



DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Ni, Cu E Ni-Cu EMBUTIDAS
EM CeO₂ PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A
VAPOR OXIDATIVA DE ETANOL

Ruan Carlos Vidal Rodrigues de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Henrique Poltronieri Pacheco
Fabio Souza Toniolo

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023

DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Ni, Cu E Ni-Cu EMBUTIDAS
EM CeO₂ PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A
VAPOR OXIDATIVA DE ETANOL

Ruan Carlos Vidal Rodrigues de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Henrique Poltronieri Pacheco, D.Sc.

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Prof. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2023

Oliveira, Ruan Carlos Vidal Rodrigues

Desenvolvimento de nanopartículas de Ni, Cu e Ni-Cu embutidas em CeO₂ para a produção de H₂ a partir da reforma a vapor oxidativa de etanol / Ruan Carlos Vidal Rodrigues de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XVII, 128 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Henrique Poltronieri Pacheco

Fabio Souza Toniolo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de

Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 120-128.

1. Hidrogênio. 2. Descarbonização. 3. Óxido de cério. 4. Nanopartículas embutidas. 5. Atividade catalítica. I. Pacheco, Henrique Poltronieri *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Nós não vamos salvar o mundo. Nós
vamos deixá-lo” - Interstellar*

*À minha avó, que a tempos nos deixou: o
amor que sinto por você transcende o
tempo e o espaço.
Ao meu avô, de quem sinto saudades*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, que me apoiou ao longo de toda minha vida, em todos os meus sonhos, projetos e decisões. Você é meu exemplo máximo de cuidado, dedicação, proteção empatia e amor incondicional. Em todas as vezes que eu me senti perdido, você iluminou o caminho. Eu não teria chegado até aqui sem você para me guiar, obrigado por tudo.

Ao meu pai, a pessoa que é sinônimo de perseverança, honestidade, trabalho duro e amor, com um coração capaz de acomodar o mundo. Você foi meu primeiro amigo, me fez vascaíno, e desde então, sempre esteve comigo em todos os momentos mais importantes da minha vida, demonstrando apoio incondicional. Eu não poderia ter tido um pai e uma mãe melhor, e gostaria que todas as pessoas pudessem ter essa oportunidade. Vocês dois são únicos, e tudo que eu sou hoje devo a vocês. Do fundo do meu coração, amo vocês.

À minha irmã, por tudo. As nossas conversas, brincadeiras, jogos e diversões que me fizeram passar por esse período de uma forma mais leve e descontraída. Você também é a prova do resultado da educação dos nossos pais, te amo.

A Lohana, minha amada parceira de vida, confidente e porto seguro. A pessoa com quem posso compartilhar meus maiores sonhos, felicidades, medos e preocupações. Uma vez ouvi falar de um amor que só acontece uma vez na vida, e tenho certeza de que você é o meu. Você é importante demais na minha vida, amo você.

Ao Henrique, por todo o conhecimento partilhado, incansável dedicação, paciência, boa vontade e trabalho duro comigo, e com todos ao seu redor. Você, além de minha referência acadêmica, se tornou um grande amigo.

Ao Fabio, por ter aceitado me orientar ao longo desses dois anos, por todo o auxílio e conselhos que me foram de grande valia. Agradeço muito a você pela oportunidade que me concedeu de participar do projeto com a GIZ durante meu mestrado.

Aos amigos do LCQ que deixei na UFRRJ: Gladson, Rodrigo, Neubi e Tati. Especialmente ao meu orientador da graduação, Glauco, que foi o responsável por me inserir no mundo da cinética.

Aos meus professores na UFRRJ: Glauco, Bruno, Leonardo, Waleska, Xicão e Cláudia, por terem colocados as pedras no caminho para que eu seguisse.

Aos amigos e companheiros de laboratório que o PEQ me trouxe: Gabriele, Pedro, Paulo, Christian, Amanda, Beatriz, Leonan, Katiane, Caio, Maynara, Vitor, Victória, Camilla, Ídia, Hebert, Guilherme, Cláudio, Clara, Débora, Jonas, Lorena, Matheus e Miguel. Especialmente a: Gabriele, Pedro, Paulo, Christian, Amanda, Beatriz e Katiane, por me acompanharem desde o início no PEQ, estarem comigo quase que diariamente e por toda a amizade que se desenvolveu no decorrer dos anos. Agradeço demais também a Victória, que além de uma companheira de laboratório no NUCAT, me auxiliou muito na minha pesquisa. Vocês trouxeram leveza, parceria e tornaram o meu dia a dia na UFRJ ao longo desses anos mais agradável. Obrigado por tudo.

Ao CNPQ e a GIZ, pelo financiamento desse projeto.

À Dora e ao Macarrão, por todo o apoio e incentivo ao longo do meu mestrado. Sem vocês não existe NUCAT.

Ao corpo técnico do NUCAT: Anacleto, Rodrigo, Evelyn, Lucas, Cláudio e Edimario. Vocês foram fundamentais ao longo da minha jornada.

À Carla do INT, que me ajudou demais nas caracterizações de microscopia, sempre presente e disposta a me ajudar.

A todo o pessoal do LabTech, pela infraestrutura e parceria fornecida nesses anos.

Aos meus amigos do Yu-Gi-Oh: Cello, Matt, Pierre, Gonza, Breno e Adriano, por todas as jogatinas, viagens e resenhas. Vocês tornaram o meu início turbulento de mestrado mais agradável, me ajudando a manter a mente sã.

Aos meus amigos da graduação: Matheus, Samuel, Bruno, Thássio, Artur e Jorge, por toda a parceria ao longo desses anos.

Aos meus amigos de vida: Dutra, Wen, Koga e Cáfaró. Embora não tenhamos o mesmo contato de anos atrás, vocês sempre serão importantes para mim.

A todos os professores, funcionários da coordenação, limpeza e segurança, que tornam possível a existência do PEQ.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Ni, Cu E Ni-Cu EMBUTIDAS EM CeO₂ PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR OXIDATIVA DE ETANOL

Ruan Carlos Vidal Rodrigues de Oliveira

Dezembro/2023

Orientadores: Henrique Poltronieri Pacheco

Fabio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

Este estudo apresenta uma nova abordagem na síntese de nanopartículas embutidas à base de Ni, Cu e Ni-Cu, com uma avaliação de desempenho e eficiência na produção de hidrogênio por meio do processo de reforma a vapor oxidativa de etanol. A caracterização dos materiais foi realizada com o objetivo de se analisar a estrutura cristalina, dispersão, composição química, perfis de redução, basicidade e disposição das nanopartículas. Adicionalmente, testes catalíticos foram conduzidos para determinar se as alterações estruturais nos materiais contribuíram para o aprimoramento do desempenho catalítico. A metodologia de síntese empregada proporcionou ao catalisador de 10 % Ni@CeO₂ maior resistência a desativação por deposição de coque, garantindo estabilidade e conversão de 100 % do etanol alimentado a 873 K após 90 h de reação, com 56 % de seletividade a hidrogênio. As caracterizações pós-reação de espectroscopia Raman e Termogravimetria demonstraram a menor formação de carbono para os materiais embutidos, evidenciando que a disposição das nanopartículas de NiO e CuO embutidas na matriz da céria foi capaz de aumentar a resistência a desativação por deposição de coque. Além disso, uma análise de viabilidade técnico-econômica foi conduzida para o processo, na qual se obteve um preço intermediário de venda do hidrogênio de US\$ 5,05/kg de H₂.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Ni, Cu AND Ni-Cu NANOPARTICLES EMBEDDED IN CeO₂ FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL OXIDATIVE STEAM REFORMING

Ruan Carlos Vidal Rodrigues de Oliveira

December/2023

Advisors: Henrique Poltronieri Pacheco

Fabio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

This study introduces a novel approach to synthesizing embedded Ni, Cu, and Ni-Cu-based nanoparticles, with an evaluation of performance and efficiency in hydrogen production through ethanol oxidative steam reforming. Material characterization aimed to analyze crystalline structure, dispersion, chemical composition, reduction profiles, basicity, and arrangement of nanoparticles. Additionally, catalytic tests were conducted to determine if structural changes in the materials contributed to the enhancement of catalytic performance. The synthesis methodology provided the 10% Ni@CeO₂ catalyst with greater resistance to deactivation by coke deposition, ensuring stability and 100% ethanol conversion at 873 K after 90 hours of reaction, with 56% hydrogen selectivity. Post-reaction characterizations using Raman spectroscopy and Thermogravimetry demonstrated lower carbon formation for embedded materials, indicating that the arrangement of NiO and CuO nanoparticles embedded in the ceria matrix increased resistance to deactivation by coke deposition. Furthermore, a techno-economic evaluation analysis was conducted for the process, resulting in an intermediate hydrogen selling price of US\$ 5.05/kg of H₂.

SUMÁRIO

<u>CAPÍTULO 1</u>	
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>1.1. Motivação</u>	1
<u>1.2. Objetivos</u>	4
<u>1.3. Esboço da Dissertação</u>	5
<u>CAPÍTULO 2</u>	
<u>REVISÃO DA LITERATURA</u>	6
<u>2.1. Reforma de Etanol</u>	6
<u>2.2. Termodinâmica da Reforma de Etanol</u>	8
<u>2.3. Mecanismo Cinético para a RVOE</u>	12
<u>2.4. Catalisadores para a RVOE</u>	17
<u>2.4.1. Princípio de Sabatier e sua Relação com a RVOE</u>	18
<u>2.4.2. Tipos de Catalisadores e suas Configurações para a RVOE</u>	22
<u>2.5. Origem das Vacâncias de Oxigênio no CeO₂</u>	27
<u>2.6. Efeito do Tamanho de Partícula na RVOE</u>	31
<u>2.7. Catalisadores Encapsulados</u>	33
<u>2.8. Avaliação Técnico-econômica da Produção de Hidrogênio por meio da Reforma a Vapor de Etanol</u>	39
<u>2.9. Considerações Finais</u>	40
<u>CAPÍTULO 3</u>	
<u>METODOLOGIA</u>	42
<u>3.1. Preparação dos Catalisadores</u>	42
<u>3.2. Caracterização dos Catalisadores</u>	44
<u>3.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)</u>	44
<u>3.2.2. Difração de Raios X (DRX)</u>	44
<u>3.2.3. Fisissorção de N₂</u>	45
<u>3.2.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)</u>	45
<u>3.2.5. Dessorção de CO₂ e NH₃ a Temperatura Programada (DTP)</u>	46
<u>3.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</u>	47
<u>3.2.7. Termogravimetria (TGA/DTG)</u>	47
<u>3.2.8. Espectroscopia Raman</u>	47
<u>3.3. Testes Catalíticos</u>	48

<u>3.4.</u> <u><i>Avaliação Técnico-econômica</i></u>	53
<u>3.4.1.</u> <u><i>Design do Processo</i></u>	53
<u>3.4.2.</u> <u><i>Análise Econômica</i></u>	55
<u>CAPÍTULO 4</u>	
<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	58
<u>4.1.</u> <u><i>Preparação dos Catalisadores</i></u>	58
<u>4.1.1.</u> <u><i>Composição Química</i></u>	58
<u>4.1.2.</u> <u><i>Fases Cristalinas</i></u>	58
<u>4.1.3.</u> <u><i>Propriedades Texturais</i></u>	63
<u>4.1.4.</u> <u><i>Perfis de Redução</i></u>	66
<u>4.1.5.</u> <u><i>Avaliação da Acidez e Basicidade da Superfície</i></u>	73
<u>4.1.6.</u> <u><i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i></u>	76
<u>4.2.</u> <u><i>Avaliação de Desempenho dos Catalisadores</i></u>	83
<u>4.2.1.</u> <u><i>Ensaio Catalítico</i></u>	83
<u>4.2.2.</u> <u><i>Testes de Estabilidade</i></u>	95
<u>4.2.3.</u> <u><i>Determinação de Regime Cinético</i></u>	98
<u>4.3.</u> <u><i>Caracterização dos Catalisadores Pós-Reação</i></u>	101
<u>4.4.</u> <u><i>Análise Técnico-econômica</i></u>	111
<u>CAPÍTULO 5</u>	
<u>CONCLUSÕES</u>	115
<u>5.1.</u> <u><i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i></u>	116
<u>Apêndice A</u>	117
<u><i>Tamanho Médio de Cristalito</i></u>	117
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	120

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1.1: Propriedades de diferentes combustíveis. Adaptado de: (RODRÍGUEZ et al., 2023).</u>	2
<u>Figura 2.1: Fluxograma dos principais processos termoquímicos para produção de H₂ a partir de etanol. Adaptado de: (CHEN et al., 2023).</u>	8
<u>Figura 2.2: Variação dos produtos da reforma a vapor oxidativa de etanol usando uma razão H₂O/EtOH/O₂ de 3:1:0.5, com ausência de catalisador em um reator Gibbs. Adaptado de: (RODRÍGUEZ et al., 2023).</u>	9
<u>Figura 2.3: Esquema geral da RVOE na forma de estruturas moleculares. Fonte: (PIO et al., 2021).</u>	13
<u>Figura 2.4: Abstração de H do etanol por meio de radicais hidroxila e H₂O, levando a formação de etóxi, 1-hidroxietil e 2-hidroxietil. Fonte: (PIO et al., 2021).</u>	14
<u>Figura 2.5: Consumo do 1-hidroxietil durante a RVOE na forma de estruturas moleculares. Fonte: (PIO et al., 2021).</u>	15
<u>Figura 2.6: Consumo do etóxi durante a RVOE na forma de estruturas moleculares. Fonte: (PIO et al., 2021).</u>	15
<u>Figura 2.7: Consumo do 2-hidroxietil durante a RVOE na forma de estruturas moleculares. Fonte: (PIO et al., 2021).</u>	16
<u>Figura 2.8: Distribuição dos catalisadores mais comumente utilizados para a RVOE. Adaptado de: (RODRÍGUEZ et al., 2023).</u>	17
<u>Figura 2.9: Representação esquemática do princípio de Sabatier. Adaptado de: (MEDFORD et al., 2015).</u>	19
<u>Figura 2.10: Gráfico de vulcão relacionando a taxa de reação para a produção de H₂ na RVOE versus a força de ligação do etanol em diferentes metais.</u>	20
<u>Figura 2.11: Distribuição eletrônica para diferentes metais nobres e de transição. Adaptado de: (CHEN et al., 2023)</u>	22

<u>Figura 2.12:</u> Conversão de etanol e seletividade a H ₂ para diferentes metais suportados em Al ₂ O ₃ na RVOE com razão molar H ₂ O/EtOH/O ₂ de 3:1:0,3. Adaptado de: (HUNG et al., 2012).	24
<u>Figura 2.13:</u> Capacidade redox do CeO ₂ e sua influência na criação de vacâncias de oxigênio. Adaptado de: (MALAVASI et al., 2010).	28
<u>Figura 2.14:</u> Processo de formação de vacâncias de oxigênio no CeO ₂ , onde um átomo de oxigênio se afasta abandonando dois elétrons que serão responsáveis por reduzir duas espécies de Ce ⁴⁺ a Ce ³⁺ . Adaptado de: (SKORODUMOVA et al., 2002).	30
<u>Figura 2.15:</u> Criação de vacâncias de oxigênio no CeO ₂ enquanto ocorrem reações de oxidação de CO, CH _x e depósitos de carbono.	31
<u>Figura 2.16:</u> Diferentes tipos de estruturas encapsuladas. Adaptado de: (MARINHO, 2021).	34
<u>Figura 2.17:</u> Esquemática de diferentes tipos de core@shell baseados na morfologia. Fonte: (DAS et al., 2020).	35
<u>Figura 2.18:</u> Representação esquemática de nanopartículas de ouro incorporadas em uma matriz de sílica mesoporosa. Fonte: (DE ROGATIS et al., 2010).	37
<u>Figura 3.1:</u> Metodologia de preparação para os catalisadores embutidos.	43
<u>Figura 3.2:</u> Preparação dos catalisadores embutidos com Ni.	43
<u>Figura 3.3:</u> Amostras obtidas pelo processo sol-gel após a etapa de tratamento térmico.	44
<u>Figura 3.4:</u> Visualização esquemática da unidade experimental adotada. Adaptado de: (PACHECO, 2019).	52
<u>Figura 3.5:</u> Fluxograma do processo de RVOE usando Aspen Plus.	54
<u>Figura 3.6:</u> Fluxograma do processo de RVOE usando Aspen Plus após integração energética.	56
<u>Figura 4.1:</u> Padrões de DRX das amostras com Ni após o tratamento térmico.	60
<u>Figura 4.2:</u> Padrões de DRX das amostras com Cu após o tratamento térmico.	61
<u>Figura 4.3:</u> Padrões de DRX das amostras com Cu e Ni após o tratamento térmico.	62
<u>Figura 4.4:</u> Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores.	64
<u>Figura 4.5:</u> Resultados de área específica por fisissorção de N ₂ .	65
<u>Figura 4.6:</u> Perfis de RTP – 10 % H ₂ /He para os catalisadores de Ni.	68
<u>Figura 4.7:</u> Perfis de RTP – 10 % H ₂ /He para os catalisadores de Cu.	70

<u>Figura 4.8:</u> Perfis de RTP – 10 % H ₂ /He para os catalisadores de Ni-Cu.	72
<u>Figura 4.9:</u> Perfis de DTP utilizando CO ₂ como molécula sonda para quantificação dos sítios básicos dos catalisadores embutidos.	74
<u>Figura 4.10:</u> Perfis de DTP utilizando NH ₃ como molécula sonda para quantificação dos sítios ácidos dos catalisadores embutidos.	75
<u>Figura 4.11:</u> Imagens de MET para a amostra de CeO ₂ .	76
<u>Figura 4.12:</u> Imagens de MET para a amostra 10 % Ni@CeO ₂ .	77
<u>Figura 4.13:</u> Mapeamento elementar e espectro de EDX para a amostra 10 % Ni@CeO ₂ . Elementos: Ni (verde), O (amarelo) e Ce (vermelho).	79
<u>Figura 4.14:</u> Imagens de MET para a amostra 5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂ .	80
<u>Figura 4.15:</u> Mapeamento elementar para a amostra 5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂ . Elementos: Ni (verde), Cu (azul), Ce (vermelho) e O (amarelo).	81
<u>Figura 4.16:</u> Imagens de MET para a amostra 10 % Cu@CeO ₂ .	82
<u>Figura 4.17:</u> Mapeamento elementar para a amostra 10 % Cu@CeO ₂ . Elementos: Cu (azul), O (amarelo) e Ce (vermelho).	82
<u>Figura 4.18:</u> Perfis de conversão dos catalisadores embutidos e suportados de Ni. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h ⁻¹ ·gcat ⁻¹ . As linhas de tendência foram utilizadas para uma melhor visualização.	83
<u>Figura 4.19:</u> Perfis de conversão e seletividade dos catalisadores embutidos e suportados de Ni após 20 h de reação. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h ⁻¹ ·gcat ⁻¹ .	86
<u>Figura 4.20:</u> Rendimento de H ₂ dos catalisadores embutidos e suportados de Ni. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h ⁻¹ ·gcat ⁻¹ .	88
<u>Figura 4.21:</u> Perfis de conversão dos catalisadores embutidos e suportados de Ni-Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h ⁻¹ ·gcat ⁻¹ . As linhas de tendência foram utilizadas para uma melhor visualização.	89
<u>Figura 4.22:</u> Perfis de conversão e seletividade dos catalisadores embutidos e suportados de Ni-Cu após 20 h de reação. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h ⁻¹ ·gcat ⁻¹ .	91

- Figura 4.23:** Rendimento de H₂ dos catalisadores embutidos e suportados de Ni-Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. 92
- Figura 4.24:** Perfis de conversão dos catalisadores embutidos e suportados de Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. As linhas de tendência foram utilizadas para uma melhor visualização. 93
- Figura 4.25:** Perfis de conversão e seletividade dos catalisadores embutidos e suportados de Cu após 20 h de reação. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. 95
- Figura 4.26:** Teste de estabilidade relacionando a conversão de etanol e a distribuição de produtos para a amostra 10 % Ni@CeO₂. A reação foi conduzida a 1 bar, 873 K por 90 h com um GHSV de 96
- Figura 4.27:** Teste de estabilidade relacionando a conversão de etanol e distribuição de produtos para a amostra 10 % Ni/CeO₂. A reação foi conduzida a 1 bar, 873 K por 90 h com um GHSV de 97
- Figura 4.28:** Rendimento de H₂ dos catalisadores embutidos e suportados de Ni. As reações foram conduzidas a 1 bar, 873 K por 90 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. 98
- Figura 4.29:** Perfis de conversão utilizando 1 mg da amostra 10 % Ni@CeO₂ a 823 K. 100
- Figura 4.30:** Espectros de Raman para os catalisadores 10 % Ni@CeO₂ e 10 % Ni/CeO₂ antes da reação. 102
- Figura 4.31:** Espectros de Raman para os catalisadores de 10 % Ni@CeO₂ e 10 % Ni/CeO₂ após a reação. As reações foram conduzidas em 773 K, 823 K e 873 K por 20 h a 1 bar com um GHSV 103
- Figura 4.32:** Espectros de Raman para os catalisadores 5 % Ni-5% Cu@CeO₂ e 5 % Ni-5% Cu/CeO₂ antes da reação. 104
- Figura 4.33:** Espectros de Raman para os catalisadores de 5 % Ni-5% Cu@CeO₂ e 5 % Ni-5% Cu/CeO₂ após a reação. As reações foram conduzidas em 773 K, 823 K e 873 K por 20 h a 1 bar com um GHSV 105

