Figura 31- fração molar do hidrogênio em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), ▲LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), △ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).

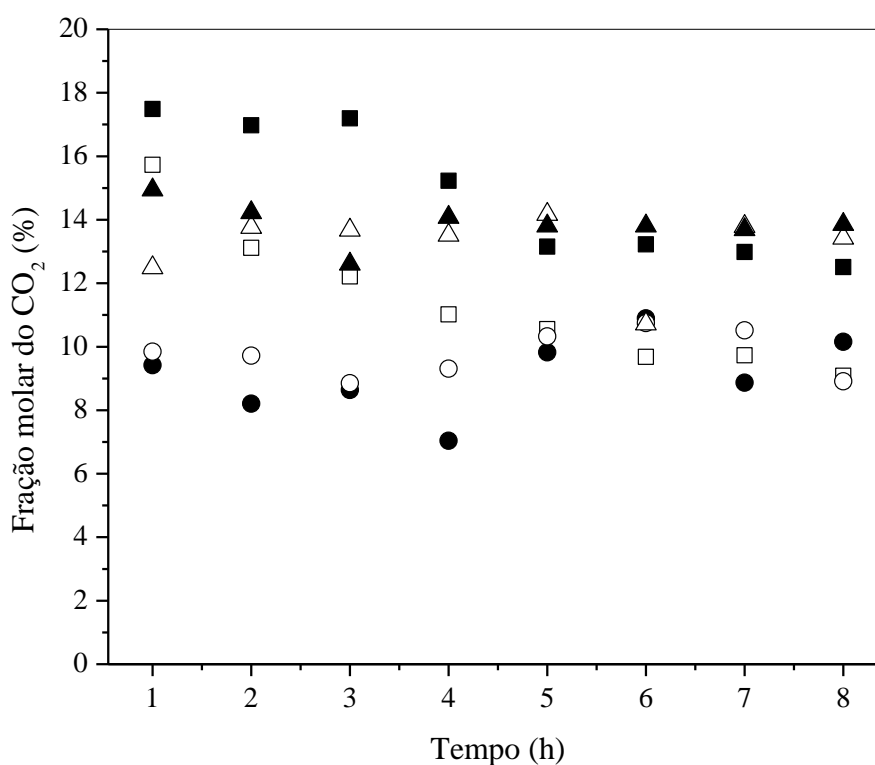


A Figura 32 apresenta os valores da fração molar média do dióxido de carbono, a fim de identificar e elucidar quais catalisadores favorecem a reação de reforma a vapor de etanol. Os valores de fração molar do dióxido de carbono aumentaram consideravelmente, com a adição de irídio para o catalisador de níquel e lantânio, um efeito menor foi notado no catalisador baseado em níquel, cobalto lantânio e magnésio. No entanto, valores da fração média do dióxido de carbono foram menores para LMI (contendo lantânio, magnésio e cobalto) e LCI (contendo lantânio, magnésio e cobalto), porém nenhum efeito foi observado no catalisador LNLI. Nas primeiras horas de reação há uma produção maior de CO₂, diminuindo e tornando-se constante à medida que transcorre a reação. Esse comportamento é observado, em geral, para todos os catalisadores.

A promoção dos catalisadores com o metal nobre foi benéfica para o catalisador LN (contendo lantânio e níquel), sugerindo maior seletividade para formação do dióxido de carbono frente a outros componentes.

A adição do irídio promoveu uma diminuição considerável da fração molar do monóxido de carbono, CO (Figura 33), ao longo da reação para o catalisador baseado em níquel e lantânio; além disso, exibiu menores valores da fração molar do monóxido de carbono, dentre todos os catalisadores promovidos com metal nobre.

Figura 32- Fração molar do dióxido de carbono em função do tempo: ■ LNI (contendo lantânio, níquel e irídio); □ LMNI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); ● LCI, (contendo lantânio, cobalto e irídio); ○ LMCI, (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); △ LMNCI, (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio); ▲ LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio).

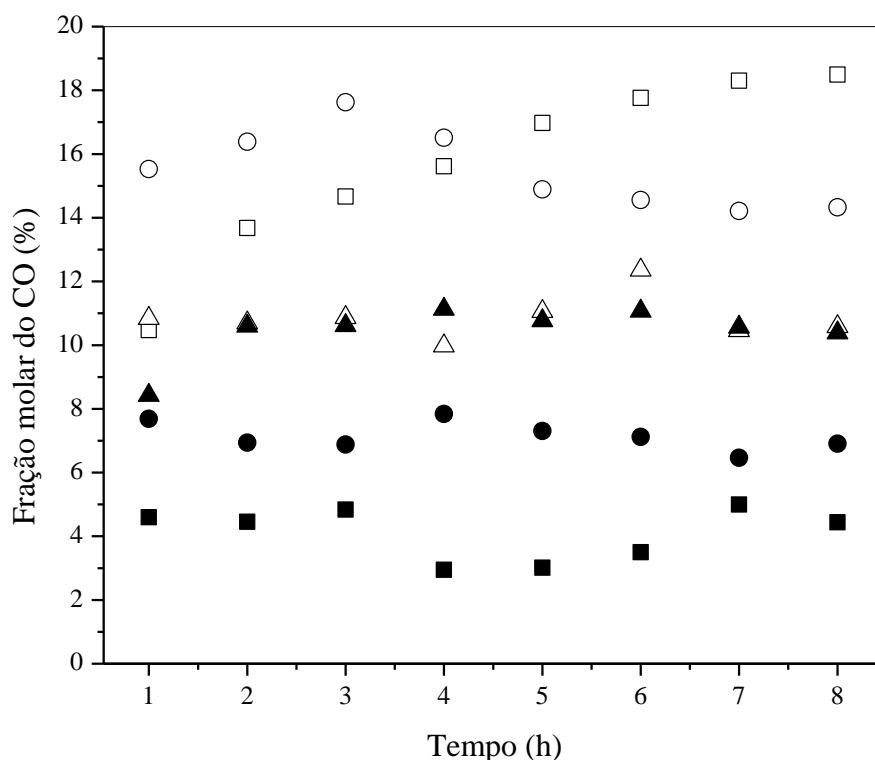


Os valores apresentados, para a fração molar do monóxido de carbono, indicam uma tendência a não formação de coque, garantindo uma maior estabilidade ao catalisador e inibindo, dessa forma, a sua desativação. O aumento no valor de área superficial específica, após o teste catalítico, do catalisador LN (contendo lantânio e níquel) aumentou significativamente ($100 \text{ m}^2 \text{ g}$), sugerindo uma grande quantidade de coque depositada. Com a adição do irídio houve uma diminuição da área superficial específica

(21 m² g); sugerindo uma maior estabilidade do catalisador LN (contendo lantânio e níquel), evitando a formação de coque.

Por outro lado, o inverso ocorreu com o catalisador LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), que exibiu altos valores de fração molar do monóxido de carbono, esse percentual aumentou gradativamente ao longo da reação. Esse resultado pode ser justificado através do valor da acidez total, que aumentou com a adição do metal nobre (Tabela 14 e 15), uma vez que os catalisadores que apresentam superfície ácidas favorecem a formação de coque; além disso, houve um aumento do valor da área superficial específica, após o teste catalítico.

Figura 33 - fração molar do CO, em função do tempo: ■ LNI (contendo lantânio e níquel e irídio); □ LMNI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); ● LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio); ○ LMCI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio); △ LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio); ▲ LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio).

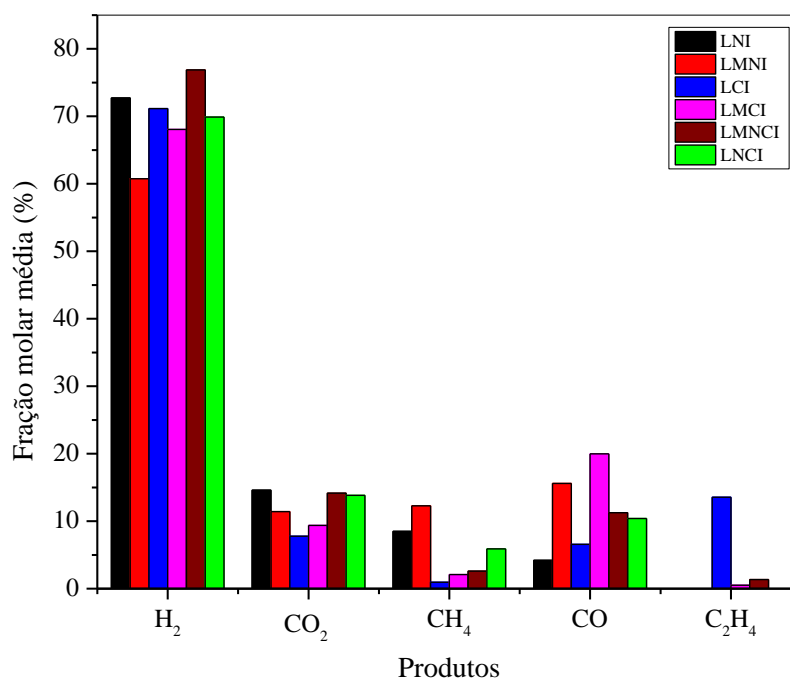


A fração molar média dos catalisadores promovidos com o irídio está apresentada na Figura 33. O catalisador LNI (contendo lantânio e níquel) apresentou um aumento no valor da fração molar média do hidrogênio e dióxido de carbono em relação ao catalisador não promovido. Entretanto, houve uma redução na formação de metano e monóxido de

carbono (em relação aos demais produtos) sugerindo uma maior seletividade. Todavia, a acidez total desse catalisador aumentou com adição do metal nobre.