<u>Figura 4.34:</u> Espectro de Raman para os catalisadores 10 % Cu@CeO ₂ e 10 % Cu/CeO ₂ antes da reação.	106
<u>Figura 4.35:</u> Espectros de Raman para os catalisadores de 10 % Cu@CeO ₂ e 10 % Cu/CeO ₂ após a reação. As reações foram conduzidas em 773 K, 823 K e 873 K por 20 h a 1 bar com um GHSV	107
<u>Figura 4.36:</u> Perfis de TG pós-reação para os catalisadores embutidos e suportado à base de Ni, nas temperaturas de 773 K, 823 K, e 873 K.	108
<u>Figura 4.37:</u> Perfis de TG pós-reação para os catalisadores embutidos e suportado à base de Ni-Cu, nas temperaturas de 773 K e 873 K.	109
<u>Figura 4.38:</u> Perfis de TG pós-reação para os catalisadores embutidos e suportado à base de Cu, nas temperaturas de 773 K, 823 K, e 873 K.	111
<u>Figura 4.39:</u> Contribuição dos insumos no custo final das matérias-primas.	112
<u>Figura 4.40:</u> Influência do preço do etanol e do CAPEX no preço do hidrogênio.	113
<u>Figura 4.41:</u> Influência da TIR no preço de venda do hidrogênio.	113

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 3.1: Custos associados a matérias-primas e utilidades necessárias ao processo.</u>	57
<u>Tabela 4.1: Resultados obtidos por FRX.</u>	58
<u>Tabela 4.2: Classificação dos poros segundo seu diâmetro. Fonte: (GREGG & SING, 1982).</u>	63
<u>Tabela 4.3: Área e porosidade dos catalisadores por fisissorção de N₂.</u>	66
<u>Tabela 4.4: Grau de redução e quantidade de H₂ adsorvida para redução das espécies de NiO e CeO₂.</u>	69
<u>Tabela 4.5: Grau de redução e quantidade de H₂ adsorvida para redução das espécies de CuO e CeO₂.</u>	71
<u>Tabela 4.6: Grau de redução e quantidade de H₂ adsorvida para redução das espécies de CuO, NiO e CeO₂.</u>	73
<u>Tabela 4.7: Quantificação dos sítios básicos por DTP de CO₂.</u>	75
<u>Tabela 4.8: Seletividade e conversão dos produtos da RVOE após 20 h de reação para os catalisadores de Ni. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K com um GHSV de</u>	84
<u>Tabela 4.9: Seletividade e conversão dos produtos da RVOE após 20 h de reação para os catalisadores de Ni-Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K com um GHSV de</u>	90
<u>Tabela 4.10: Seletividade e conversão dos produtos da RVOE após 20 h de reação para os catalisadores de Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K com um GHSV de</u>	94
<u>Tabela 4.11: Relação entre as intensidades das bandas D e G - $I_{(D)}/I_{(G)}$ - para o carbono amorfo e grafítico.</u>	104

Tabela 4.12: Relação entre as intensidades das bandas D e G - $I_{(D)}/I_{(G)}$ - para o carbono amorfo e grafítico. 106

Tabela 4.13: Relação entre as intensidades das bandas D e G - $I_{(D)}/I_{(G)}$ - para o carbono amorfo e grafítico. 107

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

O aquecimento global, a crise energética, as recentes mudanças climáticas e seu notável impacto negativo no meio ambiente e saúde humana evidenciam a necessidade de uma mudança significativa e sistemática na fonte energética dos processos industriais (SHARMA *et al.*, 2017). Atualmente, estima-se que cerca de 84 % de toda a energia consumida diariamente ao redor do mundo seja advinda de combustíveis fósseis, cuja extensa utilização, além de ser uma fonte não renovável de energia, resulta no agravamento do efeito estufa - resultado da liberação excessiva de gases tóxicos e nocivos na atmosfera como CO₂, CH₄, N₂O, SO_x e NO_x (ANIL *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2023). Por exemplo, a concentração atmosférica de CO₂ era de 410 ppm em 2019, com crescimento a uma taxa de 2 ppm por ano e prevista para exceder 450 ppm até 2050 (ANIL *et al.*, 2022). Esse contexto, associado aos conflitos resultantes de instabilidade geopolítica em relação à posse, à distribuição e ao número limitado de reservas de combustíveis fósseis frente a uma necessidade mundial crescente no setor energético, estimula cada vez mais a busca por fontes alternativas de energia limpa. Energias eólica, solar, marítima e as provenientes de biomassa são opções viáveis para uma mudança gradual da matriz energética; contudo, algumas dessas fontes apresentam limitações em relação à localidade, ao seu regime intermitente e à sua instabilidade (CHEN *et al.*, 2023).

Nesse panorama, o H₂ quando obtido a partir de uma matriz energética limpa surge como uma fonte de energia sustentável e uma eficiente rota de descarbonização, uma vez que tem um alto potencial como carreador de energia associado a uma alta eficiência energética por gerar poucas emissões - o resultado da sua combustão é apenas

vapor d'água (CHEN *et al.*, 2023). Em uma comparação com outros combustíveis disponíveis, o H₂ também é o que apresenta a maior energia específica (141,9 kJ·g⁻¹), como ilustrado pela Figura 1.1 (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

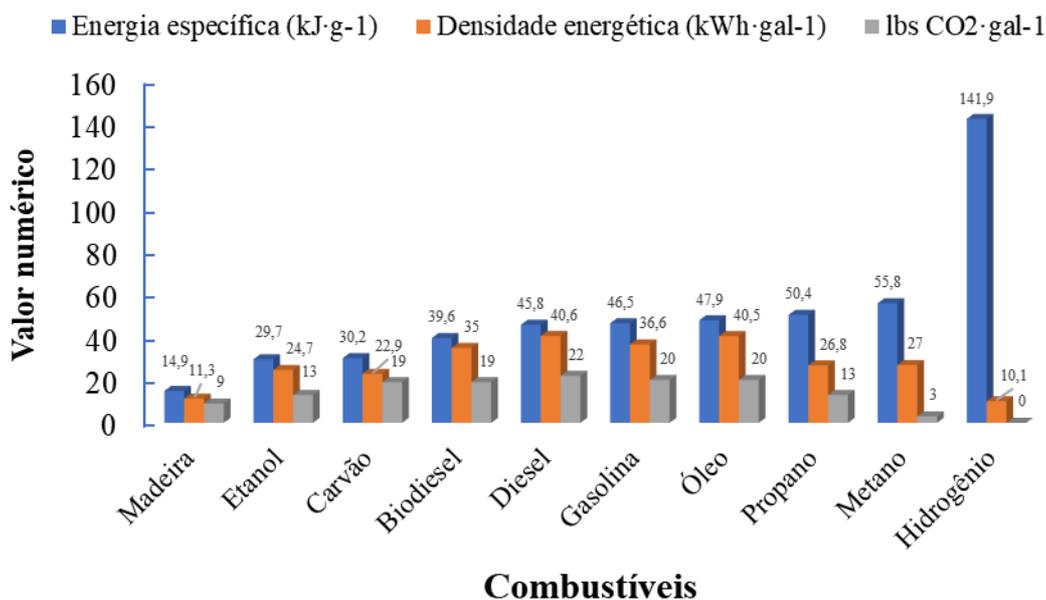


Figura 1.1: Propriedades de diferentes combustíveis. Adaptado de: (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

Na indústria petroquímica o H₂ é utilizado principalmente para conversão de hidrocarbonetos (31 %), obtenção de metanol (10 %), produção de amônia (51 %), fabricação de vidro, processamento de formol, entre outros (8 %). Atualmente, o H₂ tem ganhado bastante destaque como vetor energético para o setor de transporte, geração de calor em sistemas de aquecimento e produção de eletricidade em células a combustível (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). As células a combustível baseadas em hidrogênio são uma tecnologia que tem recebido uma atenção especial em função da sua alta conversão energética, além de possuir uma maior eficiência e gerar menos poluentes quando comparada aos motores de combustão tradicionais (GRELUK *et al.*, 2016). O principal desafio nessa tecnologia são os problemas relativos ao armazenamento de H₂, uma vez que é inflamável e necessita de grandes cilindros de alimentação devido à sua baixa densidade (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

O H₂ pode ser produzido a partir de três rotas principais: conversões termoquímicas, envolvendo os processos de pirólise, gaseificação e reforma; conversão bioquímica, envolvendo processos biológicos como fotofermentação, fermentação

escura, biofotólise, reações de deslocamento gás-água biológicas; e a partir da fotólise e eletrólise da água (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023; SHARMA *et al.*, 2017). Os processos de fotólise e eletrólise da água apresentam como principal limitação sua viabilidade econômica, ao passo que os processos biológicos são limitados por uma baixa taxa de produção de H₂ (SHARMA *et al.*, 2017). Dessa forma, do ponto de vista econômico, os processos de reforma são os mais eficientes e mais comumente utilizados industrialmente. Atualmente, o H₂ pode ser produzido a partir de combustíveis fósseis ou fontes renováveis. O H₂ obtido a partir de combustíveis fósseis, também conhecido como H₂ preto/cinza, responde a cerca de 96 % de todo o H₂ produzido industrialmente, sendo proveniente dos processos de reforma do gás natural, gaseificação do carbono e craqueamento de petróleo (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). Entre as fontes renováveis, a conversão da biomassa é uma das rotas mais relevantes, com enfoque nos seus métodos de conversão em biocombustíveis líquidos intermediários (RUOCCO *et al.*, 2019). Nesse campo podemos destacar a presença de álcoois (glicerol, metanol, etanol) como matéria-prima para a produção de H₂, uma vez que se decompõem facilmente na presença de vapor d'água. O metanol foi um dos primeiros álcoois utilizados para os processos de reforma para produção de H₂; contudo, sua elevada toxicidade limita sua utilização (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

Entre os álcoois, o etanol é a matéria-prima ideal para a produção de H₂ em função de sua baixa toxicidade e menor exigência de temperatura de reforma quando comparado ao metanol, além de possuir um elevado calor de vaporização, facilidade de manuseio, armazenamento, transporte e baixa reatividade (WANG *et al.*, 2019). O bioetanol pode ser produzido a partir da fermentação da biomassa utilizando culturas energéticas, resíduos agrícolas industriais, madeira, entre outros (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023; WU & YANG 2023). No cenário brasileiro, a produção de etanol é uma parte fundamental da indústria de biocombustíveis. A produção e consumo de etanol como combustível no Brasil foi incentivada pela criação do programa Proálcool na década de 1970, durante a crise do petróleo, ajudando o Brasil a se tornar um dos líderes globais na produção de biocombustíveis. Além disso, a produção brasileira de etanol é favorecida pelas condições climáticas e pela vasta área de terra adequada para o cultivo da cana de açúcar. O Brasil é o maior produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar do mundo, e o segundo maior produtor global, atrás apenas dos Estados Unidos, onde a

produção é majoritariamente derivada do milho (NOGUEIRA *et al.*, 2023). A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar possui uma série de vantagens em relação a outras culturas energéticas, como por exemplo: o etanol obtido pela cana é mais fácil de ser extraído quando comparado ao milho, uma vez que é um subproduto do açúcar; a obtenção de etanol a partir da cana é mais barata em relação ao milho, visto que não consome fontes externas de energia para sua produção; e a geração a partir da cana origina subprodutos importantes de alto valor energético, como o bagaço e a vinhaça (MACHADO, 2021).

Os métodos mais comumente utilizados para produzir H₂ a partir do etanol incluem a reforma a vapor (RV), oxidação parcial (OP) e reforma a vapor oxidativa (RVO). A principal vantagem da reforma a vapor oxidativa de etanol (RVOE) em comparação com a reforma a vapor de etanol (RVE) tradicional é a condução de um processo mais próximo da neutralidade térmica, além da alimentação de O₂ no sistema, o que auxilia na remoção de espécies de carbono depositadas na superfície catalítica – uma questão crítica para os processos de reforma (RUOCCO *et al.*, 2019). Um dos principais objetos de estudo nesse processo é o desenvolvimento e utilização de catalisadores visando otimizar as taxas reacionais. Nesse contexto, uma análise complexa dos catalisadores em relação ao tipo de suporte, fase ativa, métodos de preparação, morfologias, além das propriedades físico-químicas como redutibilidade, dispersão metálica, área específica, tamanho do cristalito, estabilidade e quantificação de sítios ácidos e básicos são fundamentais para se determinar a atividade catalítica. Além disso, parâmetros operacionais como a razão molar H₂O/EtOH/O₂, vazão de alimentação, temperatura e velocidade espacial devem ser analisados para se obter um processo com maior conversão de etanol e seletividade a H₂ (WU & YANG, 2023).

1.2. Objetivos

Nesse panorama, o objetivo desse estudo é avaliar uma nova metodologia de síntese para catalisadores de Ni, Cu e Ni-Cu por meio de um processo sol-gel, para a produção de hidrogênio a partir da RVOE. Abaixo serão listados os objetivos específicos, que serão discutidos ao longo desse texto:

- Preparação dos catalisadores embutidos e suportados que serão submetidos aos testes catalíticos;
- Caracterização dos materiais produzidos para avaliar se a metodologia de síntese foi bem-sucedida;
- Realização de ensaios catalíticos para avaliar a influência da síntese adotada em termos de estabilidade, conversão de etanol, seletividade a H₂ e rendimento, assim como analisar a dopagem dos materiais com Cu.
- Caracterização dos catalisadores pós-reação, para avaliar se a metodologia de síntese abordada aumentou a resistência dos materiais à deposição de coque.
- Realização de um estudo de avaliação técnico-econômica do processo, visando analisar a viabilidade à nível industrial.

1.3. Esboço da Dissertação

Esse documento está dividido em quatro capítulos principais após esta introdução. O Capítulo 2 apresenta uma perspectiva geral sobre a termodinâmica e o mecanismo cinético para as reações de RVOE, bem como os principais catalisadores utilizados e a metodologia de síntese abordada. Na sequência, o Capítulo 3 aborda todos os métodos experimentais empregados neste trabalho. O Capítulo 4 discute os resultados obtidos, com o intuito de avaliar os catalisadores produzidos, correlacionando com suas caracterizações. Além disso, uma discussão sobre a viabilidade técnico-econômica do processo é também realizada. Por fim, o Capítulo 5 conclui o texto e inclui sugestões e perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Reforma de Etanol

O etanol é um líquido incolor, volátil, solúvel em água e polar devido à presença do grupo hidroxila. Sua reatividade permite sua transformação em produtos industriais, como por exemplo via reações de desidrogenação, desidratação, condensação e oxidação. H_2 pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas como metano, metanol, etanol, diesel, gasolina e demais insumos contendo átomos de hidrogênio; contudo, a maior parcela produzida industrialmente ainda é derivada de combustíveis fósseis (CHEN *et al.*, 2023). O processo de produção de H_2 por meio da reforma de bioetanol surge como uma fonte promissora de energia limpa, visto que o etanol utilizado como matéria-prima nesse processo é produzido a partir da fermentação da biomassa, favorecendo a descarbonização do processo por meio da redução das emissões de CO_2 , uma vez que o montante produzido durante a reforma do bioetanol é consumido pelas plantas durante o processo de fotossíntese (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). A alta energia específica e a baixa toxicidade associadas a uma rede consolidada de armazenamento, transporte e distribuição desde a criação do programa Proálcool no Brasil, tornam o bioetanol uma excelente matéria-prima para a produção de H_2 (GRELUK *et al.*, 2016). De acordo com dados de 2018-2019 da Agência Internacional de Energia, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo, respondendo por cerca de 7.950 milhões de galões ou 28 % de todo o etanol produzido, atrás apenas dos Estados Unidos com 16.100 milhões de galões ou 56 % do total (CHEN *et al.*, 2023). O processo de RVE foi baseado na RV do metano e é o mais aplicado a nível industrial,

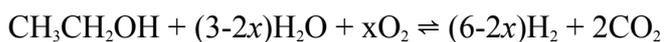
envolvendo reações de reforma a vapor e reações de deslocamento gás-água para produzir H₂ de acordo com as Reações 2.1 e 2.2 (CHEN *et al.*, 2023).



Esse processo é caracterizado pela produção de uma corrente rica em H₂, mas sua entalpia revela uma natureza altamente endotérmica, necessitando de um alto gasto energético e elevadas temperaturas de reação (próximas a 973 K) para realizar a conversão total do etanol (AKDIM *et al.*, 2008; OGO & SEKINE 2020). A oxidação parcial de etanol foi desenvolvida com o intuito de trabalhar-se com um processo com baixo gasto energético por meio da utilização de oxigênio em vez de água. Como essa reação é altamente exotérmica, a conversão total de etanol pode ser obtida em faixas mais brandas de temperatura (523 K - 623 K); contudo, o baixo rendimento de H₂ e a presença de subprodutos indesejados, resultado da oxidação parcial, são fatores limitantes desse processo (RUOCCO *et al.*, 2019). A Reação 2.3 ilustra esse processo (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



Para contornar esse desafio, foi criado um processo que acopla os dois anteriores, em que a etapa exotérmica de oxidação parcial fornece o calor necessário para a etapa endotérmica da reforma a vapor, produzindo um sistema mais próximo da neutralidade em termos energéticos, como ilustrado pela Reação 2.4 (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



$$\Delta H_{298K} = [173,3 - (483,6x)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.4)$$

Dessa forma, é possível variar a proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ com o intuito de trabalhar-se mais próximo da neutralidade térmica, operando em faixas mais amenas de temperatura (673 K - 773 K), com um menor consumo energético quando comparado à RV tradicional, menor desativação dos catalisadores (perda de atividade catalítica) - seja por deposição de coque ou sinterização da fase ativa - e com uma seletividade para H_2 maior que na oxidação parcial (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023; OGO & SEKINE 2020). Um resumo esquemático dos três processos incluindo as principais rotas reacionais podem ser exemplificadas na Figura 2.1.

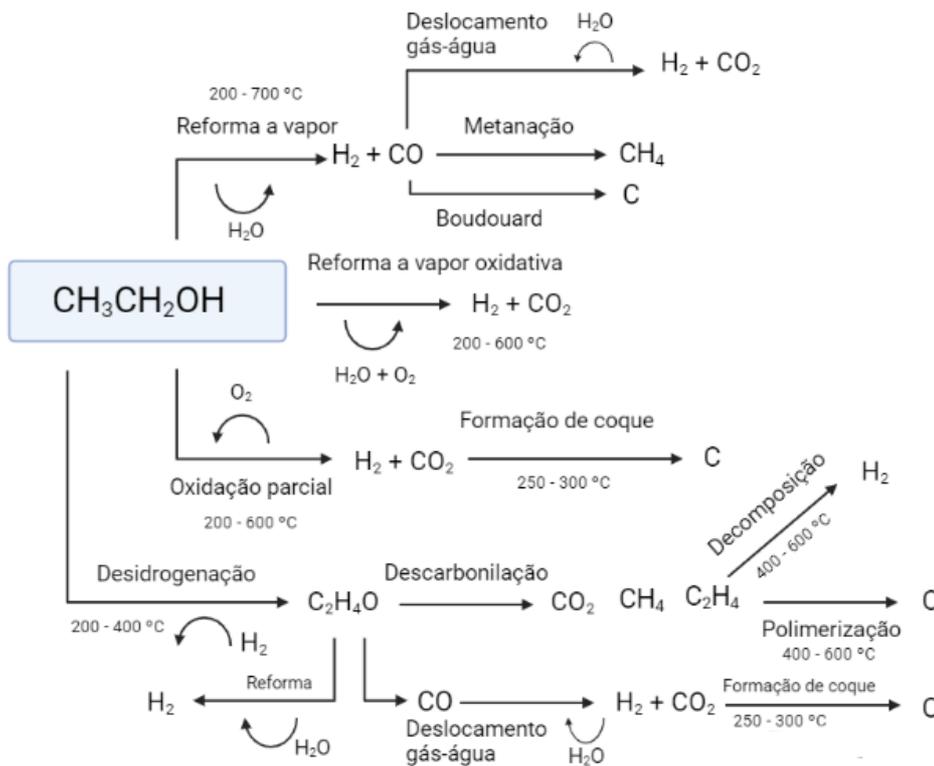


Figura 2.1: Fluxograma dos principais processos termoquímicos para produção de H_2 a partir de etanol.