Por outro lado, a influência do metal nobre não foi benéfica para o catalisador LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio), influenciando negativamente. Esse catalisador apresentou um menor valor da fração molar média do hidrogênio, do dióxido de carbono e exibiu um aumento do metano e monóxido de carbono. Esse comportamento pode ser justificado pelo aumento da acidez total (Tabela 14 e 15).

Figura 32- Fração molar média dos produtos: LNI (contendo lantânio, níquel e irídio), LMNI (contendo magnésio, lantânio e níquel e irídio), LCI (contendo lantânio, cobalto e irídio), LMCI (contendo magnésio, lantânio, níquel e irídio), LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel, cobalto e irídio), LNCI (contendo lantânio, cobalto, níquel e irídio).



A adição do irídio no catalisador baseado em contendo lantânio e cobalto, influenciou negativamente nos valores da fração molar do hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono; em contrapartida, houve um aumento considerável no valor de fração molar média do etileno; o percentual da fração molar média do metano foi constante.

O catalisador LMCI (contendo lantânio, magnésio, cobalto e irídio) exibiu menores valores de fração molar média do hidrogênio e do dióxido de carbono, enquanto os valores da fração molar média do monóxido de carbono aumentaram significativamente; por outro lado, a presença do metal nobre mostrou um efeito positivo na redução da formação

do etileno. O catalisador LMNCI exibiu um melhor desempenho, comparando-se com o catalisador não promovido, em relação aos valores de fração molar do dióxido de carbono, que foi maior, e do etileno, que foi menor. Por outro lado, o catalisador LNCI exibiu valores da fração molar média dos produtos, praticamente constante; porém, não foi observada a formação do etileno (contendo lantânio, magnésio, cobalto e irídio).

O catalisador LNI exibiu uma melhora em relação a fração molar do monóxido de carbono e metano, havendo uma redução de produção desses componentes no decorrer da reação. A formação do etileno foi observada para os catalisadores contendo cobalto, exceto para LNCI, diferente do ocorrido para os mesmos catalisadores, porém sem o irídio. O metal nobre favoreceu a diminuição desse composto, exceto o LCI.

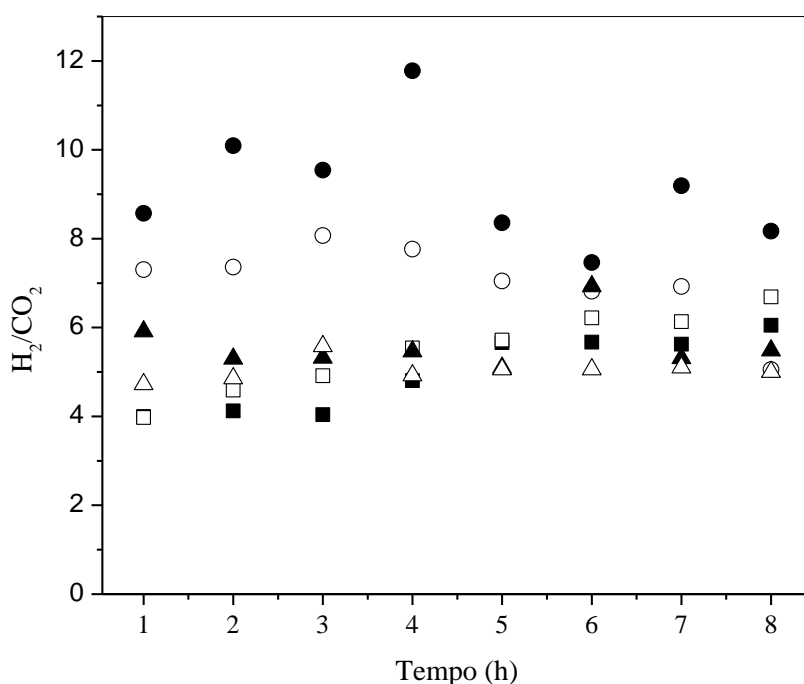
Catalisadores baseados em níquel apresenta forte capacidade de quebrar a ligação entre carbonos, sendo a principal via de reação a decomposição de etanol em metano e CO. Zhang e colaboradores (2007) estudaram o efeito do irídio, cobalto e níquel sobre a céria e verificaram que em temperaturas relativamente baixa, <350 °C, os catalisadores de níquel ou cobalto sobre a céria formam produtos como acetona e acetaldeído, porém entre 350°C e 400°C esses produtos não foram favorecidos, sendo formados apenas H₂, CO₂, CH₄ e CO se tornaram os únicos produtos; todavia a proporção de etanol/água empregada foi de 3:18 (volume). A seletividade do catalisador Ir/CeO₂ alcançou 66% em 350 °C e apresentou cerca de 10% de CH₄. O metano é um produto indesejável por apresentar hidrogênio em sua composição, diminuindo o rendimento a hidrogênio durante a reforma; entretanto, pode o aumento de temperatura poderá contribuir para uma menor concentração. Uma quantidade relativamente pequena é tolerável, uma vez que seu uso na célula a combustível poderá ser aproveitado. A 500 °C a seletividade do Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Ir/CeO₂ foram 86, 92 e 91%, respectivamente.

O estudo da acidez/basicidade dos catalisadores é essencial, pois a adição do metal nobre pode influenciar reduzindo a acidez, o que contribui para a redução da seletividade do etileno (PROFETI, TICIANELLI & ASSAF, 2009).

A Figura 33 mostra os valores da razão hidrogênio/dióxido de carbono. O catalisador LNI (contendo lantânio, magnésio e cobalto) exibiu uma menor razão hidrogênio/dióxido entre os catalisadores promovidos com o irídio; além disso, sua adição reduziu a razão entre o hidrogênio/dióxido. Esse comportamento demonstra uma razão mais equilibrada entre os produtos principais da reação. Enquanto a razão para o catalisador LMNI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio) aumentou, em relação ao catalisador não promovido com o irídio. O desempenho do catalisador LCI (contendo

lantânio, cobalto e irídio) é notável, pois valores maiores são alcançados, em relação ao catalisador sem o irídio. O mesmo comportamento ocorreu com o catalisador LMCI. Não foi observado mudanças significativas na razão hidrogênio/dióxido para os catalisadore LMNCI (contendo lantânio, magnésio, níquel e irídio) e LNCI (contendo lantânio, níquel, cobalto e irídio).

Figura 33 - Razão H_2/CO_2 em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), ▲LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), Δ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



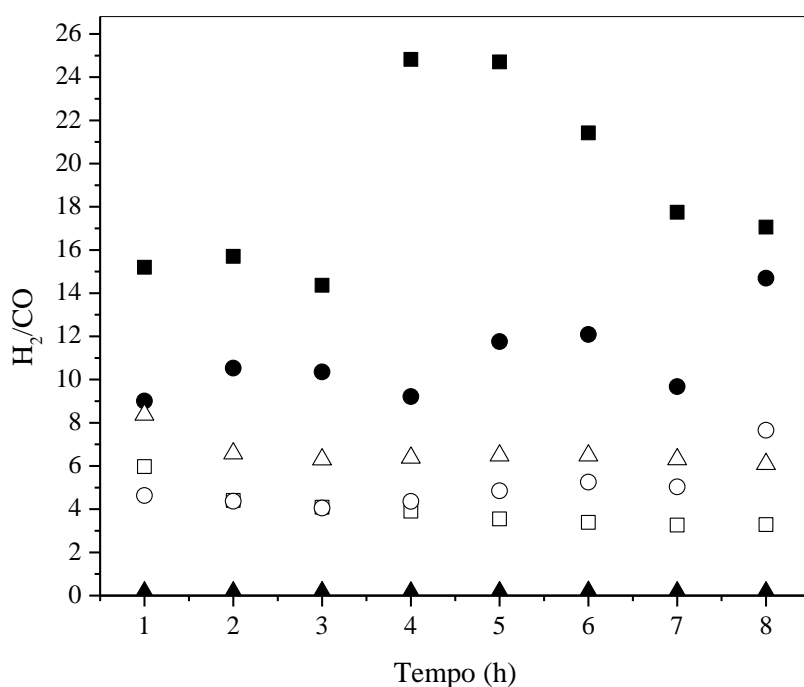
A razão hidrogênio/monóxido de carbono, H_2/CO , está apresentada na Figura 34. Uma razão hidrogênio/monóxido de carbono elevada é o resultado desejado, pois indica maior formação de hidrogênio durante a reação. Logo, valores baixos sugerem altas concentrações de CO, o que seria uma desvantagem, pois a formação desse componente envenena o catalisador.

Entretanto, a diminuição da concentração do monóxido de carbono pode acontecer a partir do emprego uma segunda etapa de reação (após a reforma a vapor de etanol), a reação de deslocamento água-gás, para a diminuição da concentração do monóxido de carbono e aumento da concentração de dióxido de carbono. Nesse caso, os valores da concentração dependerão do tipo de célula a combustível; por exemplo, uma célula como

a PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC) apresenta um limite de 50 ppm de monóxido de carbono, no fluxo de alimentação do anodo (MATHIAK et al., 2004).

Os catalisadores que apresentaram maiores razão hidrogênio/monóxido de carbono foram aqueles baseados em lantânio e níquel e lantânio e cobalto. Esses resultados diferem daqueles apresentados pelos catalisadores sem a presença do irídio, pois uma razão alta de hidrogênio e monóxido de carbono foi exibida pelos catalisadores baseados em lantânio e cobalto e lantânio, magnésio e cobalto. Com esse resultado, é sugerido um aumento de seletividade a hidrogênio para o catalisador LN (contendo lantânio e níquel).

Figura 34- Razão H_2/CO em função do tempo: ■ LN (contendo lantânio e níquel), □ LMN (contendo magnésio, lantânio e níquel), ● LC, (contendo lantânio e cobalto), ○ LMC, (contendo magnésio, lantânio e níquel), △ LMNC, (contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto), ▲ LNC (contendo lantânio, cobalto e níquel).



5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no trabalho atual, as conclusões foram relacionadas às seguintes observações:

5.1. EFEITO DA ADIÇÃO DO MAGNÉSIO

» A adição do magnésio na rede das perovskitas baseadas em lantânio e níquel e/ou lantânio e cobalto promoveu a formação de fases segregadas de óxido de magnésio e de óxido misto de magnésio e níquel ou cobalto. Essas amostras exibiram deformações na estrutura de rede, observado através das variações das distâncias interplanares, justificadas pela diferença dos raios iônicos entre o lantânio e o magnésio, que influencia no aumento da célula unitária, provocado pela geração de vacâncias catiônicas.

» Todos os difratogramas exibiram a formação do composto dioxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

» A incorporação do magnésio influenciou no tamanho médio de cristal, notando-se uma redução, indicando a substituição do magnésio pelo lantânio na coordenação octaédrica, já que o íon Mg^{2+} possui raio iônico menor que o lantânio. Os valores de tamanho de cristal variaram entre 14 nm (amostra contendo lantânio, magnésio, níquel e cobalto) e 47 nm (amostra contendo lantânio e cobalto).

» A segregação da perovskita, contendo o magnésio, influenciou no tamanho médio dos cristais, o que pode estar associado a não estequiometria, que provoca as distorções da célula unitária à medida que se adicionam cátions de carga e tamanho diferentes em substituição ao lantânio na rede da perovskita.

» Após a redução das perovskitas, gerando os catalisadores, todas as amostras apresentaram maiores valores de área superficial específica, em relação aos precursores. Contudo, a presença do óxido de magnésio nos catalisadores (suporte formado após a redução) promoveu um aumento da área superficial específica apenas da amostra contendo lantânio e níquel. As demais amostras exibiram valores de área superficial

específica menor. O mesmo foi observado após o teste catalítico, as amostras apresentaram maiores valores de área superficial específica.

» O perfil de redução dos catalisadores mostrou que a adição do magnésio promoveu um deslocamento das curvas, para temperaturas superiores, indicando que os processos de redução do níquel e/ ou cobalto foram dificultados, justificado pela forte interação entre a fase ativa e o suporte, formando a solução sólida de magnésio e níquel e magnésio e cobalto. O grau de redução nessas amostras foi menor.

» A presença do óxido de magnésio, como suporte, nos catalisadores promoveu uma diminuição na acidez, em relação as amostras sem a presença desse composto.

» O catalisador baseado em lantânio e cobalto apresentou uma melhor fração molar do hidrogênio, dentre os catalisadores; no entanto, a presença do magnésio promoveu uma redução na fração molar do hidrogênio. Por outro lado, a presença do óxido de magnésio nos catalisadores baseados em lantânio e níquel e baseados em lantânio, níquel e cobalto influenciou positivamente nos resultados da fração molar do hidrogênio.

» Os resultados da fração molar do monóxido de carbono mostraram que a presença do suporte, óxido de magnésio, contribuiu para redução desse componente (em relação aos produtos formados); exceto para o catalisador baseado em lantânio e cobalto, observando um efeito negativo.

» A presença do óxido de magnésio no catalisador de lantânio e níquel levou a maiores valores de fração molar de dióxido de carbono; o efeito contrário foi observado para os demais catalisadores

» A adição do óxido de magnésio no catalisador baseado em lantânio e níquel melhorou o rendimento a hidrogênio; porém, nos demais catalisadores o efeito da adição de magnésio foi negativo.

5.2. EFEITO DA ADIÇÃO DO IRÍDIO

» A adição do metal nobre aumentou a área superficial específica dos catalisadores baseados em lantânio e níquel, lantânio níquel e cobalto, lantânio magnésio e cobalto e lantânio, magnésio, níquel e cobalto. Não foi observada mudança nas áreas superficiais específicas dos catalisadores baseados em lantânio e cobalto e lantânio, magnésio e níquel. Após o teste catalítico, as amostras contendo lantânio, magnésio níquel e irídio e lantânio, magnésio, cobalto e irídio apresentaram maiores valores de área superficial específica.

» Os valores da acidez total dos catalisadores indicaram que a adição do metal nobre na superfície dos catalisadores aumenta acidez.

» A adição de irídio contribuiu para um aumento dos valores da fração molar do hidrogênio apenas para a reação que ocorreu sobre o catalisador baseado em lantânio e níquel. Os demais catalisadores exibiram um desempenho negativo, havendo uma diminuição nos valores da fração molar do hidrogênio. Exceto pra o catalisador baseado em lantânio, níquel e cobalto que não apresentou mudanças.

» Os valores da fração molar média do dióxido de carbono aumentaram, consideravelmente, com a adição de irídio para o catalisador de níquel e lantânio, um efeito menor foi notado no catalisador baseado em níquel, cobalto lantânio e magnésio. No entanto, os valores da fração do dióxido de carbono foram menores para os demais catalisadores.

» A adição do irídio promoveu uma diminuição considerável da fração molar do monóxido de carbono para o catalisador baseado em níquel e lantânio; apresentando os menores valores, dentre todos os catalisadores promovidos com metal nobre. A presença desse metal nobre também afetou positivamente nos catalisadores baseados em lantânio, níquel e cobalto e lantânio, magnésio, níquel e cobalto; contudo, influenciou negativamente nos catalisadores baseados em lantânio e cobalto, lantânio magnésio e níquel e lantânio, magnésio e cobalto.

» Todos os difratogramas exibiram a formação do composto dioxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

6. PERSPECTIVAS

Visando a dar continuidade ao desenvolvimento de materiais alternativos, que possam ser empregados na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio são propostos novos trabalhos, relacionados a seguir:

» Variar as proporções na quantidade adicionada de magnésio nas amostras precursoras, encontrando uma relação ótima de magnésio e lantânio, em relação a substituição nos sítios A da perovskita.

» Impregnar o irídio nos catalisadores contendo níquel e cobalto, contendo óxido de magnésio, ou não, suportados em óxido de lantânio.

» Realizar um teste catalítico de longa duração para avaliar sua estabilidade durante a reforma a vapor de etanol e a resistência ao depósito de carbono.

» Conduzir um estudo sistemático variando-se o teor de níquel e cobalto nos catalisadores, assim como o metal nobre para identificar o teor que leve ao menor depósito de coque, sem diminuir o rendimento e seletividade (ou fração molar) a hidrogênio e sem alterar as propriedades desejáveis.

7. BIBLIOGRAFIA

- AASLAND, S., FJELLVAG, H., & HAUBACK, B. C. (1998). Synthesis and Crystal Structure of $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2.5+d}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 135, p. 103-110.
- AÇAR, C., & DINCER, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 1-12.
- ADHIKARI, S., FERNANDO, S. D., & HARYANTO, A. (2009). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 2600–2604.
- ADHIKARI, S., FERNANDO, S., PARA, S., BRICKA, R., STEELE, P., & HARYANTO, A. (2008). Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts. *Energia Combustível*, v. 22, p. 1220 - 1226.
- ADLER, S. (2001). Chemical expansivity of electrochemical ceramics . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p.2117–2119.
- Agência Nacional de Petróleo, G. N. (2016). ANP. Fonte: Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>
- AKANDE, A., IDEM, R., & DALAI, A. K. (2005). Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 159–175.
- ALONSO, C., FURTADO, A., CANTÃO, M., DOS SANTOS, O., & FERNANDES-MACHADO, N. (2009). Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 3333–3341.
- AMADEO, N., LABORDE, M., MARIÑO, F., & COMAS, J. (2004). Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, p. 61-68
- ANDERSON, M. T., VAUGHEY, J. T., & POEPELMEIER, K. R. (1993). Structural Similarities among Oxygen-Deficient Perovskites. *Chem. Mater.* , v. 5; p. 151-165 .
- ANDRADE, M. L., ALMEIDA, L., RANGEL, M. C., POMPEO, F., & NICHIO, N. (2014). Ni-Catalysts Supported on Gd-Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cells in

- Methane Steam Reforming. *Chemical Engineering & Technology*, v. 37, p. 343–348.
- ANDRADE, M. L., ALMEIDA, L., RANGEL, M. C., POMPEO, F., & NICHIO, N. (2014). Ni-Catalysts Supported on Gd-Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cells in Methane Steam Reforming. *Chemical Engineering Technology*, v. 37, p. 343–348.
- ARAÚJO, G. C., LIMA, S., RANGEL, M. C., PAROLA, V. L., PEÑA, M. A., & FIERRO, J. L. (2005). Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Catalysis*, v. 229, p. 459-469.
- ARAÚJO, G. C., LIMA, S., RANGEL, M. C., PAROLA, V. L., PEÑA, M. A., & FIERRO, J. L. (2008). Catalytic evaluation of perovskite-type oxide $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 129–135.
- ATKINSON, A., & RAMOS, T. (2000). Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 259–269.
- BAEYENS, J., KANG, Q., APPELS, L., DEWIL, R., LV, Y., & TAN, T. (2015). Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 47, p. 60-88.
- BAKIZ, B., GUINETON, F., ARAB, M., BENLHACHEMI, A., VILLAIN, S., SATRE, P., & GAVARRI, J.-R. (2010). Carbonatation and Decarbonation Kinetics in the La_2O_3 - $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ System under CO_2 Gas Flows. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2010, p.1-6.
- BALAT, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review . *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 858-875.
- BASAGIANNIS, A. C.; PANAGIOTOPOULOU, P.; VERYKIOS, X. E. (2008). Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 51, p. 2-12.
- BASTOS, V. (2007). Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias. *BNDES*, v.25, p. 5-38 .
- BASU, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design*. London: 2. ed. Academic Press, 2013. .
- BATIOT-DUPEYRAT, C., GALLEGO, G. A., MONDRAGON, F., BARRAULT, J., & TATIBOUËT, J.-M. (2005). CO_2 reforming of methane over LaNiO_3 as precursor material. *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 474-480.