Adaptado de: (CHEN *et al.*, 2023).

2.2. Termodinâmica da Reforma de Etanol

A Figura 2.2 ilustra a variação da fração molar dos produtos da RVOE com o aumento da temperatura a partir de simulações termodinâmicas. Em condições amenas

de temperatura (< 573 K) a produção de CO₂, H₂ e CH₄ e o consumo de H₂O e CO são favorecidos em função da predominância das reações de deslocamento gás-água (Reação 2.2), assim como das reações de metanação (Reações 2.5 e 2.6). A decomposição de etanol também pode levar a formação de CO, CH₄ e H₂ (Reação 2.7) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

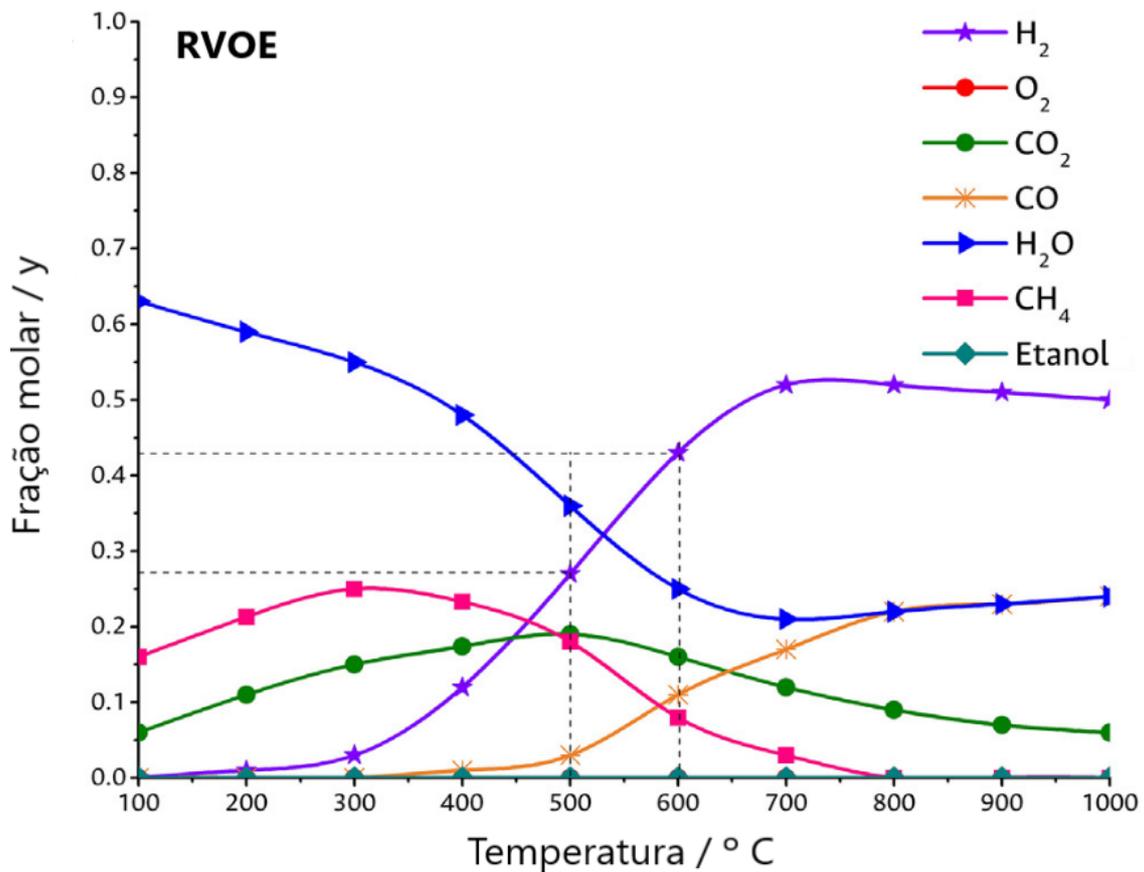
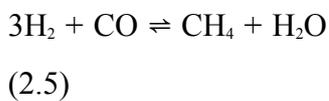
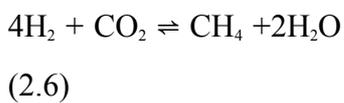


Figura 2.2: Variação dos produtos da reforma a vapor oxidativa de etanol usando uma razão H₂O/EtOH/O₂ de 3:1:0.5, com ausência de catalisador em um reator Gibbs. **Adaptado de:** (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



$$\Delta H_{298K} = -206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298K} = -165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Com o aumento da temperatura acima de 673 K, a distribuição de CO e H₂ aumenta concomitantemente com a diminuição de CH₄ e CO₂ devido às reações de reforma a vapor e reforma a seco do metano, respectivamente (Reações 2.8 e 2.9) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



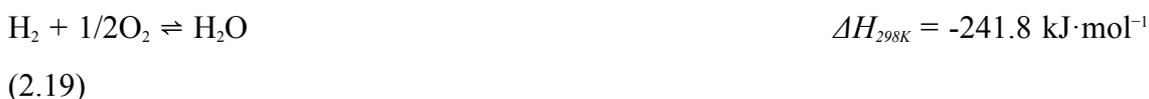
Com o aumento da temperatura acima de 573 K a produção de gás de síntese é favorecida (Reação 2.10), assim como as reações de Boudouard (Reação 2.11) - responsáveis pela formação de coque na superfície catalítica (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



As reações de decomposição do metano (Reação 2.12) e as reações de desidratação de etanol (Reação 2.13) - levando à formação de etileno, que polimeriza formando compostos aromáticos (Reação 2.14) - também são responsáveis pela desativação dos catalisadores por deposição de coque (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



A alimentação de O₂ nesse tipo de reforma aumenta a produção de CO₂, como evidenciado pelas Reações 2.15 - 2.19 (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

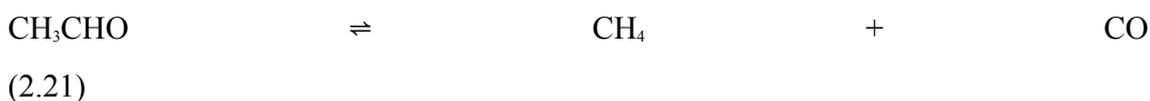


A literatura também relata a formação de outros produtos em condições intermediárias de reação: acetaldeído, proveniente da desidrogenação de etanol (Reação 2.20); etileno por meio de reações de desidratação de etanol (Reação 2.13); crotonaldeído, ácido acético e demais subprodutos oxigenados são relatados em baixas temperaturas. As reações de desidrogenação e desidratação de etanol para a formação de

acetaldeído e etileno, respectivamente, são reações mais rápidas que as reações de reforma, logo têm maior predominância em condições mais brandas de temperatura, ao contrário de H₂ e CO, que tem maior seletividade acima de 773 K (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



O acetaldeído é um dos principais intermediários de reação, podendo ser formado em temperaturas inferiores a 773 K, por meio das reações de desidrogenação do etanol. Com o aumento da temperatura, as reações de decomposição (Reação 2.21) e reforma a vapor de acetaldeído (Reação 2.22) favorecem a produção de CH₄, CO e H₂ (WANG *et al.*, 2013).



A RVOE é uma reação com alta sensibilidade à temperatura de reação, de forma que o direcionamento a determinados produtos pode ser alcançado ao se trabalhar numa faixa específica de temperatura. Em condições mais amenas, as reações de desidrogenação e desidratação são favorecidas, levando a alguns subprodutos indesejados como o etileno (precursor do coque), com baixa seletividade para o H₂. Com o intuito de aumentar-se a seletividade para H₂, o ideal é trabalhar em condições de temperaturas mais elevadas (> 873 K); contudo, a formação de depósitos de carbono e de CO (que é um veneno para células combustíveis) é uma limitação. Nesse sentido, a operação em faixas intermediárias de reação (673 K < T < 873 K), que levem a uma menor formação de produtos indesejados e menor gasto energético (apesar da menor seletividade a H₂), é mais amplamente analisada (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

2.3. Mecanismo Cinético para a RVOE

PIO *et al.* (2021) propuseram um mecanismo cinético detalhado para a RVOE com um catalisador de Pt-Ni/CeO₂-SiO₂ por meio da comparação entre um mecanismo de reação de base empírica com um mecanismo elementar de base teórica. O mecanismo de reação envolve inicialmente a adsorção dissociativa de etanol na superfície catalítica para formar espécies etóxi, que seriam transformadas em acetaldeído para enfim serem convertidas em produtos de reforma - CH₄, H₂ e CO₂. O CH₄ pode ser oxidado a H₂O e CO₂ até que o oxigênio seja completamente consumido, como mostra a Reação 2.17.

A primeira reação pode ser entendida como resultado de duas reações consecutivas, representando uma combinação de etapas elementares. Inicialmente ocorre a desidrogenação de etanol (Reação 2.20) levando a formação de acetaldeído, que se decompõe em CH₄ e CO pela Reação 2.21.

O esquema ilustrado na Figura 2.3 resume a taxa de produção bem como as principais vias de reação em diferentes condições de temperatura para a RVOE (PIO *et al.*, 2021). As linhas pretas representam as reações relevantes em todas as faixas de temperatura analisadas, enquanto as linhas azuis representam os caminhos importantes em condições de baixa temperatura e as linhas vermelhas, as reações significativas apenas em alta temperatura. A taxa de ramificação das reações é explicitada pela espessura das linhas, de forma que as linhas sólidas representam reações em maior ocorrência que as linhas tracejadas.

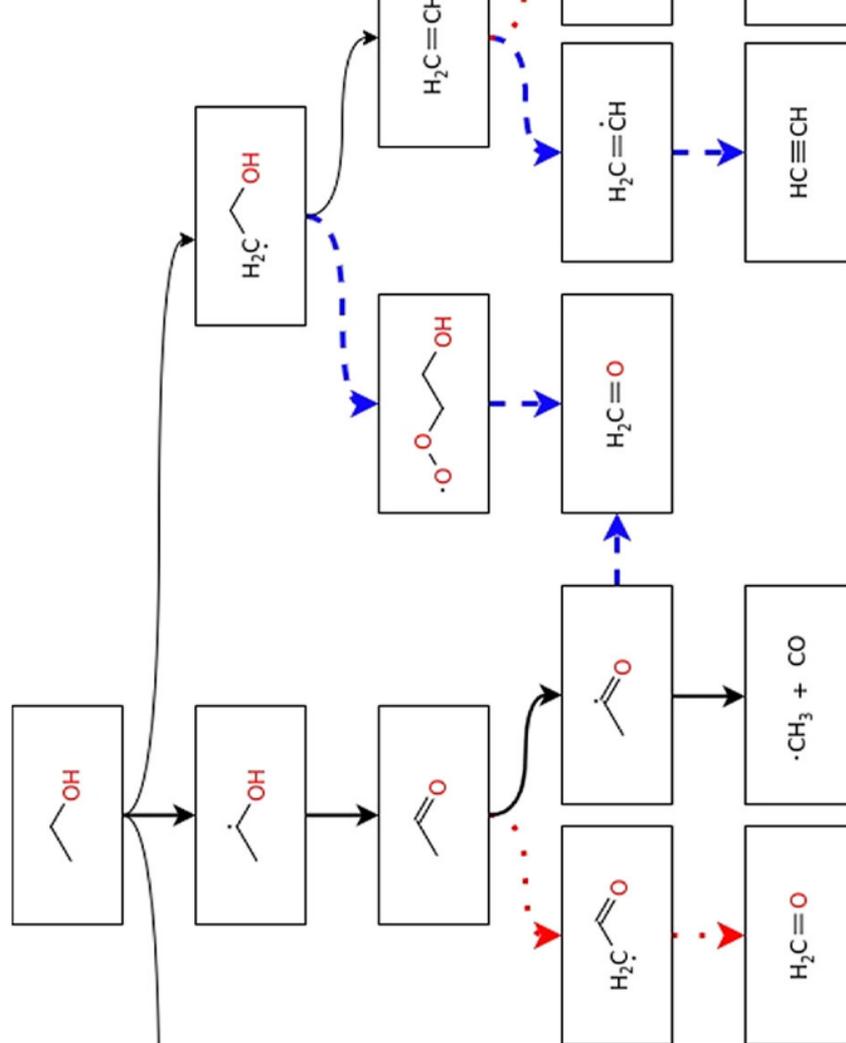


Figura 2.3: Esquema geral da RVOE na forma de estruturas moleculares. **Fonte:** (PIO et al., 2021).

A abstração de H do etanol por meio de radicais hidroxila e H_2O representam as reações primárias decorrentes da adsorção de etanol na superfície do catalisador, levando à formação de três produtos principais: o radical etóxi ($CH_3CH_2O\cdot$), o radical 1-hidroxi-etil ($CH_3CHOH\cdot$) e o radical 2-hidroxi-etil ($CH_2CH_2OH\cdot$), como ilustrado pela Figura 2.4.

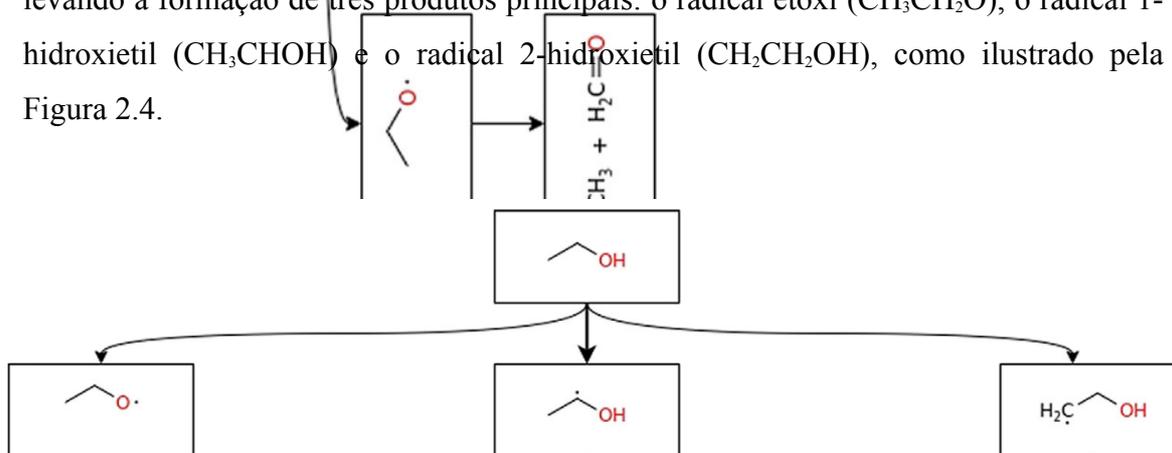


Figura 2.4: Abstração de H do etanol por meio de radicais hidroxila e H_2O , levando a formação de etóxi, 1-hidroxi-etil e 2-hidroxi-etil. **Fonte:** (PIO et al., 2021).

O 1-hidroxi-etil é o produto majoritário em todas as faixas de temperatura, levando à formação de acetaldeído seguido de duas reações paralelas, que vão ocorrer

dependendo da faixa de temperatura. Em todas as faixas de temperatura ocorre a formação do radical acetil (CH_3CO), ao passo que em altas temperaturas a formação do radical CH_2CHO é concorrente. O radical acetil pode ser transformado em formaldeído (em condições brandas de temperatura) ou em monóxido de carbono e no radical metil. Esse metil formado sofre reações de terminação de cadeia formando metano. Enquanto isso, o consumo do radical CH_2CHO em formaldeído é significativo apenas em altas temperaturas. A soma dessas etapas elementares está relacionada à macrocinética da reação de RV, descrita pelas reações de desidrogenação do etanol (Reação 2.20) e decomposição de acetaldeído (Reação 2.21). A Figura 2.5 ilustra esse processo (PIO *et al.*, 2021).

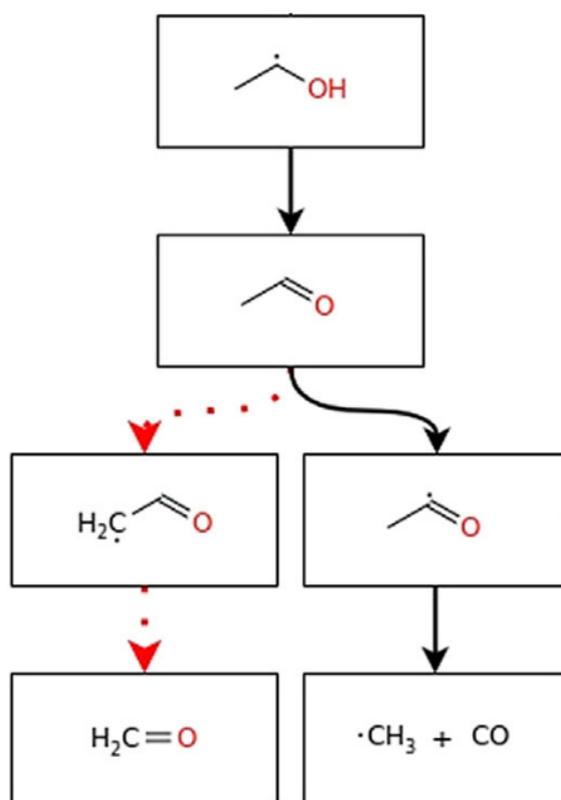


Figura 2.5: Consumo do 1-hidroxietil durante a RVOE na forma de estruturas moleculares. **Fonte:** (PIO *et al.*, 2021).

O segundo produto inicial da abstração de hidrogênio do etanol - etóxi - sofre decomposição em formaldeído e no radical metil, ilustrado pela Figura 2.6.

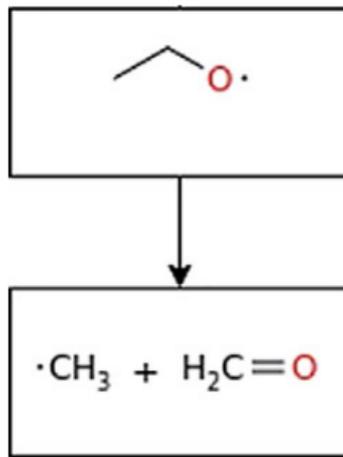


Figura 2.6: Consumo do etóxi durante a RVOE na forma de estruturas moleculares. Fonte: (PIO et al., 2021).

Já o consumo do 2-hidroxietil é fortemente afetado pela temperatura, de modo que em condições brandas de temperatura (673 K) esse radical se decompõe em formaldeído. O radical 2-hidroxietil também pode ser decomposto em etileno por meio da formação de ligações duplas. A macrocinética exemplifica a soma dessas etapas elementares como a reação de desidratação do etanol para a formação de etileno (Reação 2.13). Após a formação de etileno, novamente dois caminhos preferenciais distintos são produzidos, dependendo das condições operacionais de temperatura. Em baixas temperaturas ocorre preferencialmente a abstração de H do etileno, seguida da formação de ligação tripla para a produção de acetileno, enquanto em altas temperaturas a hidrogenação do etileno levando à quebra da ligação dupla para formação de propano é a rota mecanística mais estabelecida (PIO *et al.*, 2021). Esse processo é ilustrado pela Figura 2.7.

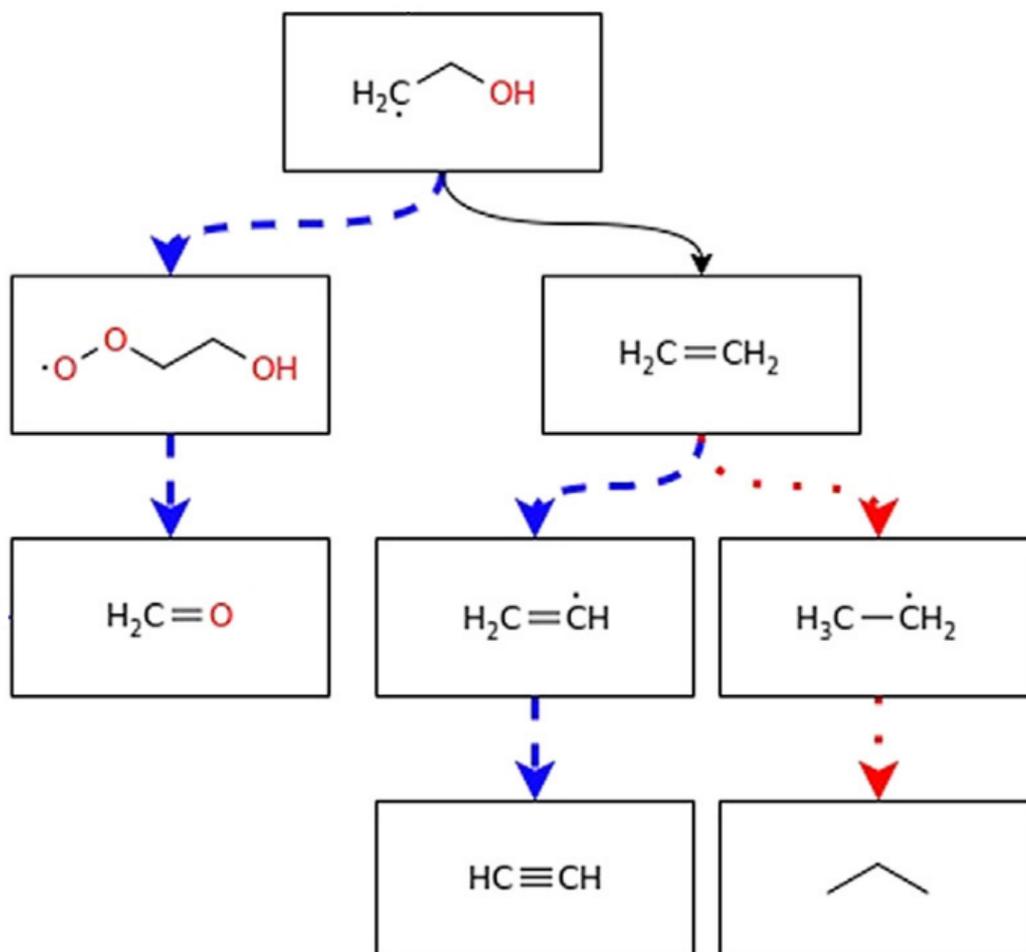


Figura 2.7: Consumo do 2-hidroxiethyl durante a RVOE na forma de estruturas moleculares. **Fonte:** (PIO et al., 2021).

Isso explica a tendência observada anteriormente para a formação de coque em função da temperatura – muito acentuada em temperaturas mais baixas. Isso ocorre porque em condições brandas de temperaturas a produção de acetileno a partir do etileno é favorecida, sendo esse um dos principais precursores de substâncias carbonáceas, enquanto o propano é significativamente menos reativo.

2.4. Catalisadores para a RVOE

As reações que ocorrem durante o processo de RVOE dependem, entre outros fatores, principalmente das propriedades ácido-básicas, redox e do tipo de sítios metálicos que configuram o catalisador. Os catalisadores utilizados nessa reação normalmente se caracterizam por uma fase ativa metálica com um suporte ou matriz de

óxido (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). Os catalisadores utilizados na RVOE podem ser divididos em dois grandes grupos: catalisadores metálicos suportados em óxidos, como por exemplo CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeZrO_2 ; e catalisadores mássicos, como por exemplo perovskitas, pirocloros e óxidos mistos com estrutura do tipo hidrotalcita. A revisão bibliográfica de RODRÍGUEZ *et al.* (2023) ilustra essa distribuição por meio da Figura 2.8.

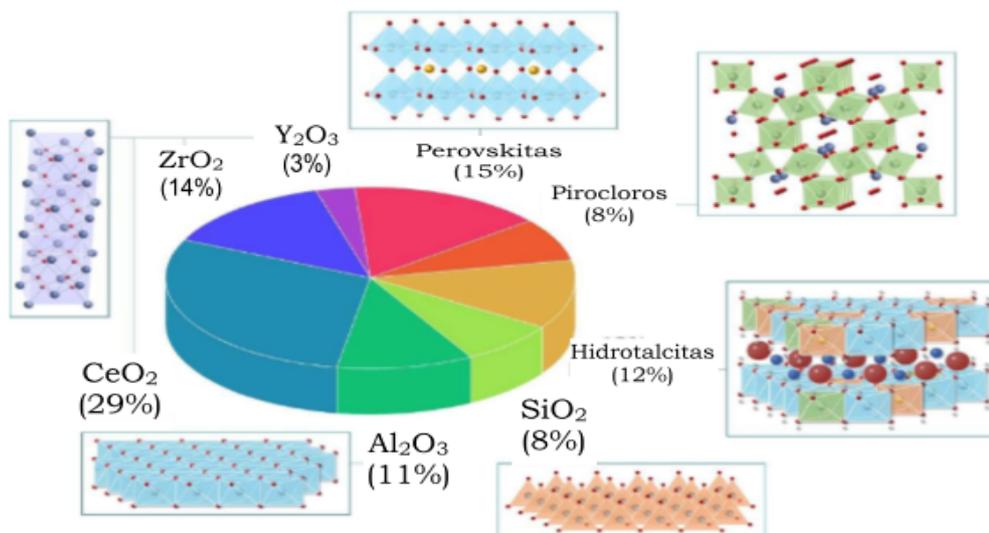


Figura 2.8: Distribuição dos catalisadores mais comumente utilizados para a RVOE. Adaptado de: (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

Os catalisadores metálicos de metais nobres suportados em óxidos foram extensivamente estudados no início do século XXI, apresentando como grandes vantagens sua alta reatividade e seletividade para a formação de H_2 na RVE e RVOE, ao mesmo tempo que possuem alta estabilidade com baixa formação de coque por deposição de carbono na sua superfície catalítica. Rh, Ru, Pt e Ir são alguns dos principais metais nobres estudados na literatura, com ênfase para o Rh como o mais ativo para as reações em questão. Entretanto, o elevado custo associado à grande maioria desses metais torna sua utilização limitada. Por exemplo, em consulta a *Sigmaaldrich*, 1 g de RhCl_3 foi cotado em R\$ 8400,00; 1 g de IrCl_3 foi estimado em R\$ 3061,00 e 1 g de RuCl_3 em R\$ 602,00. Por outro lado, 50 g de NiCl_2 foi cotado em R\$ 470,00. Dessa forma, a busca por metais não-nobres mais viáveis economicamente e ao mesmo tempo com alta seletividade para a RVE e RVOE tem sido alvo de intenso estudo nos últimos anos. Entre os metais mais comumente estudados como fase ativa,

destacam-se Ni, Co e Cu. Contudo, a inibição da atividade catalítica em decorrência da perda de interação etanol-catalisador leva à desativação desses catalisadores tanto por deposição de coque quanto por sinterização da fase ativa, configurando-se como as principais limitações ao seu uso (OGO & SEKINE, 2020). A desativação de um catalisador pode ocorrer por acúmulo de carbono na superfície catalítica, sinterização da fase ativa ou oxidação do metal (ZANCHET *et al.*, 2015). De uma forma geral, as duas principais soluções para contornar esses problemas se baseiam na alteração do suporte e/ou da fase ativa, por meio da dopagem ou combinação com outros metais (OGO & SEKINE, 2020).

2.4.1. Princípio de Sabatier e sua Relação com a RVOE

Um dos principais desafios na catálise heterogênea é identificar descritores de atividade catalítica e analisar como eles determinam a atividade e seletividade de um material catalítico, permitindo a identificação de tendências (MEDFORD *et al.*, 2015). Um dos fatores a serem considerados na determinação do tipo de catalisador adequado para uma reação catalítica é o grau de interação entre o par adsorvente-adsorbato. Em determinados tipos de reações essa interação é muito fraca de modo que o processo de adsorção acaba sendo dificultado, ao passo que em outras essa interação é muito forte e o adsorbato se liga fortemente ao sítio ativo durante a adsorção, impedindo o processo de dessorção da superfície. Ambos os casos resultam em pequenas taxas de reação, e o Princípio de Sabatier relata que existe uma taxa ideal de operação para uma forte reação catalítica em função do calor de adsorção, com uma intensidade de adsorção intermediária (MEDFORD *et al.*, 2015). Essa tendência qualitativa indica que existe uma faixa ótima de escolha dos metais usados como fase ativa, produzindo um comportamento de vulcão entre a atividade catalítica e a força de ligação, como pode ser observado na Figura 2.9.

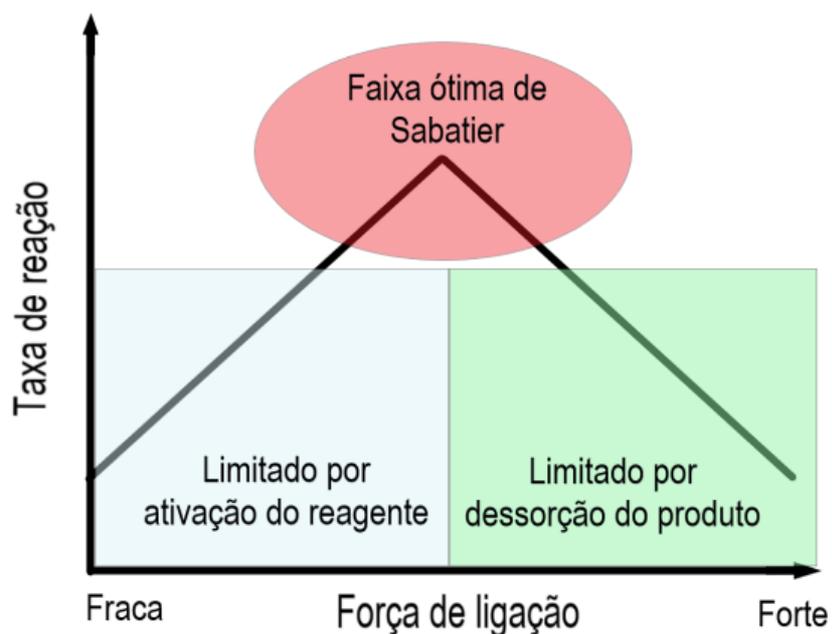


Figura 2.9: Representação esquemática do princípio de Sabatier. Adaptado de: (MEDFORD et al., 2015).

Um exemplo gráfico qualitativo do princípio de Sabatier para a RVOE pode ser encontrado na Figura 2.10, onde a taxa de reação para produção de H_2 é plotada versus a intensidade de adsorção do etanol em diferentes tipos de metais, com condições experimentais semelhantes. Analisando a figura podemos inferir algumas tendências: os metais mais à esquerda da tabela periódica (mais à direita no eixo das abscissas) são perfeitamente capazes de dissociar o etanol pela clivagem das ligações C-C e de permitir a adsorção no sítio ativo, mas as espécies resultantes estarão fortemente ligadas e, portanto, menos reativas, dificultando o processo de dessorção. Os metais mais à direita da tabela periódica (mais à esquerda no eixo das abscissas) apresentam uma maior dificuldade na clivagem das ligações C-C, dificultando o processo de adsorção. Isso indica que a faixa ótima de operação se encontra no topo do gráfico, para metais como Rh, Ir, Pt, Ni e Ru - esse é um dos principais motivos que explicam a grande utilização desses metais como catalisadores nos processos de RVOE.

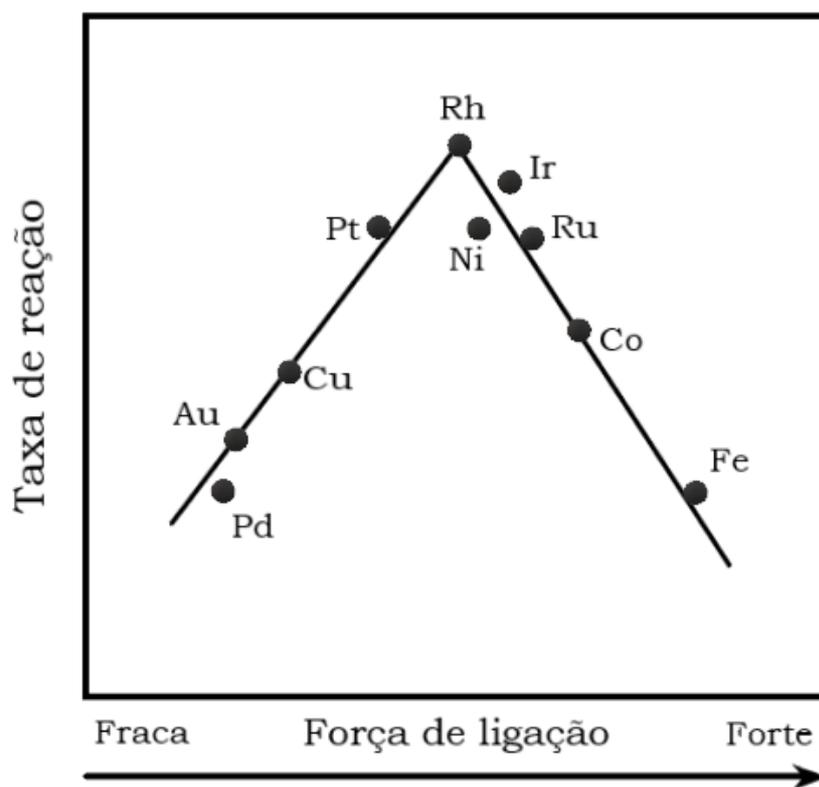


Figura 2.10: Gráfico de vulcão relacionando a taxa de reação para a produção de H_2 na RVOE versus a força de ligação do etanol em diferentes metais.

O princípio de Sabatier e os *volcano plots* deixam claro que os metais presentes nos grupos intermediários da tabela periódica são aqueles mais bem desenvolvidos para a RVOE. Essa discussão pode ser desenvolvida por tendências energéticas relativas à banda d , uma vez que fatores eletrônicos e geométricos são fundamentais na área de catálise e influenciam diretamente na eficácia dos catalisadores metálicos em promover reações químicas.

O fator eletrônico descreve a disponibilidade de orbitais d (ou banda d no caso de materiais) vazios na superfície do metal de transição, de modo que um gás numa superfície metálica seja capaz de doar elétrons para esses orbitais d parcialmente vazios. Em metais que possuem uma quantidade excessiva de orbitais d vazios (como é o caso dos metais dos grupos 3 a 7 na tabela periódica) há uma baixa formação de orbitais anti-ligantes, de modo que os gases quimissorvem fortemente e permanecem aderidos à superfície, tornando difícil sua remoção. Por outro lado, em metais que não possuem orbitais d vazios (como os metais do grupo 11), há um grande preenchimento dos orbitais anti-ligantes e o processo de quimissorção é dificultado. Ambos os casos

resultam em uma atividade catalítica muito baixa, e na prática é o preenchimento dos orbitais anti-ligantes que vai determinar a intensidade das reações químicas, de modo que quanto mais preenchidos forem os estados anti-ligantes menor o interesse do ponto de vista energético para formar reações químicas. Portanto, uma atividade catalítica elevada é esperada em metais que apresentem uma quantidade intermediária de orbitais *d* vazios, nomeadamente os metais dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica (NØRSKOV *et al.*, 2004). Em segundo lugar, o fator geométrico está relacionado à organização espacial dos átomos na superfície do metal de transição. Uma organização adequada dos átomos na superfície é essencial para minimizar a energia dos estados de transição da reação, que são os intermediários de alta energia que ocorrem durante o processo de catálise. Quando esses estados de transição têm uma energia mínima, a reação ocorre com uma energia de ativação reduzida, permitindo que seja conduzida a temperaturas mais baixas. Portanto, a disposição precisa e a separação adequada dos átomos na superfície metálica são cruciais para facilitar o processo de catálise (PACHECO, 2019, NØRSKOV *et al.*, 2004).

Resumidamente, a atividade catalítica de diversos metais nobres e de transição está diretamente relacionada ao preenchimento dos orbitais *d* de suas ligações metálicas. Orbitais *d* parcialmente preenchidos $[(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}]$ são capazes de fornecer ou receber elétrons para diferentes reagentes baseados no número de elétrons em seu orbital, controlando as diferentes reações de reforma. Em função disso, metais com orbitais *d* totalmente preenchidos possuem uma menor capacidade de quebra da ligação C-C. Quanto mais nos deslocamos para a esquerda na tabela periódica, maior a afinidade dos metais para o processo de adsorção, de modo que o adsorbato se liga muito energeticamente à superfície do metal e ao catalisador, impedindo a dessorção das moléculas de adsorbato. Na prática, isso dificulta o processo de dessorção, impedindo a realização de um ciclo catalítico completo de forma a regenerar os sítios ativos para os próximos processos de adsorção. Por outro lado, ao nos deslocarmos para a direita na tabela periódica a interação do par adsorvente-adsorbato é dificultada, uma vez que o fenômeno de adsorção não é termodinamicamente favorável. Os metais presentes nessa extremidade têm orbitais *d* suficientemente ocupados de forma que não há interesse energético e termodinâmico de interagir com espécies do seio da fase gasosa, logo há uma grande dificuldade em ativar esses sítios para a adsorção (NØRSKOV *et al.*, 2004).

Dessa forma, o ideal é se trabalhar com materiais em uma faixa intermediária, de modo que tanto a taxa intrínseca da reação quanto a fração de cobertura do catalisador sejam favorecidas, e é por esse motivo que metais como Rh, Pt, Ir, Ru e Ni são amplamente utilizados.

A Figura 2.11 apresenta alguns dos principais metais mais ativos para a RVE e RVOE, evidenciando a influência desse preenchimento na atividade catalítica (CHEN *et al.*, 2023).



Figura 2.11: Distribuição eletrônica para diferentes metais nobres e de transição. **Adaptado de:** (CHEN *et al.*, 2023)

2.4.2 Tipos de Catalisadores e suas Configurações para a RVOE

A alta atividade para a reforma de CH_4 associada à sua capacidade de clivagem das ligações C-C tornam o Ni um excelente metal de transição para a RVOE. Relatos da literatura evidenciam o papel positivo dos sítios básicos nos catalisadores para RVOE. Suportes como MgO , ZnO , CeO_2 , La_2O_3 , perovskitas, pirocloros e hidrotalcitas podem inibir a deposição de carbono, uma vez que a presença dos grupos hidroxila e O_2 desses suportes são essenciais para a adsorção de etanol. Esses grupos também contribuem

para a adsorção de moléculas de CO, oxidando-as rapidamente a CO₂ e impedindo a formação de coque. De forma contrária, a presença de sítios ácidos favorece as reações de desidratação do etanol a etileno, um dos principais precursores do coque (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). Além disso, aspectos como a capacidade de armazenamento de oxigênio (CAO) e mobilidade de oxigênio na sua estrutura afetam diretamente a atividade catalítica e os mecanismos de reação para diferentes suportes. Para as reações de RVE e RVOE, os resultados experimentais demonstram que suportes redutíveis são mais indicados por aumentar a resistência ao acúmulo de carbono. Além disso, a natureza do suporte influencia na acidez e na basicidade do catalisador alterando a formação de subprodutos. Óxidos redutíveis, incluindo CeO₂ e perovskitas, são comumente utilizados como catalisadores tanto em RVE quanto em RVOE devido à sua alta capacidade redox (ARAIZA *et al.*, 2020). CHEN *et al.* (2023) relatou o ciclo redox em óxidos altamente redutíveis, demonstrando que o etanol reduziu diretamente na superfície do catalisador seguido pelas moléculas de H₂O que preenchem as vacâncias de oxigênio criadas durante a reforma para a produção de H₂.

O Al₂O₃ é recorrentemente reportado pela literatura como um suporte altamente ativo para a reforma de etanol devido a sua elevada área superficial e estabilidade. Contudo, a presença de sítios ácidos favorece as reações de desidratação do etanol a etileno – um dos principais precursores do coque – responsável pela desativação dos catalisadores (CONTRERAS *et al.*, 2014). A combinação do Al₂O₃ com óxidos básicos como o ZrO₂ e La₂O₃ é capaz de parcialmente neutralizar os sítios ácidos garantindo um suporte mais próximo da neutralidade. Entretanto, a quantidade de ZrO₂ e La₂O₃ a ser adicionada é extremamente importante, uma vez que uma quantidade em excesso pode ocasionar diminuição de área superficial e da atividade do material (OGO & SEKINE, 2020). SiO₂ e Al₂O₃ têm uma ampla utilização como suporte em função da sua elevada área superficial e estabilidade térmica, podendo sofrer a incorporação de diferentes metais em sua superfície. O método de síntese normalmente utilizado para sintetizar esses catalisadores é a impregnação incipiente (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

HUNG *et al.* (2012) utilizaram uma série de metais *3d* (Ni, Co, Cu), *4d* (Rh, Ru, Pd, Ag) e *5d* (Ir, Pt, Au) suportados em Al₂O₃ com diferentes faixas de razão molar de H₂O/EtOH/O₂ (1-10):1:(0,03-0,3) e faixa de temperatura de 673 K – 873 K para a RVOE. Para essas configurações de metal e suporte, três vias de reação distintas foram

previstas. Os catalisadores de Cu, Ag e Au foram capazes de desidrogenar o etanol a acetaldeído, ao passo que os de Ni, Co, Pt e Pd levaram a uma maior rota de desidratação a etileno. Por outro lado, os metais nobres Rh, Ir e Ru levaram à quebra da ligação C-C do etanol e oxidação a CO e CO₂ com mais facilidade, proporcionando uma maior seletividade a H₂, como pode ser observado pela Figura 2.12.