- BATIOT-DUPEYRATA, C., ALDERRAMA, G., MENESES, A., MARTINEZ, F., BARRAULTA, J., & TATIBOUËT, J. (2003). Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 248, p. 143-151.
- BAYDI, M. E., TIWARI, S. K., SINGH, R. N., REHSPRINGER, J.-L., PIERRE, C., KOENIG, J. F., & POILLERAT, G. (1995). High Specific Surface Area Nickel Mixed Oxide Powders LaNiO₃ (Perovskite) and NiCo₂O₄ (Spinel) via Sol-Gel Type Routes for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Media. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 116, p. 157-169.
- BÉCHADE, E., JULIEN, I., IWATA, T., MASSON, O., THOMAS, P., CHAMPION, E., & FUKUDA, K. (2008). Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2717-2724.
- BETSILL, M., & HOFFMANN, M. J. (2011). The Contours of “Cap and Trade”: The Evolution of Emissions Trading Systems for Greenhouse Gases. *Review of Policy Research*, v. 28, p. 83-106.
- BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P., OOSTERBEEK, H., HOLEWIJN, J. E., XU, X., . . . JONG, K. P. (2006). Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 3956–3964.
- BIROT, A., EPRON, F., DESCORME, C., & DUPREZ, D. (2008). Ethanol steam reforming over Rh/CexZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO–CO₂–CH₄ interconversion reactions on the H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, p. 17-25.
- BISWAS, P., & KUNZRU, D. (2007). Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO–ZrO catalyst: Effect of support and metal loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 969-980.
- BORGARELLO, E., KIWI, J., PELIZZETTI, E., VISCA, M., & GRATZEL, M. (1981). Sustained water cleavage by visible light. *Journal of the American Chemical Society*, v. 103, p. 6324–6329.
- BOYANO, A., BLANCO-MARIGORTA, A., MOROSUK, T., & TSATSARONIS, G. (2011). Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production. *Energy*, v. 36, p. 2202-2214.

- BRETHAUER, S., & WYMAN, C. E. (2010). Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4862-4874.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., & TELLER, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319.
- BUSCA, G., COSTANTINO, U., MONTANARI, T., RAMISA, G., RESINI, C., & SISANI, M. (2010). Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni–Co–Zn–Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5356-5366.
- CAI, W., WANG, F., DANIEL, C., VEEN, A. C., SCHUURMAN, Y., SCHUURMAN, C., . . . MIRODATOS, C. (2012). Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A structure sensitivity analysis. *Journal of Catalysis*, v. 286, p. 137-152.
- CALDEIRA, C., SWEI, O., FREIRE, F., DIAS, L. C., OLIVETTI, E. A., & KIRCHAIN, R. (2019). Planning strategies to address operational and price uncertainty in biodiesel production. *Applied Energy*, v. 238, 15 p. 1573-158.
- CASTRO, A. M., & PEREIRA Jr., N. (2010). Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova*, v. 33, p.1-12.
- CASTRO-GARCÍA, S., & BLANCO-ROLDÁN, G. L. (2008). Dynamic analysis of olive trees in intensive orchards under forced vibration. *Trees*, v., v. 22, p. 795-802, 2008.
- CASTRO-GARCÍA, S., SÁNCHEZ-ANDÚJAR, M., REY-CABEZUDO, C., SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M., & JULIEN, C. (2001). IR characterization of Ln_{2-x}Sr_xCoO₄ (x≥1; Ln=La, Nd) oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323–324, p. 710-713.
- CAVALLARO, S. (2000). Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy Fuels*, 14, 1195-1199.
- CAVALLARO, S., CHIODO, V., FRENI, S., MONDELLO, N., & FRUSTERIA, F. (2003). Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Applied Catalysis A: General*, v. 249, p. 119-128.
- CAVALLARO, S., MONDELLO, N., & FRENI, S. (2001). Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 102, p. 198-204.

- CHEN, H., VOTH, G. A., & AGMON, N. (2010). Kinetics of Proton Migration in Liquid Water. *The Journal of physical Chemistry*, v. 114, p. 333–339.
- CHEN, H., YU, H., PENG, F., WANG, H., YANG, J., & PAN, M. (2010). Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over Ir/La₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 269, p. 281-290.
- CHEN, S. Q., & LIU, Y. (2009). LaFeyNi_{1-y}O₃ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 4735-4746.
- CHEN, S., LI, Y., LIU, Y., & BAI, X. (2011). Regenerable and durable catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 5849-5856.
- CHEN, Z., & YAN, Y. e. (2004). Catalyst Deactivation and Engineering Control for Steam Reforming of Higher Hydrocarbons in a Novel Membrane Reformer. *Chemical Engineering Science*, 59,1965-1978.
- CHIA, C. H., GONG, B., JOSEPH, S. D., MARJO, C. E., MUNROE, P., & RICH, A. M. (2012). Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX. *Vibrational Spectroscopy*, v. 62, p. 248-257.
- CHIOU, J. Y., LEE, C.-L., HO, K.-F., HUANG, H.-H., YU, S.-W., & WANG, C.-B. (2014). Catalytic performance of Pt-promoted cobalt-based catalysts for the steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 5653-5662.
- CHOI, J., & CHUNG, Y. H. (2016). Preparation of Lanthanum Oxide and Lanthanum Oxy carbonate Layers on Titanium by Electrodeposition with Organic Solution. *Journal of Nanomaterials*, v. 2016, p. 1-13.
- CHOI, S., SONG, C. W., SHIN, J. H., & LEE, S. L. (2015). Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. *Metabolic Engineering*, V.28, p. 223-239.
- CHOUDHARY, T.V. e GOODMAN, D.W. (2000). Methane activation on Ni and Ru model catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, february, 163, pp. 9-18.
- CHOUDHARY, V. R., UPHADE, B. S., & BELHEKAR, A. A. (1996). Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO₃Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO₂Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni. *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 312-318.

- CHOUDHARY, V., & MAMMAN, A. (1998). Simultaneous oxidative conversion and CO₂ or steam reforming of methane to syngas over CoO–NiO–MgO catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 73, p. 345-350.
- CHRISTIAN, J., & MENDENHALL, R. (2006). *US Patente N° 7,060,648*.
- CIUPA, A., & PTAK, M. (2016). Polarized IR and Raman spectra of the novel metal-organic framework [CH₃CH₂NH₃][Cd(HCOO)₃]. *Vibrational Spectroscopy*, v. 86, p. 67-74.
- CLARK, J. H., LUQUE, R., & MATHARU, A. S. (2012). Green Chemistry, Biofuels and Biorefinery. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v.3, p. 183–207.
- COMAS, J., MARIÑO, F., LABORDE, M., & AMADEO, N. (2004). Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, p. 61–68.
- CORTRIGHT, R. D., DAVDA, R. R., & DUMESIC, J. A. (2010). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Materials for Sustainable Energy*, , v. 2010, p. 289-292 .
- CRESPIN, M., & HALL, W. (1981). The surface chemistry of some perovskite oxides. *Journal of Catalysis*, v. 69, p. 359-370.
- CRUZ, G. ., FALCÓN, H., PEÑA, M., & FIERRO, J. (2001). Role of bulk and surface structures of La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite-type oxides in methane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 33, p. 45-55.
- CÜNEYT, T. A., MAJEWSKI, P. J., & ALDINGER, F. (2004). Chemical Preparation of Pure and Strontium- and/or Magnesium-Doped Lanthanum Gallate Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v.83, p. 2954 – 60 (2000).
- DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. (2001). Hydrogen Production by Biological Processes: A Survey of Literature. *Internacional Journal Hydrogen Energy*, v. 21, 13-28.
- DATURI, M., BUSCA, G., & WILLEY, R. J. (1995). Surface and structure characterization of some perovskite-type powders to be used as combustion catalysts. *Chemistry Materials*, v. 7, p. 2115–2126.
- DE LA CALLE, C., AGUADERO, A., ALONSO, J., & FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T. (2008). Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO_{2.5} brownmillerite: A neutron diffraction study. *Solid State Sciences*, v. 10, p. 1924-1935.