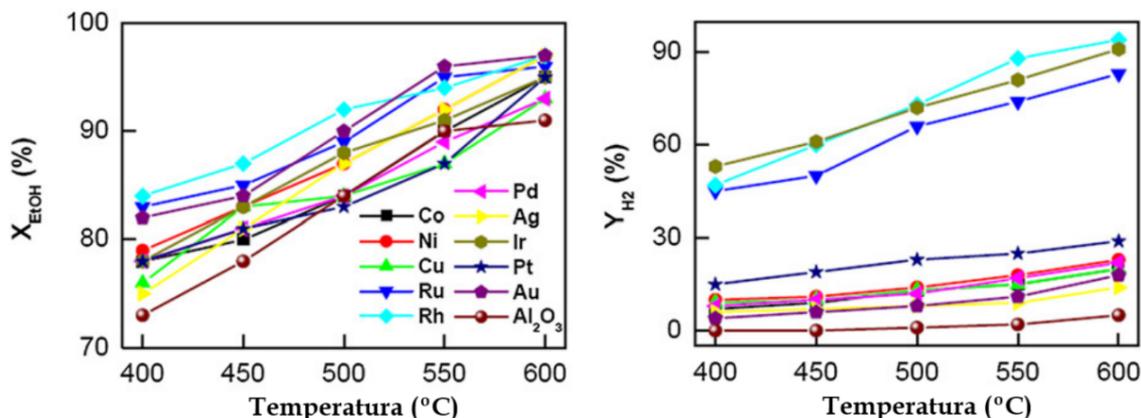


Figura 2.12: Conversão de etanol e seletividade a H₂ para diferentes metais suportados em Al₂O₃ na RVOE com razão molar H₂O/EtOH/O₂ de 3:1:0,3. **Adaptado de:** (HUNG et al., 2012).

A alta mobilidade de oxigênio de rede torna o CeO₂ e ZrO₂ os principais óxidos utilizados como suporte para a RVOE, extensivamente relatados com alta atividade e seletividade para a produção de H₂ em função da sua baixa taxa de formação de coque (SRISIRIWAT *et al.*, 2009). São suportes com excelentes propriedades redox devido à sua CAO associada à mobilidade de oxigênio na superfície, capaz de produzir vacâncias de oxigênio em sua estrutura alterando facilmente seu estado de oxidação e gerando a gaseificação dos depósitos carbonáceos *in situ* (BAO *et al.*, 2022). Esses suportes são normalmente produzidos por decomposição térmica ou por um método sol-gel, e a incorporação da fase ativa é normalmente feita por impregnação (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

. AKDIM *et al.* (2008) estudaram o efeito do metal e do suporte em catalisadores de metais nobres (Rh e Ir) e não-nobres (Ni e Cu) em CeO₂, Al₂O₃ e SiO₂ na RVOE com razão molar de H₂O/EtOH/O₂ de 1,6:1:0,68 e temperatura variando de 673 K a 1073 K. O objetivo foi avaliar o desempenho e investigar o mecanismo da RVOE para três configurações diferentes de catalisadores quanto à natureza da fase ativa, teor de metais e características dos suportes. Os resultados mostraram que os três catalisadores

apresentaram desempenho adequado com diferenças na distribuição dos produtos e dos intermediários de superfície. O catalisador de Ir/CeO₂ apresentou menor desativação quando comparado ao Ni-Cu/SiO₂ e Rh/Al₂O₃, e isso é atribuído a uma contínua alimentação de oxigênio no sistema através do CeO₂, que favorece a oxidação dos depósitos de carbono na superfície catalítica. Em função disso, os catalisadores de Ni-Cu/SiO₂ e Rh/Al₂O₃ precisaram ser testados em temperaturas mais altas. Além disso, foi relatado que a adsorção de etanol leva à formação de espécies etóxi, e uma fração dessas espécies pode sofrer desidrogenação a acetaldeído, reagindo com oxigênio do suporte para produzir espécies de acetato e carbonato. A produção de acetato e carbonato foi mais acentuada no catalisador suportado em CeO₂, justamente em função da sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio na sua estrutura. O aumento da temperatura levou à decomposição dos intermediários acima favorecendo o aparecimento das espécies de CH₄, CO, CO₂ e H₂. O catalisador de Ir/CeO₂ também apresentou uma elevada formação de CH₄ e acetaldeído, ratificando a capacidade de desidrogenação do CeO₂ e o *spillover* de H - armazenado na forma de OH⁻ na estrutura do CeO₂ -, favorecendo a hidrogenação dos depósitos de carbono. Por outro lado, os outros dois catalisadores não apresentam a formação desse fenômeno e apresentam uma acentuada formação de etileno.

MENEGAZZO *et al.* (2017) relataram que a adição de Au ao Ni/CeO₂ promoveu um aumento das reações de deslocamento gás-água ao passo que a adição de Sn ao Ni/CeO₂ reduziu a formação de coque. A dopagem do CeO₂ com Zr, La e Sm melhorou tanto a capacidade de armazenamento de oxigênio na sua estrutura como também sua atividade e estabilidade (RODRÍGUEZ *et al.*, 2019).

Óxidos duplos de CeZrO₂ são também relatados pela literatura, uma vez que um dos problemas associados a CeO₂ é sua baixa estabilidade térmica, que pode ser corrigida pela adição de ZrO₂ (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). MONDAL *et al.* (2015) utilizaram catalisadores de Ni/CeO₂-ZrO₂ e Rh-Ni/CeO₂-ZrO₂ para a RVOE e verificou que a adição de ZrO₂ melhora a capacidade de armazenamento de oxigênio da CeO₂. Utilizando uma razão molar H₂O/EtOH/O₂ de 9:1:0,35 em uma faixa de temperatura de 673 K – 973 K e variando a vazão de alimentação em 0,4 mL/min – 1 mL/min, a dopagem do Ni (fração mássica de 30 %) com Rh (fração mássica de 1 %) proporcionou um aumento da conversão de etanol e seletividade a H₂ devido à capacidade do Rh de

promover as reações de deslocamento gás-água e as reações de reforma de CH₄. Além disso, o catalisador apresentou estabilidade mesmo após 36 h de reação, confirmando a estabilidade térmica e aumento da CAO conferida pela adição de ZrO₂ a CeO₂.

O trabalho de SRISIRIWAT *et al.* (2009) confirma que a utilização de promotores de CeO₂, ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂ em catalisadores de Ni/Al₂O₃ melhora a dispersão do Ni metálico sobre o suporte óxido além de aumentar a CAO, promovendo reações de oxigenação de hidrocarbonetos e CO produzidos durante a RVOE, limitando assim a formação de coque. Além disso, com a razão molar de H₂O:EtOH:O₂ variando de 3:1: (0,06 – 0,35) e a temperatura de 823 K a 973 K, os catalisadores dopados obtiveram maior atividade e seletividade a H₂, promovidos pelo aumento da temperatura de reação, enquanto um aumento da razão O₂:EtOH proporcionou uma diminuição do rendimento de CO e CH₄.

Perovskitas são estruturas do tipo ABX₃, em que A e B são cátions de diferentes tamanhos e X são ânions de oxigênios. Para a reação de RVOE o A utilizado é normalmente o La, por possuir uma alta estabilidade térmica, enquanto B podem ser metais nobres ou de transição com alta atividade para reforma (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). Perovskitas baseadas em Ni e La foram reportadas como materiais com alta atividade e estabilidade para a formação de H₂ a partir da RVE em função principalmente de sua capacidade redox e alta mobilidade de oxigênio de rede na superfície, prevenindo a deposição de depósitos de carbono. De acordo com OGO & SEKINE (2020) a substituição parcial dos cátions dos sítios A e/ou B em uma estrutura do tipo ABO₃ é capaz de controlar as propriedades redox da perovskita produzindo sítios metálicos altamente dispersos de forma a prevenir a sinterização dos sítios ativos do metal.

Os resultados obtidos por WANG *et al.* (2013) utilizando perovskitas de La_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Co_xO₃ com razão molar de H₂O:EtOH:O₂ de 3:1:0,5 e faixa de temperatura de 673 K – 973 K durante RVOE indicaram alta seletividade para a produção de H₂, assim como alta estabilidade. Os íons A e B da perovskita podem ser parcialmente substituídos. Nesse caso, a substituição do La³⁺ pelo Ca²⁺ é capaz de gerar vacâncias de oxigênio na estrutura para contrabalancear as cargas elétricas, favorecendo a eliminação dos depósitos de carbono. Os íons de Co presentes na estrutura da perovskita foram reduzidos a cobalto metálico em atmosfera redutora, e reoxidados em atmosfera

oxidante, voltando para a estrutura da perovskita. Dessa forma, durante o processo de RVOE o Co era capaz de intercalar entre sua forma iônica e sua forma metálica, levando a uma alta estabilidade anti-sinterização.

Hidrotalcitas se caracterizam como precursores dos óxidos que serão utilizados como catalisadores, e apresentam uma estrutura de hidróxido lamelar de dupla camada contendo principalmente Mg-Al ou Zn-Al. Podem ser sintetizadas por métodos de coprecipitação simultânea, troca aniônica, hidrólise de ureia e microemulsão reversa. Sua estrutura lamelar permite a incorporação de diferentes fases ativas por meio de substituições isomórficas de um, dois ou três cátions diferentes, para posteriormente obter os óxidos mistos a partir de decomposição térmica (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). Pirocloros apresentam uma estrutura do tipo $A_2B_2O_7$ – em que A é normalmente um cátion de terra rara e B um metal de transição – tem sido recentemente relatado na RVOE por apresentarem estabilidade à deposição de carbono e alta resistência à sinterização. O método de síntese mais comumente utilizado para sua produção é o sol-gel (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023)

Catalisadores bimetálicos de Ni-Cu com razão molar $H_2O/EtOH$ de 4 foram suportados em Al_2O_3 , $Al_2O_3-SiO_2$, Al_2O_3-MgO , Al_2O_3-ZnO e $Al_2O_3-La_2O_3$ e utilizados para a RVE na faixa de temperatura de 673 K – 873 K (LIU *et al.*, 2022). A adição de Cu foi capaz de melhorar a redutibilidade do NiO, levando a formação de espécies menores e altamente dispersas de NiO e CuO, favorecendo o desempenho catalítico. Como discutido anteriormente por meio de tendências energéticas, por possuir orbitais *d* totalmente preenchidos e, conseqüentemente, não possuir orbitais anti-ligantes, o Cu apresenta uma reatividade limitada para a produção de H_2 a partir do etanol. Contudo, a sua utilização favorece as reações de desidrogenação e as reações de deslocamento gás-água. Dessa forma, sua adição em Ni é capaz de reduzir a produção de CO e inibir mais eficientemente os processos de sinterização e coqueificação, aumentando a seletividade para produção de H_2 (ZHENG *et al.*, 2017).

2.5. Origem das Vacâncias de Oxigênio no CeO_2

Em seu estado fundamental, o átomo de Ce apresenta configuração eletrônica [Xe] $4f^15d^16s^2$ com dois estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} . O CeO_2 , conhecido como óxido

de cério ou céria, representa uma ampla faixa do mercado dos óxidos de terras raras, amplamente utilizado em catálise, biomedicina, células combustíveis, nanomedicina e nanobiologia (LI *et al.*, 2019). Na área de catálise, materiais baseados em CeO₂ são comumente utilizados na produção e purificação de H₂, e na purificação de gases de escape em conversores catalíticos automotivos (WANG *et al.*, 2009). O CeO₂ apresenta uma estrutura cúbica do tipo fluorita com grupo espacial *Fm3m*, onde cada átomo de Ce doa quatro elétrons para preencher os orbitais *p* do oxigênio (LI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2012). Na presença de atmosfera redutora em temperaturas elevadas o Ce⁴⁺ reduz a Ce³⁺ e o CeO₂ forma um ambiente deficiente em oxigênio formando óxidos CeO_{2-x} (0 < x ≤ 5,) não estequiométricos. Contudo, mesmo após a perda de uma grande quantidade de oxigênio de rede, o CeO₂ é capaz de manter sua estrutura cristalina de fluorita, e o resultado é a criação de um ambiente com vacâncias de oxigênio com o intuito de manter a neutralidade elétrica do sistema. De forma similar, quando exposto a um ambiente oxidante, o Ce³⁺ oxida a Ce⁴⁺ e o CeO_{2-x} é capaz de armazenar novamente os oxigênios perdidos (LI *et al.*, 2019). A Figura 2.13 ilustra esse processo.

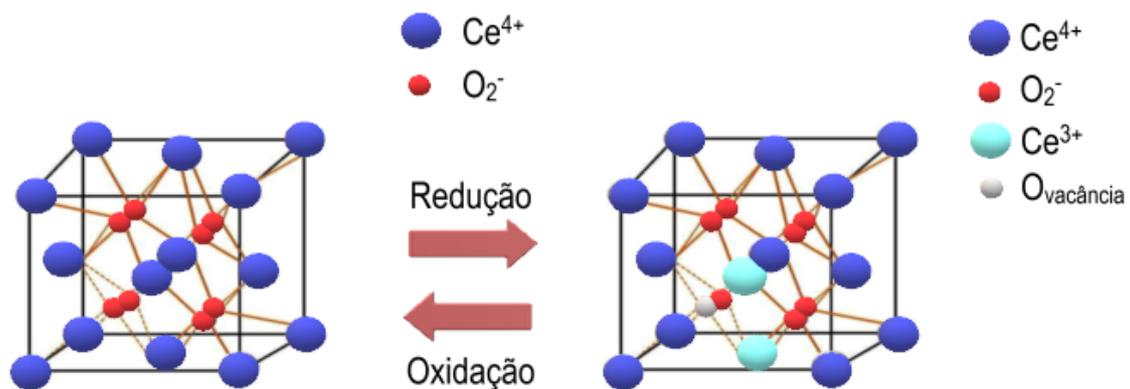


Figura 2.13: Capacidade redox do CeO₂ e sua influência na criação de vacâncias de oxigênio. **Adaptado de:** (MALAVASI *et al.*, 2010).

Dessa forma, o CeO₂ pode armazenar e liberar o oxigênio da sua estrutura devido ao seu par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ segundo as Reações 2.23 e 2.24 (LI *et al.*, 2019).



Quando uma vacância de oxigênio é formada, os dois elétrons que ocupavam anteriormente o orbital p do oxigênio ausente são deixados e redistribuídos no sólido. Contudo, a localização exata desses elétrons representa um dos maiores objetos de estudo nesse campo. Esses elétrons podem se acomodar em torno da vacância, como ocorre no CaO e MgO, assim como podem se localizar em átomos de Ce, em interfaces ou defeitos estruturais como impurezas. A localização exata e como esses elétrons se distribuem é fundamental para descrever a atividade catalítica do CeO₂, uma vez que a distribuição do excesso desses elétrons no subnível $4f$ impacta em propriedades importantes, como por exemplo a estrutura das vacâncias de oxigênio e a reatividade do CeO₂ (WANG *et al.*, 2012). A maioria dos estudos presentes na literatura relata que esses elétrons se distribuem nos dois íons de Ce mais próximos à vacância formada.

HERSCHEND *et al.* (2007) provaram por meio de cálculos da teoria do funcional da densidade (em inglês, DFT) que a energia de formação das vacâncias de oxigênio no CeO₂ diminuiu quando os elétrons em excesso foram localizados em íons de Ce mais próximos à vacância (sugerindo que essa é a distribuição eletrônica mais estável). SKORODUMOVA *et al.* (2002) relataram que a densidade de estados do CeO₂ mostra uma banda estreita e vazia ($4f$) entre a banda de valência e a banda de condução, de forma que a energia necessária para a formação das vacâncias no CeO₂ puro é de 4,55 eV, mas somente de 0,26 eV quando próximas a um par de íons Ce³⁺ embutidas na matriz de CeO₂. Ainda segundo SKORODUMOVA *et al.* (2002), em modelos que retratam todos os átomos de Ce com valência +3, a energia necessária para a formação de vacâncias de oxigênio é de 0,84 eV. Logo, pode-se concluir que a presença dos íons Ce³⁺ favorece a formação das vacâncias, e a posição mais favorável para sua ocorrência é justamente próxima aos íons Ce³⁺. A formação das vacâncias de oxigênio é possível justamente devido à capacidade do átomo de Ce de se modificar e ajustar sua configuração eletrônica ao ambiente. A Figura 2.14 ilustra como o processo de formação da vacância está ligado ao efeito quântico de localização/deslocalização do elétron $4f$ do Ce, constituindo a base teórica para a capacidade de armazenamento de oxigênio (SKORODUMOVA *et al.*, 2002).

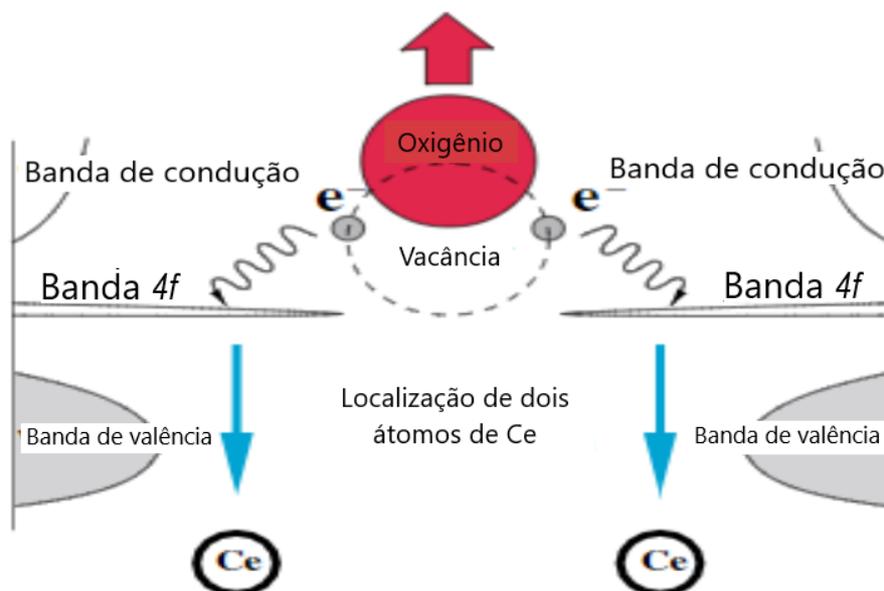


Figura 2.14: Processo de formação de vacâncias de oxigênio no CeO_2 , onde um átomo de oxigênio se afasta abandonando dois elétrons que serão responsáveis por reduzir duas espécies de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Adaptado de: (SKORODUMOVA et al., 2002).

O CeO_2 é amplamente utilizado como suporte de catalisadores em função justamente dessa elevada propriedade redox de armazenamento e liberação de oxigênio, conhecida como CAO. Para evitar a deposição de carbono, é essencial que a taxa de gaseificação dos precursores de carbono na interface entre o metal e o suporte seja superior à taxa de formação dos precursores nos sítios metálicos, um objetivo que pode ser alcançado mediante a utilização de óxidos com elevada CAO. Uma CAO elevada facilita a remoção dos depósitos de carbono ao explorar a elevada mobilidade do oxigênio, associado às espécies de oxigênio superficiais e às espécies de oxigênio da matriz, evitando a desativação dos catalisadores por deposição de carbono (SHOKO *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2017).

BAO *et al.* (2022) relataram que a presença de CeO_2 não apenas amenizou o processo de sinterização das nanopartículas de Ni, como também proporcionou uma diminuição progressiva da deposição de carbono e subprodutos na superfície dos catalisadores de Ni/ CeO_2 suportados em SiC. Em atmosfera redutora, o CO obtido como subproduto da RVE é adsorvido no CeO_2 , reduzindo-o a CeO_{2-x} , ao passo que é oxidado a CO_2 . O oxigênio liberado inicialmente pela estrutura gera vacâncias ao mesmo tempo em que aumenta o número de espécies Ce^{3+} , permitindo a rápida mobilidade dos demais oxigênios de rede do CeO_{2-x} , que continuam saindo da sua estrutura, oxidando também

espécies CH_x e inibindo sua decomposição a C e hidrogenação a CH_4 . Isso minimiza a formação de depósito de carbono e CH_4 . A presença de H_2O é capaz de oxidar as espécies Ce^{3+} a Ce^{4+} novamente, gerando espécies OH^- e O^- , que por sua vez também se combinam com as espécies CH_x formando CO , CO_2 e H_2 . Esse ciclo representa a capacidade de oxirredução do CeO_2 (BAO *et al.*, 2022). A Figura 2.15 ilustra um suporte de CeO_2 e algumas das principais reações de oxidação provenientes da liberação de oxigênio de rede do CeO_{2-x} .