- DELUGA, G. A., SALGE, J. R., SCHMIDT, L. D., & VERYKIOS, X. E. (2004). Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science*, 303, 993-997.
- DEMIRBAS, A. (2002). Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, v. 43, p. 897–909.
- Department of Energy. (2002). Washington, DC.
- DIAS M. O. S., C. M., F., J. C., M., R. G., C., P. J., & E., R. C. (s.d.).
- DIAS, M. O., P., C. M., F., J. C., M., R. G., PRADELLA, J. G., ROSSELL, C. E., . . . BONOMI, A. (2011). Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production? . *Bioresource Technology*, v.102, p. 8964-8971 .
- DUPREZ, D., DEMICHELI, M., MARECOT, P., BARBIER, J., FERRETTI, O., & PONZI, E. (1990). Deactivation of steam-reforming model catalysts by coke formation: I. Kinetics of the Formation of Filamentous Carbon in the Hydrogenolysis of cyclopentane on Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 124, p. 324-335.
- ESCOTE, M. T., SILVA, A. M., MATOS, J. R., & JARDIM, R. F. (2000). General Properties of Polycrystalline LnNiO₃ (Ln=Pr, Nd, Sm) Compounds Prepared through Different Precursors. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 151, p. 298-307.
- FAGERLUND, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *MATÉRIAUX ET CONSTRUCTIONS*, p. 33, v. 6.
- FAJARDO, H., LONGO, E., MEZALIRA, D., .NUERNBERG, G., ALMERINDO, G., COLLA-SIOL, A., . . . CARREN, N. (2010). Influence of support on catalytic behavior of nick catalysts in the asteam reforming of ethanol for hydrogen production. *Environmental Chemical Letters*, v. 8, p. 79–85.
- FARRAUTO, R. e. (2003). New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell. *Annual Review of Materials Research*, (33) p. 1-27.
- FATSIKOSTAS, A. N., & VERYKIOS, X. E. (2004). Reaction Network of Steam. *Journal Catalysis*, 225, 439-452.
- FATSIKOSTAS, A. N., & VERYKIOS, X. E. (2004). Reaction Network of Steam. *Journal Catalysis*, 225, 439-452.

- FATSIKOSTAS, A. N., & VERYKIOS, X. E. (2004). Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 439–452.
- FIERRO, V. A. (2002). On-board hydrogen production in hybrid electric vehicle by bioethanol. *Green Chemistry*, v. 5, p. 20–24.
- FIGUEIREDO, J. L., & RIBEIRO, F. R. (1987). *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Freni, S., Cavallaro, S., Mondello, N., & Spadaro, L. F. (2003). Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, v. 4, p. 259-268.
- FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO, N., SPADARO, L., & FRUSTERI, F. (2003). Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catalysis Commun*, v. 4, p. 259–268.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., DONATO, D., BONURA, G., & CAVALLARO, S. (2006). Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO Ni supported catalysts. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 31, p. 2193-2199.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., SPADARO, L., DI BLASI, O., & G. BONURA A, S. C. (2004). Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Applied Catalysis A: General*, v. 270, p. 1–7.
- FUENTES, E. M., AIRES, F. J., PRAKASH, S., FARO JR., A. D., SILVA, T. D., ASSAF, J. M., & RANGEL, M. D. (2014). The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 815-828.
- GALLEGO, G. N., MONDRAGÓN, F., J., B., TATIBOÛET, J.-M., & BATIOU-DUPEYRAT, C. (2003). CO₂ reforming of CH₄ over La–Ni based perovskite precursors. *Applied Catalysis A: General*, v. 248, p. 143-151.
- GALLEGO, G. S., BATIOU-DUPEYRAT, C., BARRAULT, J., & MONDRAGÓN, F. (2008). Hydrogen and carbon nanotubes production by methane decomposition over Ni^o/La₂O₃ obtained from LaNiO_{3-δ} perovskite. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, v. 44, p. 7-19. .

- GARCIA-MUNOZ, J., & J.RODRIGUEZ-CARVAJAL. (1992). Neutron-diffraction study of RNiO₃ (R =La,pr,Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 46, p. 4414-4425.
- GHAMPSON, T. I., SEPÚLVEDA, C., GARCIA, R., RADOVIC, L. R., J.L. FIERRO, G., DESISTO, W. J., & ESCALONA, N. (2012). Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitridding methods and support properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 439–440, p.111-124.
- GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., LUGO, M., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, J., CUBEIRO, M. L., . . . G. (2005). Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}CoxO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 106-113.
- Gomes, C. F., & Maia, A. C. (2012). BIOMASSA COMO ALTERNATIVA PARA O FORNECIMENTO. *PODes*, v.4, p. 65-82.
- GÓMEZ, R., LÓPEZ, T., ORTIZ-ISLAS, E., NAVARRETE, J., SA NCHEZ, E., & TZOMPANTZI, F. (2003). Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: A Chemical*, v. 193, p. 217–226.
- GONG, J., HUO, M., ZHOU, J., ZHANG, Y., PENG, X., YU, D., . . . LI, J. (2009). Synthesis, characterization, drug-loading capacity and safety of novel octyl modified serum albumin micelles. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 376, p. 161-16.
- GONZÁLEZ, O., LUJANO, J., PIETRI, EGLÉ, & GOLDWASSER, M. R. (2005). New Co-Ni catalyst systems used for methane dry reforming based on supported catalysts over an INT-MM1 mesoporous material and a perovskite-like oxide precursor LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O₃. *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 436-443.
- GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L., OROZCO, J., & FONTAL, B. (2001). Oxidative transformation of methane on 1.5 mol% Sr²⁺/La₂O₃-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 213, p. 259-271.
- HAFID, H. S., RAHMAN, N. A., SHAH, U. K., BAHARUDDIN, A. S., & ARIFF, A. B. (2017). Feasibility of using kitchen waste as future substrate for bioethanol production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, p. 671-686.

- HAGA, F., NAKAJIMA, T., MIYA, H., & MISHIMA, S. (1997). Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters*, v. 48, p. 223–227 .
- HAMMAMI, R., AÏSSA, S. B., & BATIS, H. (2009). Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y} . *Applied Catalysis A: General*, v. 353, p. 145-153.
- HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., & ADHIKARI, S. (2005). Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, 19, p. 2098-2106.
- HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. (2005). Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy Fuels*, v. 19, p. 2098–2106.
- HISANOBU, W., & SETSUKO, K. (1979). A Synthetic Study of the Solid Solutions in the Systems and $\text{La}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ - $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v..52, p. 428-432.
- HUANG, L., BASSIR, M., & K., S. (2005). Reducibility of Co^{3+} in perovskite-type LaCoO_3 and promotion of copper on the reduction of Co^{3+} in perovskite-type oxides. *Applied Surface Science*, V. 243, P. 360-375.
- HUANG, L., LIU, Q., CHEN, R., CHU, D., & HSU, A. (2010). Layered double hydroxide derived $\text{Co}_{0.3} \text{Mg}_{2.7} \text{Al}_{1-x} \text{Fe}_x \text{O}_{4.5} \pm \delta$ catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol. *Catalysis Communications*, v. 12, p. 40-45.
- ISONI, V., KUMBANG, D., SHARRATT, P., & KHOO, H. (2018). Biomass to levulinic acid: A techno-economic analysis and sustainability of biorefinery processes in Southeast Asia. *Journal of Environmental Management*, v. 214 , p. 267-275.
- IVANOVA, A. (2005). “Structure, Texture, and Acid-Base properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Oxides, and Binary Oxides Systems”. *Kinetics and Catalysis*, v. 46, p. 620-633 .
- IVANOVA, A. (2005). Structure, Texture, and Acid-Base properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Oxides, and Binary Oxides Systems. *Kinetics and Catalysis*, v. 46, p. 620-633.
- IWATA, H., & OKADA, K. (2014). Greenhouse gas emissions and the role of the Kyoto Protocol. *Environmental Economics and Policy Studies*, v. 16, p. 325–342.

- IZHAR, S., & NAGAI, M. (2008). Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell. *Journal Power Sources*, v. 182, p. 52–60.
- IZHAR, S., YOSHIDA, M., & NAGAI, M. (2009). Characterization and performances of cobalt-tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC. *Electrochim Acta*, v. 54, p. 1255–1262.
- IZQUIERDO, U., BARRIO, V., CAMBRA, J., REQUIES, J., GÜEMEZ, M., ARIAS, P., . . . ARRAIBI, J. (2012). Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 7026-7033.
- JHA, A., JEONG, D., JANG, W., LEE, Y., & ROH, H. (2015). Hydrogen production from water–gas shift reaction over Ni–Cu–CeO₂ oxide catalyst: the effect of preparation methods. *international journal of hydrogen energy*, v. 40, p. 9209-9216.
- KIM, J.-H., SUH, D. J., PARK, T.-J., & KYUNG-LIM, K. (2000). Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni–alumina aerogel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 197, p. 191-200.
- KIWI, J., BORGARELLO, E., PELIZZETTI, E., VISCA, M., & GRATZEL, M. (1980). Cyclic water cleavage by visible light—drastic improvement of yield of H₂ and O₂ with bifunctional redox catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 19, p. 646–648.
- KJARSTAD, J., & JOHNSON, F. (2016). The Role of Biomass to Replace Fossil Fuels the case of West Sweden. *THERMAL SCIENCE*, v. 20, p. 1023-1036.
- KLOBES, P., MUNRO, R. G., & MEYER, K. (2006). Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials: Special publication. *Biomaterials and Ceramics: US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology*, v. 1, p. 960-17.
- KOEPPEL, R., NICK, J., & BAIKER, A. (1994). Chapter 3.5 Characterization of V₂O₅/TiO₂ Eurocat samples by temperature-programmed reduction. *Catalysis Today*, v. 20, p. 45-52.
- KOHLHEPP, G. (2010). Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. *estudos avançados*, v. 24, p. 223-253 .

- KOHSE-HOINGHAUS, K. (2016). Combustion Chemistry Diagnostics for Cleaner Processes. *Kohse-Höinghaus, K. (2016). Combustion Chemistry Diagnostics for Cleaner Processes. Chemistry - A European Journal*, v. 22, p. 13390–13401.
- KREISEL, J., PIGNARD, S., VINCENT, H., & SÉNATEUR, J. P. (1998). Raman study of BaFe₂O₉ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 73, p. 1194-1196.
- KUDO, A., & MISEKI, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Review*, v. 38, p. 253–278.
- KUMAR, A., PRASAD, R., & SHARMA, e. Y. (2014). Steam Reforming of Ethanol: Production of Renewable Hydrogen. *International Journal of Environmental Research and Development*, v. 4, n. 3, p. 203-212.
- KUMAR, B., KUMAR, S., SINHA, S., & KUMAR, S. (2018). Utilization of acetone-butanol-ethanol-water mixture obtained from biomass fermentation as renewable feedstock for hydrogen production via steam reforming: Thermodynamic and energy analyses. *Bioresource Technology*, v. 261, p. 385-393.
- KUNKES, E., SOARES, R., SIMONETTI, D., & DUMESIC, J. (2009). An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol. *Catalise Aplicada B: Ambiental*, v. 90, p. 693 - 698.
- LAN, W., CHEN, G., ZHU, X., WANG, X., LIU, C., & XU, B. (2018). Biomass gasification-gas turbine combustion for power generation system model based on ASPEN PLUS. *Science of The Total Environment*, v. 628–629, p. 1278-1286.
- LANG, S. M., BERNHARDT, T. M., CHERNY, V., BAKKER, J. M., BARNETT, R. N., & LANDMAN, U. (2017). Selective C–H Bond Cleavage in Methane by Small Gold Clusters. *Communication*, v. 56, p. 13406-13410.
- LAOSIROJANA, N., & ASSABUMRUNGRAT, S. (2006). Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: the role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst. *Appl Catal B: Environ*, v. 66, p. 29–39.
- LEE, M. (2016). *X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH From Fundamentals to Applications*. Canada: Apple Academic Press.
- LIBERATORI, J., RIBEIRO, R. Z., NORONHA, F., & BUENO, J. (2007). Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 327, p. 197–204.
- Liguras, D. K., Dimitris, K., & Verykios, X. E. (2003). Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, p. 345–354.

- LIMA, R., BATISTA, M., WALLAU, M., SANCHES, E., MASCARENHAS, Y., & URQUIETA-GONZÁLEZ, E. (2009). High specific surface area LaFeCo perovskites—Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 441-450.
- LIMA, S. M., & ASSAF, J. M. (2007). Preparation and characterization of LaNi(1-x)Co_xO₃ perovskites as catalyst precursors for synthesis gas generation by CO₂ reforming of methane. *Química Nova*, v.30, p. 298-303.
- LIMA, S. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L., & ASSAF, J. M. (2008). La_{1-x}Ca_xNiO₃ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane. *Catalysis Letters*, v. 124, p. 195-203.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O., ASSAF, J. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., . . . NORONHA, F. B. (2010). Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 377, p. 181-190.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O., GRAHAM, U. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., . . . NORONHA, F. B. (2009). Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 268-281.
- LIMA, S., ASSAF, J. M., PEÑA, M., & FIERRO, J. L. (2006). Structural features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 311, p. 94-104.
- LIMA, S., SILVA, A. M., COSTA, L., ASSAF, J. M., MATTOS, L. V., VENUGOPAL, R. S., . . . NORONHA, F. B. (2012). Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 121-122, p. 1-9.
- LIN, J., WANG, A., QIAO, B., LIU, X., YANG, X., WANG, X., . . . ZHANG, T. (2013). Remarkable Performance of Ir₁/FeO_x Single-Atom Catalyst in Water Gas Shift Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 15314-15317.
- LIN, K-H.; WANG, C-B.; CHIEN, S-H. (2013). Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO₃ perovskite. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 3226-3232.

- LIU, F., QU, Y., YUE, Y. L., & LIU, Y. (2015). Nano bimetallic alloy of Ni–Co obtained from $\text{LaCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ and its catalytic performance for steam reforming of ethanol. *RSC Advances*, v. 5, p. 16837-16846 .
- LIU, H., LI, S., ZHANG, Z., CHEN, L., ZHOU, G., WANG, J., & WANG, X. (2008). Catalytic performance of monolithic foam Ni/SiC catalyst in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters*, v. 120, p. 111–115.
- LLORCA, J. H., & PISCINA, P. R. (2004). In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 556-560.
- LLORCA, J., DE LA PISCINA, P. R., SALES, J., & HOMS, N. (2001). Direct Production of Hydrogen from Ethanolic Aqueous Solutions over Oxide. *Chemical Communications*, 641-642.
- LLORCA, P. M., ABBAR, M., COURTET, P., GUILLAUME, S., LANCRENO, S., & SAMALIN, L. (2013). Guidelines for the use and management of long-acting injectable antipsychotics in serious mental illness. *BMC Psychiatry* , v. 340, p. 2-17.
- LU, C., TSENG, H., WEY, M., LIU, L., KUO, J., CHUANG, & K.H. (2009). Al_2O_3 -supported Cu–Co bimetallic catalysts prepared with polyol process for removal of BTEX and PAH in the incineration flue gas. *Fuel*, v. 88, p. 340-347.
- MACHOCKI, A., IOANNIDES, T., STASINSKA, B., GAC, W., AVGOUROPOULOS, G., DELIMARIS, D., . . . PASIECZN, S. (2004). Manganese–lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 282-296.
- MAEDA et al. (2010). Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, p. 4096–4099.
- MAEDA, K., XIONG, A., YOSHINAGA, T., IKEDA, T., SAKAMOTO, N., HISATOMI, T., . . . DOMEN, K. (2010). Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted by Two Different Cocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution under Visible Light. *Angewandte Chemie*, v. 122, p. 4190-4193.
- MALÇA, J., COELHO, A., & FREIRE, F. (2014). Environmental life-cycle assessment of rapeseed-based biodiesel: Alternative cultivation systems and locations. *Applied Energy*, v. 114, p. 837-844.

- MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. (2011). Energy optimization of bioethanol production via gasification of switchgrass. *AIChA JOURNAL*, v. 57, p. 3408-3428.
- MARTINS, A. R., CARVALHO, L. S., REYES, P., GRAU, J. M., & RANGEL, M. C. (2017). Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 429, p. 1–9.
- MATHIAK, J., HEINZEL, A., ROES, J., KALK, T., KRAUS, H., & BRANDT, H. (2004). Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 131, p. 112-119.
- MATTOS, L. V., JACOBS, G., BURTRON, D. H., & NORONHA, F. B. (2012). Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 4094–4123.
- MAWDSLEY, J. R., & KRAUSE, T. R. (2008). Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 311-320.
- MAZZONI, A. D., SAINZ, M., CABALLERO, A., & AGLIETTI, E. (2003). Formation and sintering of spinels (MgAl₂O₄) in reducing atmospheres. *Materials Chemistry and Physics*, v. 78, p. 30-37.
- MCINTYRE, D., BURSTEIN, G., & VOSSSEN, A. (2002). Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide. *J Power Sources*, v. 107, p. 67–73.
- MEDEIROS, D. L.; SALES, E., A.; KIPERSTOK, ASHER. (2015). Energy production from microalgae biomass: carbon footprint and energy balance. *Journal of Cleaner Production*, v. 96, p. 493-500.
- MELO, A. d., & SAMPAIO, Y. d. (2014). IMPACTS OF GASOLINE AND ETHANOL PRICES ON BRAZILIAN ETHANOL DEMAND. *Revista de Economia Contemporânea*, v. 18, p. 56-83.
- MELO, A. D., & SAMPAIO, Y. D. (2016). Uma Nota Sobre o Impacto do Preço do Açúcar, do Etanol e da Gasolina na Produção do Setor Sucroalcooleiro. *Revista Brasileira de Economia*, v. 70, p. 61–69.
- MIYOSHI, S., HONG, J.-O., YASHIRO, K., KAIMAI, A., NIGARA, Y., KAWAMURA, K., . . . MIZUSAKI, J. (2003). Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO₃ with oxygen-deficit nonstoichiometry. *Solid State Ionics*, v. 161, p. 209–217.

- MME., M. d. (Junho de 2016). *Boletim mensal dos combustíveis renováveis*. Fonte: Ministério de Minas e Energia- MME: Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-biocombustil>>
- MORADI, G., HEMMATI, H., & RAHMANZADEH, M. (2013). Preparation of a LaNiO₃/γ-Al₂O₃ Catalyst and its Performance in Dry Reforming of Methane. *Chemical Engineering Technology*, v. 36, p. 575-580.
- MOTA, C. J., & MONTEIR, R. S. (2013). Chemistry and sustainability: new frontiers in biofuels. *Química Nova*, v. 36, p. 1483-1490.
- MOTA, C. J., & MONTEIRO, R. S. (2013). QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: NOVAS FRONTEIRAS EM BIOCMBUSTÍVEIS. *Quim. Nova*, v. 36, p. 1483-1490.
- MOURA, J. S., SOUZA, M. O., BELLIDO, J. D., ASSAF, E. M., OPPORTUS, M., REYES, P., & RANGEL, M. D. (2012). Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 3213-3224.
- MOURA, J., SOUZA, M., & RANGEL, M. (2007). feito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio. *Revista Matéria*, v. 12, p. 29 – 38.
- MURADOV, N.Z e VEZIROGLU, T.N. (2005). From hydrocarbon to hydrogencarbon. *Int J Hydrogen Energy*, 225-37.
- NA, H., JEONG, D., JANG, W., SHIM, J., & ROH, H. (2015). The effect of preparation method on fe/al/cu oxide-based catalyst performance for high temperature water gas shift reaction using simulated waste-derived synthesis gas. *international journal of hydrogen energy*, v. 40, p. 12268-12274.
- NAGAI, M., YOSHIDA, M., & TOMINAGA, H. (2007). Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts. *Electrochim Acta*, v. 52, p. 5430–5436.
- NAKAMOTO, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley & Sons: New York .
- NAKAMOTO, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 5th edicion.
- NAKAMURA, T., PETZOW, G., & GAUCKLER, L. (1979). tability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. *Materials Research Bulletin*, Volume 14, p. 649-659.