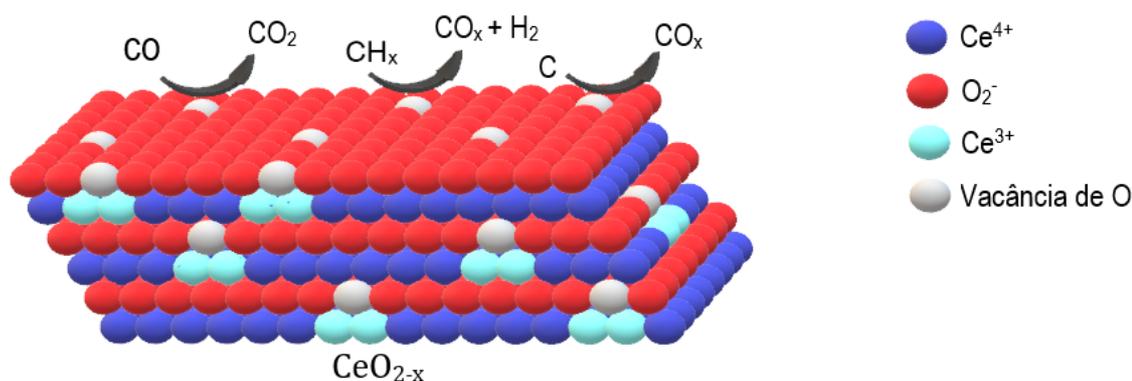


Figura 2.15: Criação de vacâncias de oxigênio no CeO_2 enquanto ocorrem reações de oxidação de CO , CH_x e depósitos de carbono.

2.6. Efeito do Tamanho de Partícula na RVOE

A relação entre os efeitos de tamanho e forma das partículas com a seletividade e atividade catalítica está intrinsecamente relacionada a uma compreensão estrutural da superfície do catalisador bem como do tipo de ligação entre os reagentes envolvidos (DA SILVA *et al.*, 2014). A RVE é altamente sensível à estrutura dos catalisadores e o tamanho ideal das partículas metálicas vai depender da natureza do metal, do tipo de suporte e das condições de reação, sendo levemente diferente entre a RVE e RVOE. Isso ocorre porque a presença de O_2 no sistema gera uma maior tendência das partículas pequenas serem oxidadas, deslocando a faixa ideal de tamanho para valores maiores quando comparado com a RV (ZANCHET *et al.*, 2015). O controle do tamanho de partícula do Ni é fundamental e está diretamente associado a seletividade, atividade e deposição de carbono nos catalisadores, de forma que a obtenção de nanopartículas altamente dispersas é objetivo durante o processo de síntese. De uma forma geral,

partículas metálicas menores são normalmente mais ativas e estáveis para as reações de reforma de etanol.

DA SILVA *et al.* (2014) analisaram o efeito do tamanho de partícula em catalisadores de Co sobre nanofibras de carbono para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol a 773 K. Foi reportado um aumento do valor e estabilidade da *turnover frequency* (TOF) com a diminuição do tamanho de partícula de Co. Isso pode ser explicado porque a diminuição do tamanho das partículas de Co levou a um aumento do número de átomos de menor coordenação de Co na superfície de borda e quina - mais ativos para a reforma a vapor. Além disso, átomos de Co com menor tamanho de partícula mostraram alta resistência a deposição de carbono – isso pode ser atribuído a uma menor fração de átomos de Co de terraço com a diminuição do tamanho de partícula do Co, e a formação de coque ocorre preferencialmente em átomos de terraço com elevado número de coordenação (DA SILVA *et al.*, 2014).

Catalisadores de Co/SiO₂ também apresentaram a mesma tendência de um aumento da TOF e diminuição da deposição de carbono com a diminuição do tamanho de partícula (ZANCHET *et al.*, 2015). Como esperado, catalisadores de Ni apresentaram essa tendência de forma análoga, de forma que os maiores valores de TOF estavam associados aos catalisadores com menor tamanho de partícula de Ni (HAN *et al.*, 2013).

CAI *et al.* (2012) realizaram um estudo sistemático para identificar relações entre o desempenho catalítico na RVOE e a morfologia para uma série de diferentes catalisadores de Ir/CeO₂. A partir de modelagem difusional da superfície do CeO₂ e de cálculos de TOF verificou-se que a RVOE é sensível à estrutura dos catalisadores e à produção de fases ativas bem dispersas levam a produção de catalisadores mais estáveis e seletivos.

KUGAI *et al.* (2006) estudaram a utilização de diferentes suportes de CeO₂ variando a área superficial e o tamanho de cristalito em catalisadores bimetálicos de Ni-Rh/CeO₂ na RVOE. Verificou-se que o tamanho do cristalito do CeO₂ influencia diretamente na dispersão dos metais de Ni-Rh e a atividade catalítica para conversão de etanol e seletividade em H₂ são altamente dependentes do tamanho de partícula de partícula e dispersão metálica, de modo que, quanto menor o tamanho do cristalito de

CeO₂, maior a dispersão metálica de Rh e maior a atividade catalítica para conversão de etanol com seletividade a H₂.

2.7. Catalisadores Encapsulados

Nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos são materiais de grande interesse na catálise heterogênea, em função da sua alta reatividade para diferentes tipos de reações. Contudo, um dos principais desafios associados à aplicação desses materiais como catalisadores é sua propensão significativa à desativação. O mecanismo de desativação dos catalisadores pode ser descrito por três fatores principais: migração e sinterização da fase ativa durante o processo catalítico; colapso do suporte resultando em desordem da estrutura; e envenenamento das espécies da fase ativa ou deposição de coque na superfície catalítica resultante de reações adversas (MINGHUI *et al.*, 2023). Devido à sua elevada energia superficial, as nanopartículas metálicas são termodinamicamente instáveis e propensas a migração e coalescência durante o processo catalítico, especialmente em altas temperaturas. O resultado desse fenômeno são mudanças estruturais acompanhadas de uma redução significativa na atividade catalítica e na seletividade (GAO *et al.*, 2021).

Com o intuito de mitigar esse problema, a comunidade de catálise heterogênea tem se voltado para o desenvolvimento de materiais encapsulados, de modo que as nanopartículas possam ser confinadas em uma estrutura ou matriz. O objetivo principal é a estabilização da fase ativa por meio da criação de uma barreira física entre as nanopartículas, impedindo o processo de sinterização e garantindo maior estabilidade catalítica. Além disso, a atividade e seletividade podem ser aprimoradas simultaneamente devido à sinergia entre as nanopartículas metálicas e o material encapsulante (GAO *et al.*, 2021; TIAN *et al.*, 2015).

Os materiais utilizados no encapsulamento podem compreender uma variedade de óxidos inorgânicos, carbono, estruturas organometálicas e estruturas orgânicas, conferindo às nanopartículas metálicas funcionalidades suplementares (DE ROGATIS *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2021). A estratégia de encapsulamento é alcançada por meio da introdução de um revestimento para estabilizar as espécies metálicas ativas dos catalisadores. Os revestimentos responsáveis pelo encapsulamento possuem diferentes

formas, como cascas, tubos, matrizes e filmes (TIAN *et al.*, 2015). De uma forma geral, os catalisadores encapsulados podem ser classificados em quatro grupos, de acordo com a morfologia: (1) *core-shell* e *yolk-shell*, (2) *core-tube*, (3) estruturas mesoporosas, e (4) estruturas lamelares ou estruturas sanduíche (MARINHO, 2021; TIAN *et al.*, 2015). A Figura 2.16 exemplifica esses diferentes tipos de estrutura.

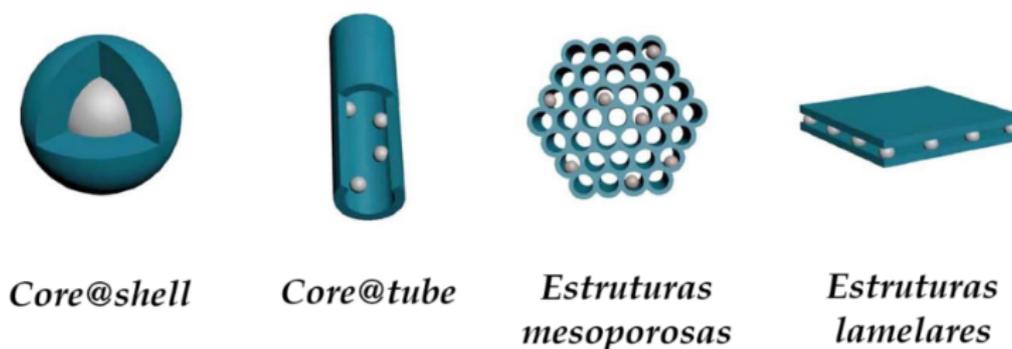


Figura 2.16: Diferentes tipos de estruturas encapsuladas. Adaptado de: (MARINHO, 2021).

A terminologia para esses materiais encapsulados não é um consenso na literatura, e nos últimos anos essa classificação foi expandida de modo que aqui trataremos estruturas confinadas em um material poroso cristalino ou mesoporoso como estruturas do tipo *core-shell*, uma vez que esses materiais servem a propósitos semelhantes, apenas com dimensões diferentes (DAS *et al.*, 2020).

A Figura 2.17 apresenta uma variedade de configurações de estruturas *core-shell*, cada uma caracterizada por diferentes morfologias, estruturas e propriedades. O *core-shell* tradicional são estruturas com uma nanopartícula encapsulada em um revestimento orgânico ou inorgânico, sendo a forma mais convencional de catalisador encapsulado. No contexto da catálise, o revestimento é geralmente poroso para facilitar o transporte de reagentes para o núcleo e a liberação de produtos a partir do núcleo. Para esse tipo de material, nanopartículas de metal e óxido metálico encapsuladas em metais, sílica, óxido metálico ou revestimentos de carbono têm sido extensamente investigados como catalisadores. Essas estruturas oferecem vantagens significativas, tais como uma alta dispersão e estabilidade dos núcleos ativos devido a segregação e confinamento, bem como interações fortes entre o núcleo e o revestimento, resultando de uma maior interface entre a fase ativa e a casca (DAS *et al.*, 2020; TIAN *et al.*, 2015). Em

catalisadores do tipo *multi-core@shell*, múltiplos núcleos podem ser encapsulados em uma única casca, aumentando a área superficial específica do núcleo por unidade de volume (DAS *et al.*, 2020).

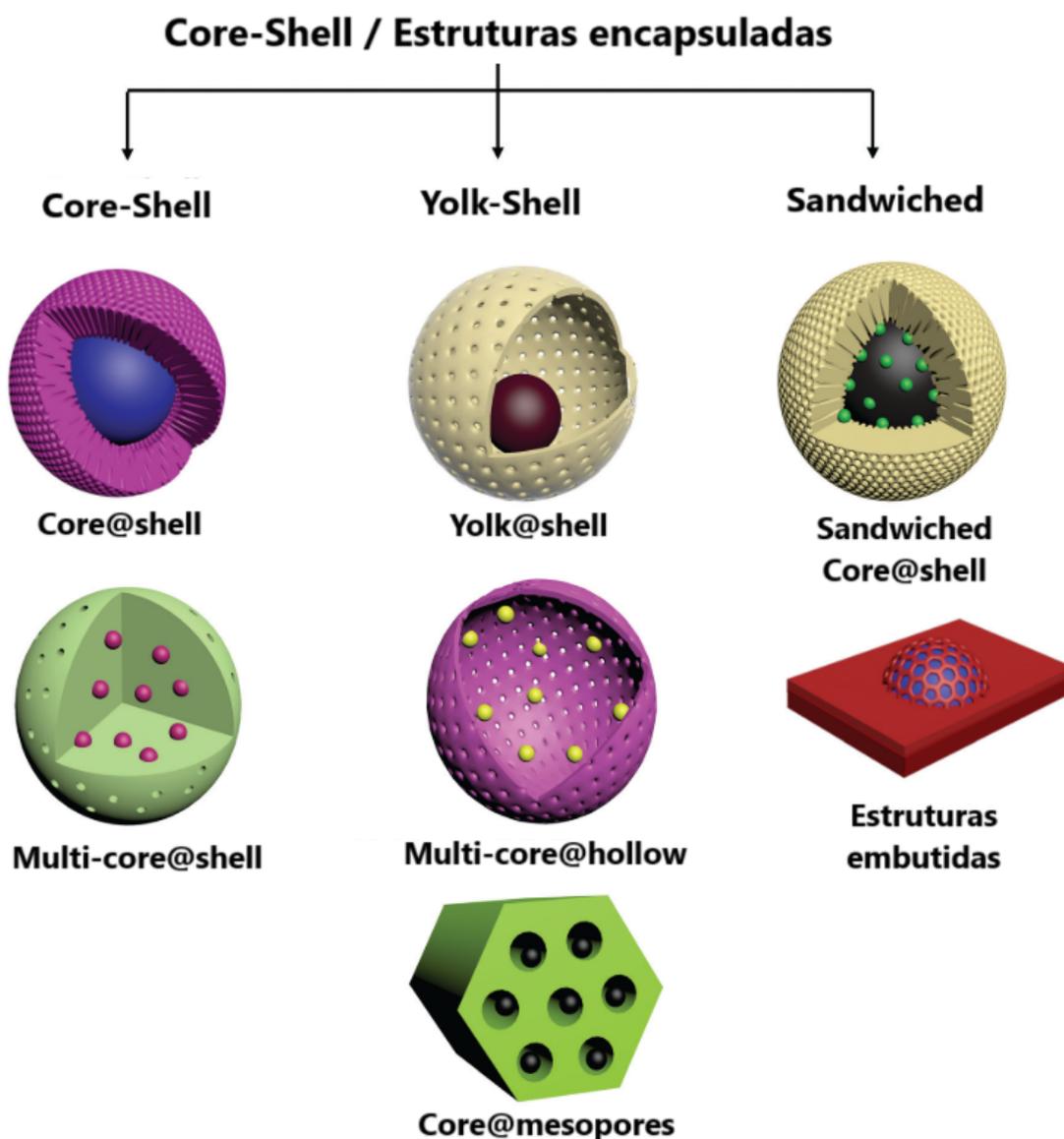


Figura 2.17: Esquematização de diferentes tipos de *core@shell* baseados na morfologia. **Fonte:** (DAS *et al.*, 2020).

As estruturas do tipo *yolk@shell* incluem uma cavidade oca entre o núcleo e a casca, expondo a superfície externa do núcleo. Isso pode tornar esses catalisadores mais ativos em comparação aos *core-shell* tradicionais, devido à abundância de sítios ativos acessíveis e expostos. As estruturas *multi-core@hollow* envolvem múltiplas

nanopartículas ativas confinadas em estruturas com cavidade oca entre o núcleo e a casca, aumentando ainda mais a área superficial exposta e acessível (DAS *et al.*, 2020).

Por fim, as estruturas do tipo *sandwiched core@shell* representam uma extensão do *core-shell* tradicional, em que um ou mais núcleos são expostos a duas camadas de um mesmo material ou de materiais diferentes. Outra categoria de catalisadores do tipo *core-shell* inclui estruturas embutidas em um suporte, sendo essas o foco deste trabalho. Em vários suportes de óxidos redutíveis, como CeO₂ ou TiO₂, foi observado que o tratamento térmico de catalisadores convencionais de metal/suporte sob condições de redução/oxidação pode resultar no encapsulamento espontâneo do metal pelo material de suporte que se “arrasta” sobre ele, em um fenômeno conhecido como *SMSI – strong metal-support interaction*. Embora a síntese de tais materiais não envolva o processo preciso de um *core-shell* tradicional, essas estruturas encapsuladas formadas podem apresentar propriedades semelhantes às dos materiais convencionais (DAS *et al.*, 2020; MINGHUI *et al.*, 2023).

Dentre os catalisadores comumente estudados para a RVOE, destacam-se aqueles à base de Ni, devido à sua alta atividade na clivagem das ligações C-C e C-H do etanol, proporcionando elevado desempenho em reação. Entretanto, essa alta capacidade de quebra das ligações C-C e C-H também contribui para a formação de reações paralelas indesejadas que levam à formação de depósitos de carbono na superfície catalítica, como por exemplo as reações de decomposição do CH₄ (Equação 2.12) e polimerização de C₂H₄ (equação 2.14) (DENG *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2019). O resultado é a formação de quantidades consideráveis de carbono e sinterização das nanopartículas de Ni, levando à desativação dos catalisadores. Uma abordagem promissora envolve a incorporação de nanopartículas metálicas em uma matriz porosa de um suporte (normalmente um óxido poroso) com o intuito de limitar a sinterização das nanopartículas a temperaturas elevadas, de modo que a natureza porosa do suporte evite a oclusão total das nanopartículas, favorecendo assim o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos. A vantagem dessa abordagem reside na ligação covalente formada entre as nanopartículas metálicas e o óxido utilizado como suporte (Figura 2.18), promovendo uma maior estabilidade térmica e atividade catalítica superior, em função da maior área superficial metal/suporte (DE ROGATIS *et al.*, 2010).

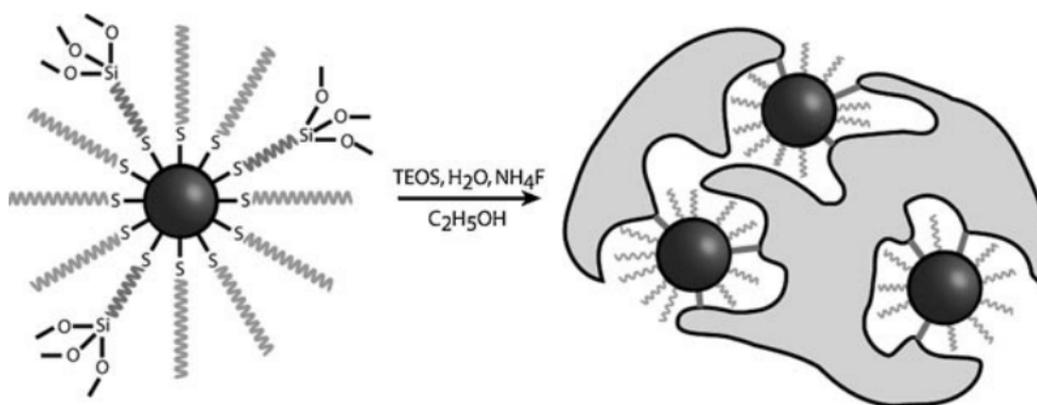


Figura 2.18: Representação esquemática de nanopartículas de ouro incorporadas em uma matriz de sílica mesoporosa. **Fonte:** (DE ROGATIS et al., 2010).

Espera-se que esses nanocatalisadores do tipo *core-shell* possuam características e implicações únicas na catálise, que não estão presentes nos materiais do núcleo ou da casca separados. Embora essa metodologia seja altamente eficaz, os maiores desafios desse processo estão no controle em relação a tamanho, forma e composição das nanopartículas e na maximização da acessibilidade à nanopartícula através dos poros da casca, sem comprometer a estabilidade das partículas (DE ROGATIS *et al.*, 2010).

SCOTT *et al.* (2004) prepararam nanopartículas de Au e Pd encapsuladas em dendrímeros pelo método de complexação e redução de sais metálicos de cloreto. Um procedimento sol-gel foi utilizado para construir uma camada de TiO_2 ao redor do sistema de nanopartículas-dendrímero. Após a calcinação, embora tenha sido observado um aumento de duas vezes na dimensão média das nanopartículas, o sistema foi mais estável contra a sinterização do que um sistema convencional preparado por impregnação do conjunto nanopartículas-dendrímero em TiO_2 comercial.

WADA *et al.* (2006) propuseram um método mais complexo para realizar o encapsulamento de nanopartículas de Pd em SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Os catalisadores de óxidos mistos produzidos exibiram excelente atividade para a oxidação aeróbica de álcool benzílico em água. Além disso, a fina camada de sílica atuou como uma barreira para impedir o crescimento das nanopartículas de Pd, conforme evidenciado pela análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Nanopartículas de Ni altamente ativas embutidas em óxidos mesoporosos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram preparadas por ZHANG *et al.* (2008), apresentando um melhor

desempenho para a reforma de CH_4 . As vantagens foram atribuídas à maior interação metal-suporte, que impediu a sinterização das nanopartículas de Ni.

WANG *et al.* (2019) prepararam catalisadores de Ni embutidos em CeO_2 mais estáveis termicamente para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Os resultados mostraram que o catalisador $20\text{Ni}@CeO_2$ exibiu um desempenho para produção de hidrogênio mais estável, originado da maior riqueza de sítios ativos e interface metal-suporte do que no catalisador $10\text{Ni}@CeO_2$, e mais resistente à sinterização do que no catalisador $30\text{Ni}@CeO_2$.

Catalisadores de Ni embutidos em um filme de SiC_xO_y foram preparados por uma combinação de métodos de microemulsão inversa e coprecipitação para a produção de hidrogênio utilizando a RVE (BAO *et al.*, 2023). Os mecanismos referentes ao crescimento dos depósitos de carbono foram investigados, confirmando a maior resistência à desativação e durabilidade dos catalisadores de Ni seguindo essa metodologia de preparação.

WANG *et al.* (2017) prepararam catalisadores de $\text{Cu}@CeO_2$ por um método sol-gel, nos quais o núcleo de Cu foi cercado por uma casca composta por nanopartículas de CeO_2 . Esses catalisadores foram utilizados para a produção de etanol por meio da hidrogenação de acetato de metila. A estrutura núcleo-casca produzida preveniu eficazmente a migração e agregação das espécies metálicas de Cu, contribuindo para uma maior estabilidade dos catalisadores. Simultaneamente, a estrutura núcleo-casca aumentou a área de contato das nanopartículas de Cu com CeO_2 e produziu uma maior dispersão metálica, resultando em uma melhoria significativa nas atividades catalíticas desses catalisadores para a hidrogenação do acetato de metila.

Até aqui foram discutidos aspectos teóricos intimamente relacionados a reação de RVOE, desde um mecanismo de reação e termodinâmica do processo, até a avaliação dos catalisadores e tipos de estruturas mais ativas. Contudo, para garantir que todo esse estudo possa ser posto em prática a nível industrial, é fundamental a realização de uma avaliação e análise técnico-econômica do processo, de modo a discutir a viabilidade de todos os parâmetros, custos e condições operacionais.

2.8. Avaliação Técnico-econômica da Produção de Hidrogênio por meio da Reforma a Vapor de Etanol

Devido à escassez de combustíveis fósseis e a necessidade de descarbonização dos setores industriais e de transporte, há um empenho significativo no desenvolvimento de diversos processos destinados à produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. Nesse contexto, a reforma a vapor do etanol tem atraído grande atenção, por utilizar uma matéria-prima abundante na realidade brasileira, e apropriada para a obtenção de hidrogênio. Diante dessa premissa, a realização de uma avaliação técnico-econômica é de fundamental importância, visando investigar a efetiva viabilidade do referido processo.

Uma revisão sistemática foi realizada para encontrar estudos técnico-econômicos visando a produção de hidrogênio via reforma a vapor de etanol, usando as bases de dados Web of Science e Scopus. Os temas de pesquisa incluídos foram: TS = ("techno-economic" E "hydrogen production" E "ethanol") OU TS = ("techno-economic" E "Production of Hydrogen" E "ethanol") OU TS = ("technical and economic" E "hydrogen production" E "ethanol") OU TS = ("technical and economic" E "Production of Hydrogen" E "ethanol"); TS corresponde ao tópico, que compreende títulos, resumos e palavras-chave. Após análise mais aprofundada dos artigos obtidos na busca, foram considerados relevantes oito estudos sobre avaliação técnico-econômica da reforma a vapor do etanol (CIAMBELLI *et al.*, 2009; COMPAGNONI *et al.*, 2017; KHAMHAENG *et al.*, 2021; MORAES *et al.*, 2019; ROLDÁN, 2015; ROSSETTI & TRIPODI, 2022; TIPPAWAN & ARPORNWICHANOP, 2016; WANG *et al.*, 2022). É importante ressaltar que nenhum desses artigos aborda a reforma oxidativa a vapor do etanol.

Os artigos discutem principalmente parâmetros-chave, incluindo o custo nivelado do hidrogênio, custo da matéria-prima, tamanho da planta, impostos, despesas operacionais (OPEX, do inglês *operational expenditure*) e despesas de capital (CAPEX, do inglês *capital expenditure*). A avaliação envolve indicadores econômicos convencionais, como o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno e o período de retorno do investimento na planta. Além disso, análises de sensibilidade são

comumente realizadas para investigar os parâmetros que mais influenciam significativamente no desempenho econômico do processo.

No estudo de COMPAGNONI *et al.* (2017), foi realizada uma avaliação técnico-econômica e análise de sensibilidade da produção de hidrogênio através da reforma a vapor de bioetanol. A avaliação envolveu a análise de indicadores econômicos convencionais, incluindo o VPL, a taxa interna de retorno e o período de retorno do investimento na planta. Foram explorados três cenários distintos, envolvendo variações no combustível utilizado para aquecer o forno do reformador, demonstrando, em última análise, a viabilidade econômica do processo. Os resultados indicaram que os OPEX do processo são um fator crítico, significativamente impactado tanto pelo custo do etanol, quanto pelo preço de venda do hidrogênio.

MORAES *et al.* (2019) realizaram uma análise técnico-econômica de um processo para converter etanol em hidrogênio, a ser utilizado como combustível para células combustíveis de membrana de troca de prótons (PEM) de carros movidos a hidrogênio, empregando catalisadores monolíticos em um processador de combustível compacto. Os custos associados aos catalisadores representaram apenas 0,5 % do custo total da produção de hidrogênio, enquanto os gastos com etanol correspondiam a significativos 46,1 % do custo do hidrogênio. Os autores relataram um custo de produção de hidrogênio de US\$ 8,87/kg H₂, que é notavelmente inferior aos preços de mercado (US\$ 13,44/kg H₂) observados nos postos de abastecimento de hidrogênio na Califórnia. Este resultado demonstra convincentemente a viabilidade do processo. Esses resultados concordam com o trabalho de COMPAGNONI *et al.* (2017), que também observou a forte influência do custo do etanol no custo de produção do hidrogênio.

2.9. Considerações Finais

Em vista de todas as questões abordadas, fica claro que a produção de H₂ a partir de fontes renováveis é uma importante rota de descarbonização para o futuro. A RVOE tem potencial de ser um dos processos mais utilizados nesse cenário, devido a utilização de uma matéria-prima abundante no Brasil, além de demandar um menor gasto energético e possibilidade de operações em condições mais brandas de temperatura que a RVE tradicional. Materiais à base de Ni se apresentam como excelentes catalisadores

para esse processo, tanto em termos de desempenho catalítico, quanto por sua viabilidade econômica, quando comparados a metais nobres ativos, como o Rh, Pt, Ir e Ru. Uma das principais lacunas deixadas na literatura são os recorrentes problemas associados à desativação de catalisadores à base de Ni, seja por sinterização da fase ativa ou deposição de coque.

Esse trabalho visa propor uma nova metodologia de síntese desses materiais com o intuito de mitigar essas adversidades, associado à adição de Cu, recorrentemente relatado na literatura como um dopante sinérgico nesse processo. Por meio de caracterizações e ensaios de desempenho catalítico, esse estudo tem como objetivo avaliar a influência da disposição das nanopartículas de Ni e Cu nos catalisadores para a RVOE. Por fim, uma avaliação técnico-econômica do processo é essencial para garantir que o sistema proposto seja viável do ponto de vista econômico, correlacionando o arcabouço experimental com a visão industrial.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1. Preparação dos Catalisadores

O procedimento de síntese dos catalisadores embutidos e dos catalisadores suportados foi realizado com adaptações utilizando como base as metodologias de (MARINHO, 2021; WANG *et al.*, 2017). $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram utilizados como precursores para a síntese dos catalisadores embutidos por meio de um processo sol-gel. Para o catalisador $\text{Ni}@\text{CeO}_2$ foram utilizados $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) solubilizados em água com proporção adequada para se obter 10 % de níquel em massa, além de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), também solubilizado em água com proporção molar ácido cítrico/metals de 1:1. As soluções foram misturadas e homogeneizadas em um evaporador rotativo por 2 h a temperatura ambiente sob 70 rpm. Posteriormente, a solução foi aquecida a 343 K sob vácuo por 4 h em 55 rpm para retirar o excesso de água, formando uma substância gelatinosa. Após secagem a 373 K em estufa durante a noite, a amostra foi submetida a um tratamento térmico sob atmosfera oxidante em quatro etapas: 473 K/3 h com taxa de aquecimento de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, depois a 573 K/2 h ($1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) para decomposição do ácido cítrico, a 673 K/4 h ($1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) para decomposição de nitratos e finalmente a 873 K/4 h ($1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) para eliminar quaisquer outros resíduos. As rampas de temperatura foram adicionadas no procedimento de tratamento térmico, uma vez que a decomposição do ácido cítrico e dos nitratos é muito exotérmica, levando a uma notável perda de massa, conforme experimentado em

trabalhos anteriores. Uma taxa de aquecimento lenta associada aos estágios de 473 K/3 h, 573 K/2 h, 673 K/4 h e 873 K/4 h proporciona uma perda de massa muito reduzida (cerca de 90 % sem as rampas de temperatura para aproximadamente 30 % - 40 % com a adição das rampas no tratamento térmico). Todos os catalisadores embutidos seguiram a mesma metodologia de secagem e tratamento térmico, alterando apenas os precursores utilizados – para o catalisador de Cu@CeO₂ utilizou-se Cu(NO₃)₂·H₂O (Aldrich) para se obter fração mássica de 10 % de Cu, ao passo que para o catalisador bimetálico NiCu@CeO₂ utilizaram-se Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich) e Cu(NO₃)₂·H₂O (Aldrich) a fim de obterem-se frações mássicas de 5 % de Ni e 5% de Cu. A Figura 3.1 ilustra a metodologia de preparo seguida para os catalisadores embutidos pelo processo sol-gel.



Figura 3.1: Metodologia de preparação para os catalisadores embutidos.

Para comparação, catalisadores suportados foram preparados por impregnação incipiente do suporte de CeO₂ com os precursores metálicos descritos acima. As nanopartículas de CeO₂ do suporte foram sintetizadas por meio do mesmo procedimento seguindo a metodologia de tratamento térmico descrita acima. A Figura 3.2 ilustra a preparação dos catalisadores embutidos com Ni e o material obtido após secagem em estufa, ao passo que a Figura 3.3 mostra os catalisadores preparados após a etapa de tratamento térmico:



Figura 3.2: Preparação dos catalisadores embutidos com Ni.



Figura 3.3: Amostras obtidas pelo processo sol-gel após a etapa de tratamento térmico.

3.2. Caracterização dos Catalisadores

3.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise de composição química *bulk* dos materiais foi realizada por FRX, em um Rigaku Primini equipado com um tubo de fonte geradora de Raios X de Pd operado a 4 kW. O método de preparação da análise envolveu a conformação de aproximadamente 300 mg de amostra em pastilhas circulares.

3.2.2. Difração de Raios X (DRX)

As propriedades cristalográficas e fases cristalinas dos catalisadores sintetizados foram avaliadas utilizando a técnica de DRX. As amostras, em forma de pó, foram

analisadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com uma fonte geradora de Raios X de Cu (Cu-K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Foi adotada a faixa de varredura angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,05^\circ$.

Os resultados foram então comparados com o banco de dados do *International Centre for Diffraction Data* (JCPDS) pelo *software* JADE® e as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados *Powder Diffraction File* (PDF). O tamanho médio do cristalito de NiO, CuO e CeO₂ foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 3.1), onde V é o fator de forma (0.9), θ é o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda dos Raios X (1.5418 \AA) e L é a largura do pico à meia altura.

(3.1)

3.2.3. Fisissorção de N₂

Para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores, como área específica pelo modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller), diâmetro e volume dos poros pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) foi realizada fisissorção de N₂, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Foi utilizado cerca de 300 mg de amostra e o pré-tratamento foi conduzido a 573 K sob vácuo por 14 h para retirada de umidade. Em seguida, foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção, registrando-se a quantidade de N₂ adsorvido em função da pressão parcial de N₂.

3.2.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os procedimentos de RTP visam determinar o comportamento dos catalisadores em um ambiente propenso a redução dos óxidos metálicos. Os principais objetivos desta técnica são observar qualitativamente os diferentes locais redutíveis no material e estimar a temperatura na qual os óxidos de Ni/Cu se reduzem a Ni/Cu metálico, fundamental para a etapa de ativação do catalisador na avaliação catalítica. As análises foram feitas em um reator de quartzo em forma de U, rodeado por um forno com controle térmico PID, com cerca de 150 mg dos catalisadores. As amostras foram pré-tratadas para remoção de umidade sob vazão de He a $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com uma taxa de aquecimento de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até 673 K e mantidas neste patamar por 1 h. O sistema foi então deixado para esfriar de volta à temperatura ambiente sob a mesma vazão de He.

Após a etapa de pré-tratamento as amostras foram expostas a uma corrente de 10 % de H₂ em He também a 30 mL·min⁻¹ a uma rampa de 1 K·min⁻¹ até 1273 K. Essa temperatura foi mantida por 1 h e a captação de H₂ foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD).

A quantificação do grau de redução foi realizada por meio do cálculo da quantidade de H₂ consumido para redução das espécies metálicas na solução sólida seguindo a Equação 3.2, onde n é o número de mols de H₂ consumidos, P é a pressão atmosférica, V é o volume de H₂ consumido, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

(3.2)

3.2.5. Dessorção de CO₂ e NH₃ a Temperatura Programada (DTP)

Os ensaios de DTP que empregam CO₂ como molécula sonda são utilizados para avaliar os sítios básicos em uma superfície catalítica, dado que o CO₂, sendo uma molécula ácida, apresenta forte afinidade por esses sítios. Por outro lado, os sítios ácidos podem ser quantificados utilizando NH₃ como molécula sonda, devido à sua natureza básica.

Para determinação dos sítios básicos a análise consiste na adsorção de uma molécula sonda de CO₂ na superfície do catalisador seguido do monitoramento do seu comportamento de desorção sob um fluxo inerte em uma taxa de aquecimento pré-estabelecida. As análises foram conduzidas com um reator de quartzo em forma de U, rodeado por um forno com controle térmico PID, com aproximadamente 100 mg de leito catalítico. A etapa de pré-tratamento foi realizada seguindo a metodologia de RTP com uma corrente de 10 % de H₂ em He sob vazão de 30 mL·min⁻¹ até 873 K sob uma taxa de aquecimento de 1 K·min⁻¹ para obtenção do catalisador metálico reduzido, mantendo esse patamar de temperatura por 1 h e depois deixando resfriar até temperatura ambiente. Depois do pré-tratamento, as amostras foram expostas a uma corrente de CO₂ ultrapuro a 30 mL·min⁻¹ por 30 min. Em seguida, foi feita uma limpeza com He puro e mesma vazão a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h. Por

fim, a dessorção foi realizada com He puro a $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ partindo-se da temperatura ambiente a uma taxa de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até 1073 K .

O método para identificação dos sítios ácidos, utilizando NH_3 como molécula sonda, foi semelhante ao descrito anteriormente. As condições de vazão, temperatura e taxa de aquecimento foram as mesmas que as anteriormente citadas para todas as etapas; porém, após o procedimento de pré-tratamento, as amostras foram expostas a uma mistura contendo 4 % de NH_3 em He para a adsorção, em vez da corrente de CO_2 ultrapuro utilizada na determinação dos sítios básicos. Os fragmentos de massa ($m/z = 44$) e ($m/z = 15$) foram atribuídos ao CO_2 e NH_3 , respectivamente, e monitorados por um espectrômetro quadrupolo de massa QMS 422 Balzers-Pfeifer.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e as difrações de elétrons de área selecionada (SAED) foram realizadas em um microscópio de emissão de campo (FEG), 23000 da Jeol, operando a 200 kV , utilizando tanto contraste de fase quanto de difração. As amostras foram suspensas em etanol P.A. e dispersas ultrassonicamente por 20 min. Gotas da suspensão foram depositadas sobre uma grade de cobre (200#) revestida com filme de carbono perfurado. Um equipamento FEI/Thermo Fischer Titan G2 80–200 TEM também foi usado no modo de microscopia eletrônica de transmissão normal e de varredura (MET(V)), acoplado a um detector de raios X de energia dispersa (do inglês, EDX) para análise química e mapeamento.

A partir das imagens de alta resolução foi aplicada uma transformada de Fourier empregando o software *Digital Micrograph* da Gatan, possibilitando a medição das distâncias interplanares das fases encontradas. A identificação dos compostos foi realizada por meio da comparação das distâncias interplanares medidas e dos padrões existentes na literatura.

3.2.6. Termogravimetria (TGA/DTG)

Para quantificar a quantidade de coque formada no catalisador foram realizadas análises termogravimétricas das amostras pós-reação em um equipamento TA Instruments (SDT Q600). Aproximadamente 10 mg dos catalisadores utilizados pós-

reação foram aquecidos partindo da temperatura ambiente até 1273 K sob vazão de ar sintético de 100 mL·min⁻¹, a uma taxa de aquecimento de 20 K·min⁻¹, avaliando a alteração de massa.

3.2.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com o objetivo de determinar a desativação dos materiais devido a formação de coque ou carbono na superfície dos catalisadores estudados. Para isso, foi utilizado um espectrômetro Raman da marca *Thermo Fischer Scientific*, modelo DXR Raman Microscope, com fonte de laser de 532 nm, potência de 1 mW, lentes de aumento de 10 x e detector CCD.

3.3. Testes Catalíticos

A quantificação dos produtos obtidos pela RVOE foi realizada por meio de cromatografia gasosa (CG), uma técnica analítica utilizada para separar e analisar compostos voláteis em uma mistura, envolvendo uma fase estacionária e uma fase móvel. A fase móvel é um gás inerte, normalmente He ou N₂, e a fase estacionária é um adsorvente sólido, denominada cromatografia gás-sólido (CGS), ou um líquido adsorvido em um suporte inerte, denominada cromatografia gás-líquido (CGL ou apenas GC). O fluxo de gás inerte (fase móvel) é responsável pelo transporte da amostra vaporizada através de uma coluna cromatográfica, onde os compostos na amostra se dividem entre a fase estacionária da coluna e o gás carreador, de modo que a força de interação entre o composto e a fase estacionária determina o tempo de retenção de um analito. Na saída da coluna, um detector gera um sinal quando os compostos passam, produzindo assim um cromatograma baseado nos diferentes tempos de retenção dos produtos analisados (SigmaAldrich).

Entre os gases inertes mais comumente utilizados para arraste em reações destacam-se He, N₂ e Ar. Em um cromatograma, a altura e largura dos picos associados a cada produto é baseada na diferença de condutividade entre o gás utilizado como arraste e os produtos formados. Para a RVOE em específico, o H₂ é o produto de maior interesse, de modo que a sua diferença de condutividade em relação ao Ar é muito elevada. Ao se utilizar Ar como gás de arraste, o resultado é a formação de um pico

muito elevado e extenso (mesmo que a quantidade de H₂ produzida seja baixa), fato esse que dificulta a separação com outros produtos formados (nesse caso, o CO). Por outro lado, o He possui uma diferença de condutividade muito baixa em relação ao H₂, de forma que a limitação nesse caso é a oposta: os picos de H₂ formados no cromatograma são muito pequenos (mesmo com grandes quantidades de H₂). No sistema estudado, por meio de testes experimentais, verificou-se que quando a seletividade para H₂ formado é baixa (aproximadamente menor que 15%), maiores erros estão associados à integração dos picos formados, em função da baixa área. Entretanto, em catalisador ativos, a seletividade a H₂ na RVOE é geralmente superior a esse patamar, de modo que a utilização de He não dificultaria a análise, diferente da utilização de Ar que impossibilitaria a quantificação correta de H₂ e CO.

Por esse motivo, He foi escolhido como gás de arraste inerte para essa reação, sendo obtido por uma linha externa acoplada ao cilindro principal de He no NUCAT e inserido em dois saturadores, o primeiro contendo etanol (reagente ACS ISO, Merck) e o segundo contendo água. A temperatura de ambos os saturadores foi conservada por banhos termostáticos associados a cada um deles, sendo possível assim controlar a quantidade de etanol e água carregados, que foi previamente calculada pela equação de Antoine, representada na Equação 3.3, onde P^* é a pressão de vapor, T é a temperatura do sistema em K e A , B e C são as constantes de Antoine.

$$(3.3)$$

A alimentação de oxigênio no sistema foi realizada através da introdução de uma vazão de 5 % de O₂ em He proveniente de um cilindro previamente preparado. Esse sistema, composto por essas três correntes, foi o responsável pela alimentação de etanol, água e oxigênio no sistema. Duas correntes de He, uma proveniente do saturador 1 – saturada com a porcentagem desejada de etanol – e outra proveniente do saturador 2 – saturada com a porcentagem desejada de água – somadas a uma terceira corrente resultante da mistura de O₂ em He foram então misturadas e injetadas em um reator de quartzo em U envolto em um forno com controlador tipo PID. A temperatura da reação foi controlada por um termopar posicionado na altura do leito do catalítico. A pressão do sistema foi constantemente monitorada e mantida no valor de 1,1 bar por um

manômetro; as linhas internas da unidade foram todas mantidas a 393 K por termopares inseridos em diversos pontos, para evitar a condensação em linha e a existência de pontos frios. A corrente de saída foi encaminhada ao cromatógrafo (Shimadzu GC-2014) de duas colunas (PoraBOND Q, 50 m 0,32 mm I.D.; e Carboxen 1010, 30 m 0,53 mm I.D.), uma com detector de ionização de chama (FID) e outra, para produtos não combustíveis, com detector TCD. A Figura 3.4 exibe uma visualização esquemática da unidade experimental adotada.