- NAVARRO, et. al. (2009). Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic. *Energy & Environmental Science*, (2), p. 35–54.
- NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. (2000). Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 24, p. 193-205.
- NI, M., LEUNG, D. Y., & LEUNG, M. K. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3238-3247.
- NI, M., LEUNG, D. Y., & LEUNG, M. K. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3238-3247.
- NISHIGUCHI, T., MATSUMOTO, T., KANAI, H., UTANI, K., MATSUMURA, Y., SHEN, W.-J., & IMAMURA, S. (2005). Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. *Applied Catalysis A: General*, v. 279, p. 273–277.
- NYQUIST, R. A., & KAGEL, R. O. (1971). *Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45)*. New York: Academic Press.
- OLIVA, D., FRANCESCONI, J., MUSSATI, M., & AGUIRRE, P. (2010). Energy efficiency analysis of an integrated glycerin processor for pem fuel cells: comparison with an ethanol-based system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 709-724.
- OZAWA, H., HAGA, M.-A., & SAKAI, K. (2006). A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128 p. 4926–4927.
- PAIVA, A. K., BATISTA, J. J., WANDERLEY, J. B., BORGES, F. M., & MELO, D. M. (2014). Comparative study of La_{0.6}Ca_{0.4}(Co, Mn)O₃ perovskites obtained by the polymeric precursor method for use in combustion catalysis. *Cerâmica*, v. 60, p. 144-148.
- PALA, L. P., WANG, Q., KOLB, G., & HESSEL, V. (2017). Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. *Renewable Energy*, v. 101, p. 484-492.
- PALMA, S., BOBADILLA, L. F., CORRALES, A., IVANOVA, S., ROMERO-SARRIA, F., CENTENO, M. A., & ODRIOZOLA, J. (2014). Effect of gold on a

- NiLaO₃perovskite catalyst for methanesteam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 846–854.
- PANAGIOTOPOULOU, P., & VERYKIOS, X. E. (2012). Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 16333-16345.
- PARMALIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F., & GIORDANO, N. (1990). Temperature-programmed reduction study of NiO–MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO–MgO physical mixture. *Journal of the Chemical*, v. 86, p. 2663-2669.
- PARMALIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F., & GIORDANO, N. (1990). Temperature-programmed reduction study of NiO–MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO–MgO physical mixture. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 86, v. 2663-2669.
- PASQUINI, C. (6 de Abril de 2018). Near Infrared Spectroscopy: a mature analytical technique with new perspectives – A. *Analytica Chimica Acta*, v. 1026, p.8-36.
- PECCHI, G., CAMPOS, C., PENÁ, O., & CADUS, L. E. (2008). Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides LaMn_{1-y}Co_yO₃ (y = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 282, p. 158–166.
- PEÑA, M. A., & FIERRO, J. L. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, v. 101, p. 1981-2017.
- PERERA, F. P. (2017). Multiple Threats to Child Health from Fossil Fuel Combustion: Impacts of Air Pollution and Climate Change. *Environmental Health Perspective*, v. 125, p. 141–148.
- PIECHOTA, G., BARTŁOMIEJ, I., & BUCZKOWSKI, R. (2013). Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. *Energy Conversion and Management*, v. 68, p. 219-226.
- PROFETI, L. P., TICIANELLI, E. A., & ASSAF, E. M. (2009). Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 5049-5060.
- PROFETI, L., TICIANELLI, E., & ASSAF, E. M. (2009). Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 5049-5060.

- RADOVIC, M., SPEAKMANB, S., ALLARD, L., PAYZANT, E., LARA-CURZIO, E., KRIVEN, W., . . . ORLOVSKAYA, N. (2008). Thermal, mechanical and phase stability of LaCoO₃ in reducing and oxidizing. *Journal of Power Sources* 2008, v. 184, p. 77–83.
- RAMADHAS, A., JAYARAJ, S., & MURALEEDHARAN, C. (2006). Power generation using coir-pith and wood derived producer gas in diesel engines. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 849-853.
- RANA, R., LANGENFELD-HEYSER, R., FINKELDEY, R., & POLLE, A. (2010). FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. *Wood Science and Technology*, v. 44, p. 225–242.
- RANGEL, M. D., QUERINO, P. S., BORGES, S. M., MARCHETTI, S. G., ASSAF, J. M., VÁSQUEZ, D. P., . . . RAMON, A. P. (2017). Hydrogen purification over lanthanum-doped iron oxides by WGS. *Catalysis Today*, v. 296 , p. 262-271.
- RAVEAU, B. (1986). Proceedings of the Indian National Science Academy. *any oxide structures can be built from the base type ReO₃*, v. 52, p. 67-101.
- REQUIESA, J., CABRERO, M. A., BARRIO, V. L., CAMBRA, J. F., GÜEMEZ, M. B., ARIAS, P. L., . . . FIERRO, J. .. (2006). Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. *Catalysis Today*, v. 16, p. 304-312.
- RESINI, C., DELGADO, M. C., PRESTO, S., ALEMANY, L. J., RIANI, P., MARAZZA, R., . . . BUSCA, G. (2008). Ytria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 3728-3735.
- RIDA, K., PEÑA, M., SASTRE, E., & MARTINEZ-ARIAS, A. (2012). Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskite prepared by Pechini method. *Journal of Rare Earths*, v. 30, p. 210-216.
- ROBERTSON, S., ROBERTSON, B., BAAS, J. D., & JENKINS, J. (1975). Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis*, v. 37, p. 424-431.

- RODRIGUES, C., SILVA, V. T., & SCHMAL, M. (2009). Partial oxidation of ethanol on Cu/Alumina/cordierite monolith. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1697-1701.
- RODRIGUES, J. A. (2011). Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Química Nova*, v. 34, p. 1242-1254.
- RODRIGUES, J. A. (2011). From the mill to a biorefinery. The sugar factory as an industrial enterprise for the generation of biochemicals and biofuels. *Química Nova*, vol. 34.
- ROSTRUP-NIELSEN, J., & HANSEN, J. B. (2011). Chapter 4 - Steam Reforming for Fuel Cells. *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, v. 4, p. 49-71.
- ROYER, S., DUPREZ, D., & KALIAGUINE, S. (2005). "Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃. *Journal of catalysis*, v. 234, p.364–375.
- RUCKENSTEIN, E., & HU, Y. H. (1996). Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ Catalysts Prepared. *JOURNAL OF CATALYSIS*, v. 161, p. 55–61.
- RUSSO, N., FINO, D., SARACCO, G., & SPECCHIA, V. (2005). Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Catalysis*, v. 229, p. 459-469.
- RUSSO, N., FINO, D., SARACCO, G., & SPECCHIA, V. (2005). Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Catalysis*, v. 229, p. 459-469.
- S., D. M., P., C. M., JESUS, C. D., M., R. G., G.C., P. J., & ROSSELL, C. E. (2011). Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production? *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8964-8971.
- SAKAMOTO, N., OHTSUKA, H., IKEDA, T., MAEDA, K., LU, D., KANEHAR, M., . . . DOMEN, K. (2009). Highly dispersed noble-metal/chromia (core/shell) nanoparticles as efficient hydrogen evolution promoters for photocatalytic overall water splitting under visible light. *Nanoscale*, v. 1, p.106–109.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M., NAVARRO, R., & FIERRO, J. (2007). Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M ^{1/4} Ce, La, Zr and Mg) catalysts: influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1462–1471.

- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M., NAVARRO, R., & FIERRO, J. (2007). Ethanol steam reforming over Ni/MxOy–Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1462–1471.
- SANTOS, F. A., QUEIROZ, J. H., COLODETTE, J. L., MANFREDI, M., QUEIROZ, M. E., CALDAS, C. S., & SOARES, F. E. (2014). Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de açúcar visando à produção de etanol celulósico. *Química Nova*, v. 37, p. 56-62.
- SASTRY, R., OGANARASIMHAN, S., MEHROTRA, P., & C.N.R, R. (1966). Preparation, characterization and thermal decomposition of praseodymium, terbium and neodymium carbonates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 28, p. 1165-1177.
- SAWATDEENARUNAT, C., NGUYEN, D., SURENDRA, K., SHRESTHA, S., RAJENDRAN, K., OECHSNER, H., . . . KHANAL, S. K. (2016). Anaerobic biorefinery: Current status, challenges, and opportunities. *Bioresource Technology*, v. 215, p. 304-313.
- SHAO, J., ZENG, GUANGMING, LI, & YONGDAN. (2017). Effect of Zn substitution to a LaNiO₃– δ perovskite structured catalyst in ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 17362-17375.
- SHARMA, K., P., SAXENA, N., BHATT, A., RAJAGOPAL, C., & ROY, P. K. (2013). Synthesis of mesoporous bimetallic Ni–Cu catalysts supported over ZrO₂ by a homogenous urea coprecipitation method for catalytic steam reforming of ethanol. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, p. 1017.
- SHARMA, S. e. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, March, p. 1151-1158.
- SHARMA, S., SHARMA, V., & KUILA, A. (2016). Cellulase production using natural medium and its application on enzymatic hydrolysis of thermo chemically pretreated biomass. *3 Biotech*, v. 6, p. 139 .
- SHEJALE, A. D., & YADAV, G. D. (2017). Cu promoted Ni-Co/hydrotalcite catalyst for improved hydrogen production in comparison with several modified Ni-based catalysts via steam reforming of ethanol. *International journal of hydrogen energy*, v. 42, p. 11321-11332.

- SHIRSAT, A., ALI, M., KAIMAL, K., BHARADWAJ, S., & DAS, D. (2003). Thermochemistry of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ decomposition. *Thermochimica Acta*, v. 399, p. 167-170.
- SIANG, J.-Y., LEE, C.-C., WANG, C.-H., WANG, W.-T., DENG, C.-Y., YEH, C.-T., & WANG, C.-B. (2010). Hydrogen production from steam reforming of ethanol using a ceria-supported iridium catalyst: Effect of different ceria supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 3456-3462.
- SILVA, C. L., GAMA, L. M., SANTOS, J. A., PAES JR., H. R., DOMINGUES, R. Z., & RANGEL, M. D. (2017). Effect of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder addition in the precursor solution on the properties of cathode films deposited by spray pyrolysis. *Matéria*, v. 22, p. 11800.
- SILVA, F. A., PONTES, I. D., WURZLER, G. T., ALONSO, C. G., MEDINA NETO, A. M., SCALIANTE, M. H., . . . FERNANDES-MACHADO, N. R. (2016). Production of hydrogen from bioethanol in $\text{Cu-Ni/Nb}_x\text{O}_y$ catalysts obtained by different preparation methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 8111-8119.
- SILVA, P. R., & SOARES, A. B. (2009). Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion. *Eclética Química*, v. 34, p.31-38.
- SIMONETTI, D., KUNKES, E., & DUMESIC, J. (2007). Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported. *Journal of Catalysis*, v. 247, p. 298–306.
- SINGH, S., ZUBENKO, D., & ROSEN, B. A. (2016). Influence of LaNiO_3 Shape on Its Solid-Phase Crystallization into Coke-Free Reforming Catalysts. *ACS Catalysis*, v. 6, p 4199–4205.
- SIS, L., & WIRTZ, G. (1973). STRUTURE AND PROPERTIES OF REDUCED LaCoO_3 . *Journal of Applied Physics*, v. 44, p. 12.
- SLAGTERN, A., SCHUURMAN, Y., LECLERCQ, C., VERYKIOS, X., & MIRODATOS, C. (1997). Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 172, p. 118-126.
- SMITH, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition* . Broken Sound Parkway: CRC Press.

- SOCCOL, C. R., VANDENBERGHE, L. P., MEDEIROS, A. B., KARP, S. G., BUCKERIDGE, M., RAMOS, L. P., . . . TORRES, F. A. (2010). Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4820-4825.
- SONG, H., MIRKELAMOGLU, B., & OZKAN, U. S. (2010). Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 382, p. 58-64.
- SOUZA, M., MOURA, J., & RANGEL, M. (2007). Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio. *Revista Matéria*, v. 12, p. 29-38.
- SOUZA, M., MOURA, J., & RANGEL, M. (2007). Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio. *Rev. Matér.*, v. 12, p. 29-38.
- STARR, C.; SEARL, M. F.; ALPERT, S.Y. (1992). Energy Sources: A Realistic Outlook . *Science*, v. 256, p. 981-986.
- SUDHEER, P. D., SEO, D., KIM, E.-J., CHAUHAN, S., CHUNAWALA, J., CHOI, & K.-Y. (2018). Production of (Z)-11-(heptanoyloxy)undec-9-enoic acid from ricinoleic acid by utilizing crude glycerol as sole carbon source in engineered *Escherichia coli* expressing BVMO-ADH-FadL. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 119, p. 45-51.
- SUN, J., QIU, X.-P., WU, F., & ZHU, W.-T. (2005). H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 437 – 445.
- TASCÓN, J. M., MENDIÓROZ, S., & TEJUCA, L. G. (1981). Preparation, Characterization and Catalytic Properties of LaMeO₃ Oxides. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, v. 124, p. 109.
- THERDTHIANWONG, A., SAKULKOAKIET, T., & THERDTHIANWONG, S. (2001). Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. *Science Asia*, 27, 193-198.
- TIEN-THAO, N., ZAHEDI-NIAKI, M. H., ALAMDARI, H., & KALIAGUINE, S. (2007). Effect of alkali additives over nanocrystalline Co–Cu-based perovskites as catalysts for higher-alcohol synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 348-357.

- TOOPS, T. J., WALTERS, A. B., & VANNICE, A. M. (2003). The effect of CO₂ and H₂O on the kinetics of NO reduction by CH₄ over a La₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 214, p. 292-307.
- TOYIR, J., GÉLIN, P., BELATEL, H., & A., K. (2010). Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} as a new potential anode component in solid oxide fuel cells integrating the concept of gradual internal reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 157, p. 451-455.
- TRANE-RESTRUP, R.; DAHL, S.; JENSEN, A.D. (2013). Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 15105-15118.
- U.S. Department of Energy Hydrogen, F. C. (2006). Hydrogen Posture Plan, U.S. . Department of Energy.
- URASAKI, K., TOKUNAGA, K., SEKINE, Y., MATSUKATA, M., & KIKUCHI, E. (2008). Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 600-604.
- VALANGE, S., BEAUCHAUD, A., BARRAULT, J., GABELICA, Z., DATURI, M., & CAN, F. (2007). antanum oxides for the selective synthesis of phytosterol esters: Correlation between catalytic and acid–base properties. *Journal of Catalysis*, v. 251, p. 113-122.
- VALDERRAMA, G., KIENNEMANN, A., & GOLDWASSER, M. (2008). Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}CoxO₃. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 142-148.
- VANDERAH, T., LMILLER, V., LEVIN, I., BELL, S., & NEGAS, T. (2004). Phase relations, crystal chemistry, and dielectric properties in sections of the La₂O₃–CaO–MgO–TiO₂ system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 2023-2038.
- VICENTE, J., EREÑA, J., MONTERO, C., AZKOITI, M. J., BILBAO, J., & GAYUBO, A. G. (2014). Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 18820-18834.
- VICTOR, R. A., ORLANDO, M. T., & FREITAS, J. C. (2007). PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E MICROESTRUTURAIIS DE MANGANITAS DOPADAS COM COBRE. *Quim. Nova*, , v. 30, p. 1517-1522.

- VIGNATTI, C., AVILA, M., APESTEGUÍA, C., & GARETTO, T. (2011). Study of the water-gas shift reaction over Pt supported on CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Catalysis Today*, v. 171, p. 297-303.
- VIRGINIE, M., ARAQUE, M., ROGER, A.-C., VARGAS, J., & KIENNEMANN, A. (2008). Comparative study of H₂ production by ethanol steam reforming on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8-d}: evidence of the Rh role on the deactivation process. *Catalysis Today*, v. 138 p. 21-27.
- VU, X. H., BENTRUP, U., HUNGER, M., HUNGER, R. X., ARMBRUSTER, U., & MARTIN, A. (2014). Direct synthesis of nanosized-ZSM-5/SBA-15 analog composites from preformed ZSM-5 precursors for improved catalytic performance as cracking catalyst. *Journal of Materials Science*, v. 49, p. 5676-5689.
- WANG, N., YU, X., WANG, Y., CHU, W., & LIU, M. (2013). A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. *Catalysis Today*, v. 212, p. 98-107.
- WANG, S., & LU, G. (1998). CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, p. 269-277.
- WENG, S.-F., HSIEH, H.-C., & LEE, C.-S. (2017). Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 2849-2860.
- WU, C., & WILLIAMS, P. T. (2010). A Novel Nano-Ni/SiO₂ Catalyst for Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 5993-5998.
- WU, G., LI, S., ZHANG, C., WANG, T., & GONG, J. (2014). Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 277-285.
- XU, J., ZHOU, W., LI, Z., WANG, J., & MA, J. (2009). Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 6646-6654.
- YASHUNSKY, V., LIRTSMAN, V., GOLOSOVSKY, M., DAVIDOV, D., & AROETI, B. (2010). Real-Time Monitoring of Epithelial Cell-Cell and Cell-Substrate

- Interactions by Infrared Surface Plasmon Spectroscopy. *Biophysical Journal*, v. 99, p. 4028-4036.
- ZHANG, B., CAI, W., LI, Y., YONG, & SHEN, X. W. (2008). Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4377-4386.
- ZHANG, B., TANG, X., LI, Y., CAI, W., XU, Y., & SHEN, W. (2006). Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. *Catalysis Communications*, v. 7, p. 367-372.
- ZHANG, B., TANG, X., LI, Y., XU, Y., & SHEN, W. (2007). Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2367 – 2373.
- ZHANG, B., TANG, X., LI, Y., XU, Y., & SHEN, W. (2007). Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2367-2373.
- ZHONG, Z., ANG, H., CHOONG, C., CHEN, L., HUANG, L., & LIN, J. (2009). The role of acidic sites and catalytic reaction pathways on the Rh/ZrO₂ catalysts for ethanol steam reforming. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, p. 872–880.
- ZHU, L.-J., LI, Y., TANG, Y.-Y., LI, Y.-M., & ZHANG, Q. (2017). The impacts of market reform on the market penetration of natural gas-fired electricity and renewable energy in China. *Petroleum Science*, v.14, p. 831-841.