O processamento dos dados foi realizado pelo *software* GCSolution v. 2.32, que fornecia informações sobre o desempenho catalítico. A massa do catalisador no leito catalítico foi de 10 mg para todos os ensaios, com vazão de alimentação total de aproximadamente 82 mL·min⁻¹ (GHSV = 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹). A unidade em questão poderia operar com vazões variando de 10 a 90 mL·min⁻¹. O limite inferior era determinado pelas restrições operacionais das válvulas no sistema de controle de fluxo, enquanto o limite superior correspondia ao valor máximo obtido sem pressurizar o sistema. É importante evitar a pressurização do sistema a todo custo quando se busca condições de reação semelhantes.

Antecedendo cada reação, os catalisadores sofreram um processo de redução *in situ* para ativação (obtenção do Ni e Cu metálico), seguindo a mesma metodologia em todos os catalisadores obtidos, a partir de caracterização prévia por RTP. Partindo da temperatura ambiente, os materiais foram aquecidos a uma taxa de 10 K·min⁻¹ até 873 K em H₂ puro a 30 mL·min⁻¹, permanecendo a 873 K por 1 h. Posteriormente, os catalisadores foram expostos a uma corrente de He sob vazão de 30 mL·min⁻¹ por 1 h para limpeza da superfície catalítica.

A conversão de etanol, seletividade dos produtos e o rendimento de hidrogênio foram calculadas seguindo as Equações 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente:

(3.4)

(3.5)

(3.6)

onde n_{in} e n_{out} representam as quantidades de etanol na entrada e na saída do reator, respectivamente, determinadas por análise cromatográfica, usadas para o cálculo da conversão de etanol (X); C_i é a concentração molar de um certo produto i , e C_T , a soma das concentrações de todos os produtos, usadas para determinar a seletividade da reação ao produto i ; η é o rendimento de hidrogênio produzido e S_i , a seletividade de hidrogênio.

Para a avaliação de desempenho catalítico foram realizados testes com TOS (*time-on-stream*) de 20 h para todos os catalisadores embutidos em três condições de temperatura (773 K, 823 K e 873 K). Para comparação, foi escolhida a temperatura de 873 K (mais ativa para os testes realizados) para realização dos experimentos nos catalisadores suportados tradicionais. Em todos os testes as amostras foram substituídas após 20 h de reação, de modo que cada variação de temperatura correspondesse a uma amostra diferente do mesmo material. Para avaliação da estabilidade dos catalisadores foram realizados ensaios de 90 h, com a temperatura de trabalho mais elevada (873 K), que poderia mais provavelmente induzir a desativação dos catalisadores escolhidos para comparação. As análises cromatográficas foram realizadas em intervalos de 2 h. Além disso, foram realizados testes para avaliar se os experimentos foram conduzidos sob regime cinético, fundamental para garantir que as taxas de reação medidas não estão relacionadas a capacidade do sistema de transferir reagentes da maior parte do fluido para a superfície do catalisador, em vez de ser atribuída exclusivamente à capacidade do catalisador processar as reações, que é a condição desejada. A velocidade espacial horária do gás (do inglês, GHSV) utilizada foi de aproximadamente $492.000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$, com vazão total (somando as correntes de etanol, H_2O , O_2 e He) de $82 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de catalisador de 10 mg.

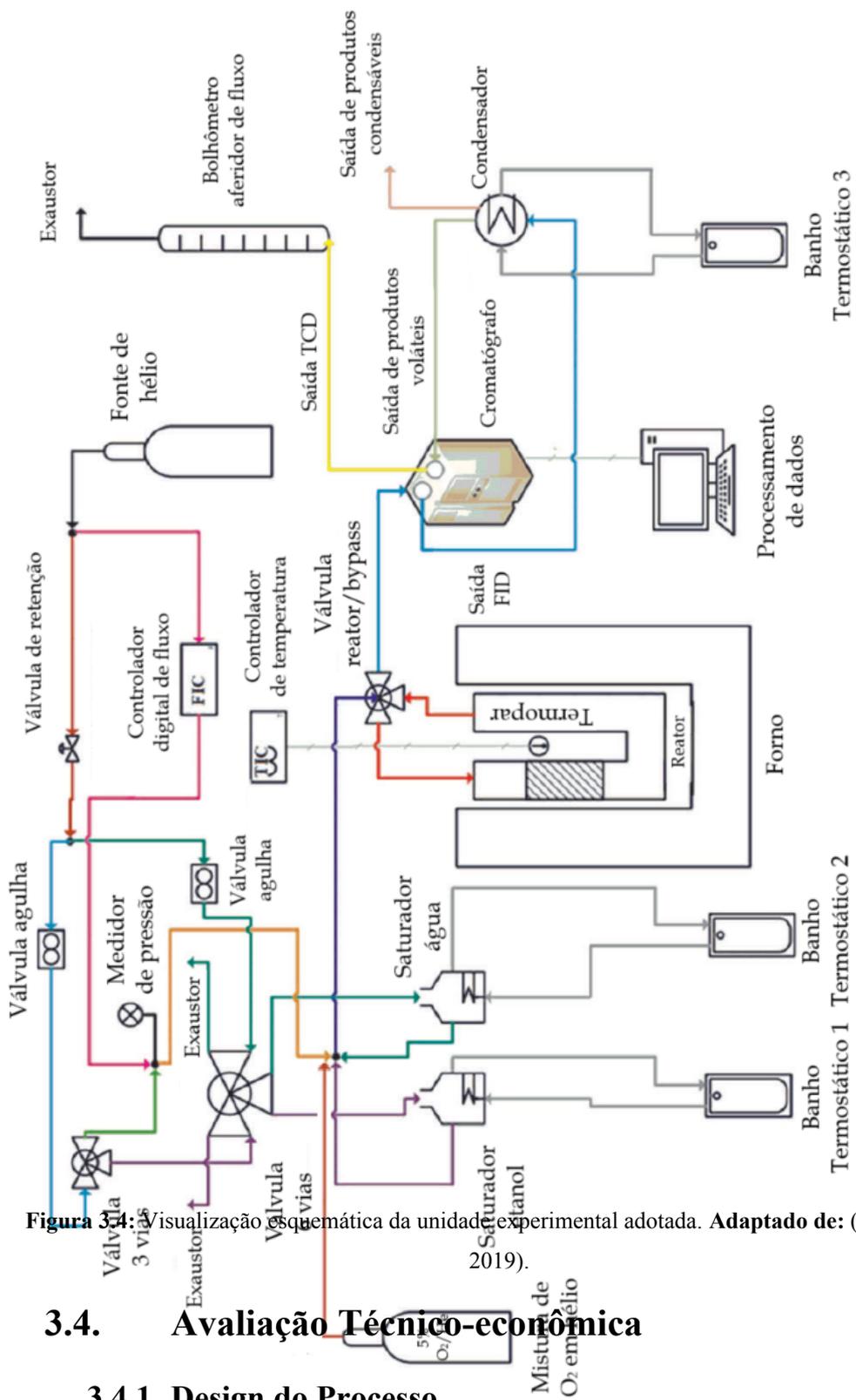


Figura 3.4: Visualização esquemática da unidade experimental adotada. Adaptado de: (PACHECO, 2019).

3.4. Avaliação Técnico-econômica

3.4.1. Design do Processo

O design do processo foi fundamentado nos estudos de COMPAGNONI *et al.* (2017) e MORAES *et al.* (2019), sendo adaptado para o estudo de caso desse trabalho. O *software* simulador de processos Aspen Plus V12.1 foi utilizado para elaborar o diagrama de processos, enquanto o módulo Aspen Process Economic Analyzer (APEA) foi empregado para estimar as dimensões e custos dos equipamentos, e o consumo de utilidades. O diagrama de processos está representado na Figura 3.5.

O sistema é composto principalmente pelo reator de reforma, um reator de *shift* gás-água de alta temperatura (HT-WGS), um recipiente *flash* (para separação do vapor) e uma unidade de adsorção por variação de pressão (PSA). A reação de reforma a vapor do etanol ocorre no reformador, o reator de *shift* gás-água visa aumentar o rendimento de hidrogênio, enquanto a purificação de hidrogênio acontece na unidade PSA. Tanques de armazenamento não foram incluídos nesta análise. Esses componentes integrados desempenham papéis cruciais no processo global, contribuindo para a produção eficiente e purificação de hidrogênio para diversas aplicações.

O reformador foi simulado como um reator estequiométrico (de conversão), utilizando os resultados experimentais obtidos na unidade. O catalisador Ni@CeO₂ apresentou o melhor desempenho catalítico sob as seguintes condições de reação: pressão de 1 bar; razão molar H₂O/EtOH/O₂ de 3:1:0,5; temperatura de 873 K; vazão de alimentação de 82 mL·min⁻¹; e 10 mg de catalisador (492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹). O catalisador permaneceu estável por 90 h de operação contínua, com conversão de etanol de 100 %, conversão de O₂ de 93 % e seletividade de 57,3 % H₂, 33,0 % CO, 7,4 % CO₂ e 2,3 % CH₄, conforme resultados experimentais obtidos anteriormente à esta avaliação.

O reator HT-WGS foi simulado como um reator de fluxo contínuo, aplicando uma expressão de taxa de reação do tipo *power-law*, com base em HLA *et al.* (2009), utilizando um catalisador comercial Fe₂O₃/Cr₂O₃/CuO e a temperatura fixada em 723 K. Um recipiente *flash* foi empregado para purgar a água restante. A fração gasosa do fluxo passa pela unidade de PSA para a purificação do hidrogênio, separando CO, CO₂, CH₄ e O₂. A unidade PSA foi estimada operando a 303 K e 10 bar para obter um fluxo de H₂ com alta pureza (99,99 %) (MORAES *et al.*, 2019).

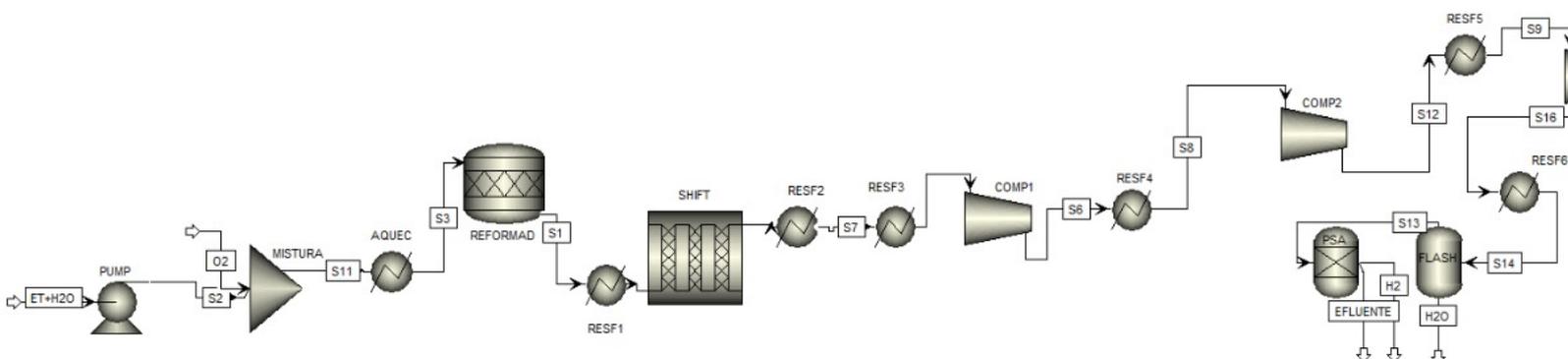


Figura 3.5: Fluxograma do processo de RVOE usando Aspen Plus.

A integração energética foi implementada usando o módulo Aspen Energy Analyzer, empregando a análise de *pinch* e escolhendo o cenário com menor índice de custo. Essa análise visa minimizar o consumo de energia. O consumo de utilidades foi reduzido em 14 % com a adição de um trocador de calor. O diagrama de fluxo de processo atualizado é mostrado na Figura 3.6.

3.4.2. Análise Econômica

A avaliação técnico-econômica seguiu a metodologia proposta por PETERS *et al.* (2003). Os resultados obtidos pelo Aspen Process Economic Analyzer (APEA) foram utilizados para estimar o Investimento Total de Capital, que se refere aos CAPEX, juntamente com parâmetros econômicos derivados da literatura. O capital de giro foi assumido como sendo 5 % do Investimento Fixo de Capital. Além disso, os resultados da simulação foram usados para estimar os OPEX, que englobam os custos de matérias-primas e utilidades, custos de manutenção, salários dos funcionários e outros. O custo do catalisador foi incluído no custo total anual do produto, considerando uma vida útil de 1 ano.

A seleção dos preços das matérias-primas é um fator crucial na avaliação técnico-econômica, pois exerce um impacto significativo nos resultados da análise (COMPAGNONI *et al.*, 2017; KHAMHAENG *et al.*, 2021; MORAES *et al.*, 2019). A Tabela 3.1 apresenta os custos de matérias-primas e utilidades considerados nesta avaliação. O preço do etanol foi obtido do "Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada-CEPEA-Elsaq". O preço do oxigênio foi obtido de BELLOTTI *et al.* (2022) e

o preço da água de MORAES *et al.* (2019). O custo da eletricidade foi calculado com base nas tarifas médias de energia industrial do Brasil (EPE, 2021). O gás natural foi escolhido como combustível para a unidade de aquecimento.

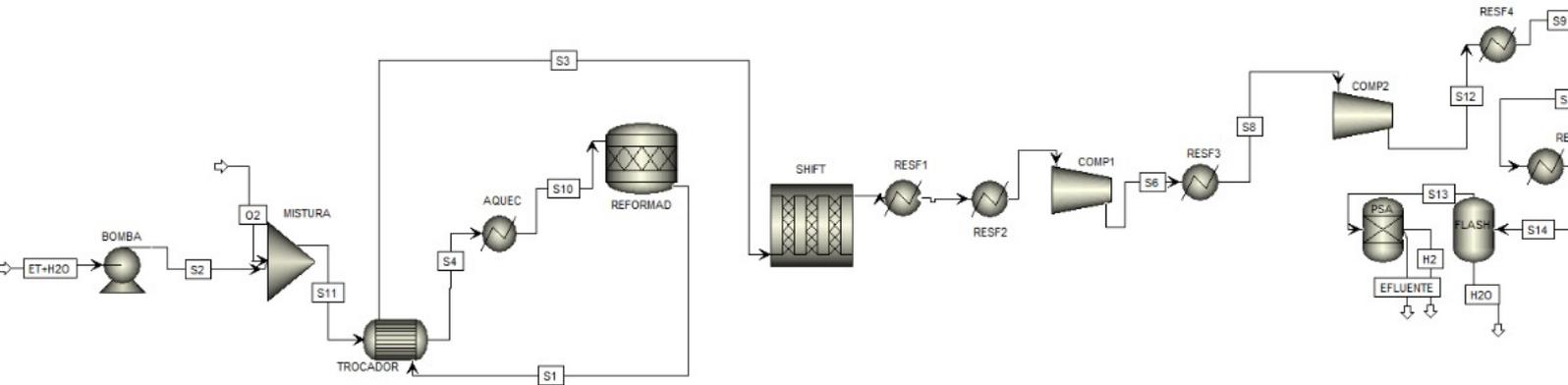


Figura 3.6: Fluxograma do processo de RVOE usando Aspen Plus após integração energética.

Tabela 3.1: Custos associados a matérias-primas e utilidades necessárias ao processo.

Matéria-prima	Preço
Etanol	US\$ 0.53/kg
Água	US\$ 5.64/m ³
Oxigênio	US\$ 0.1/kg
Gás Natural	US\$ 4.1/GJ
Eletricidade	US\$ 0.10/kWh

O VLP é calculado pela Equação 3.7 onde t é a vida útil do projeto, F é o fluxo de caixa anual e r é a taxa de juros (também chamada de retorno sobre investimento, do inglês ROI). O VLP mede a diferença entre os fluxos de caixa positivos e negativos e é utilizado para analisar a rentabilidade do projeto, enquanto o ROI é um parâmetro para avaliar a eficiência do investimento.

$$(3.7)$$

A Taxa Interna de Retorno (TIR) é a taxa de juros na qual o VPL é zero no último ano do projeto, determinada pela resolução da Equação 3.8:

(3.8)

Foi considerada uma vida útil da planta de 20 anos, projetada para operar 333 dias por ano, o que corresponde a 8000 h anuais. Os resultados foram inseridos em uma planilha do Excel programada para calcular o preço mínimo de venda do hidrogênio necessário para obter um VLP igual a zero ao final da vida útil do projeto, fixando a TIR em 10 %. Além disso, foi realizada uma análise de sensibilidade para investigar a influência dos gastos operacionais e de capital no preço de venda do hidrogênio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Preparação dos Catalisadores

4.1.1. Composição Química

Os resultados de composição química dos catalisadores embutidos e suportados obtidos por FRX podem ser encontrados na Tabela 4.1. Os resultados ficaram próximos dos valores teóricos, com um erro mais alto associado ao teor mássico de Cu nos

catalisadores 10 % Cu/CeO₂ e 5 % Ni-5 % Cu/CeO₂. Esses desvios poderiam ser atribuídos à inevitável perda de material, intrínseca ao procedimento de síntese, como a deposição em vidrarias, e também à imprecisão do equipamento de FRX.

Tabela 4.1: Resultados obtidos por FRX.

Amostra	Fração mássica de Ni / %	Fração mássica de Cu / %
10 % Ni@CeO ₂	11,7	-
10 % Ni/CeO ₂	13,4	-
10 % Cu@CeO ₂	-	10,7
10 % Cu/CeO ₂	-	14,0
5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂	6,4	5,9
5 % Ni-5 % Cu/CeO ₂	6,2	7,2

4.1.2. Fases Cristalinas

Os resultados de DRX dos catalisadores com Ni, tanto os embutidos quanto os suportados, após a etapa de tratamento térmico, estão apresentados na Figura 4.1. Ambos os catalisadores exibem picos característicos de CeO₂ com uma estrutura do tipo fluorita (PDF#43-1002). No entanto, os picos associados às fases de NiO (PDF#47-1049) são mais claramente identificados no catalisador suportado (10 % Ni/CeO₂) em comparação com o catalisador embutido (10 % Ni@CeO₂). No último, apenas um padrão de difração referente ao plano (200) do NiO foi detectado e de maneira pouco resolvida. A ausência da maioria dos padrões de difração relacionados à fase de NiO no difratograma do catalisador embutido indica uma fase nanocristalina altamente dispersa, sem uma estrutura ordenada ao longo de distâncias significativas, dentro dos limites do equipamento de bancada. Dessa forma, essas nanopartículas de NiO podem ser tão pequenas que não podem ser detectadas por DRX de bancada, uma vez que seus sinais característicos não são distinguíveis de maneira confiável em meio ao ruído a esse nível de resolução (PACHECO, 2019).

Para calcular o tamanho médio do cristalito de CeO₂, foram considerados os quatro planos cristalográficos de maior intensidade - (111), (200), (220) e (311) - em todas as amostras, e uma descrição detalhada dos valores pode ser obtida consultando o Apêndice A. O tamanho médio do cristalito de CeO₂ foi de 10,25 nm para a amostra 10

% Ni/CeO₂, em comparação com 7,27 nm para a amostra 10 % Ni@CeO₂. MARINHO (2021) e WANG *et al.* (2017) adotaram metodologias semelhantes e observaram uma redução similar no tamanho médio do cristalito de CeO₂ para catalisadores embutidos. Para determinar o tamanho médio do cristalito de NiO, o plano (200) foi utilizado para o catalisador embutido (o único detectado), enquanto os planos (111), (200) e (220) foram empregados para os catalisadores suportados. A amostra 10 % Ni/CeO₂ apresentou um tamanho médio do cristalito de NiO de 20,39 nm, ao passo que na amostra 10 % Ni@CeO₂ foi observado um tamanho médio de 8,76 nm. Essa redução também está de acordo com os perfis obtidos nos difratogramas, indicando nanopartículas menores e mais dispersas no material embutido, resultando na ausência da maioria dos padrões de difração da fase NiO nesse material. Em nenhum dos materiais analisados foi possível detectar a presença de fases relacionadas ao Ni metálico, ressaltando, assim, a importância de realizar uma etapa de RTP para a ativação dos catalisadores antes de realizar os testes catalíticos.

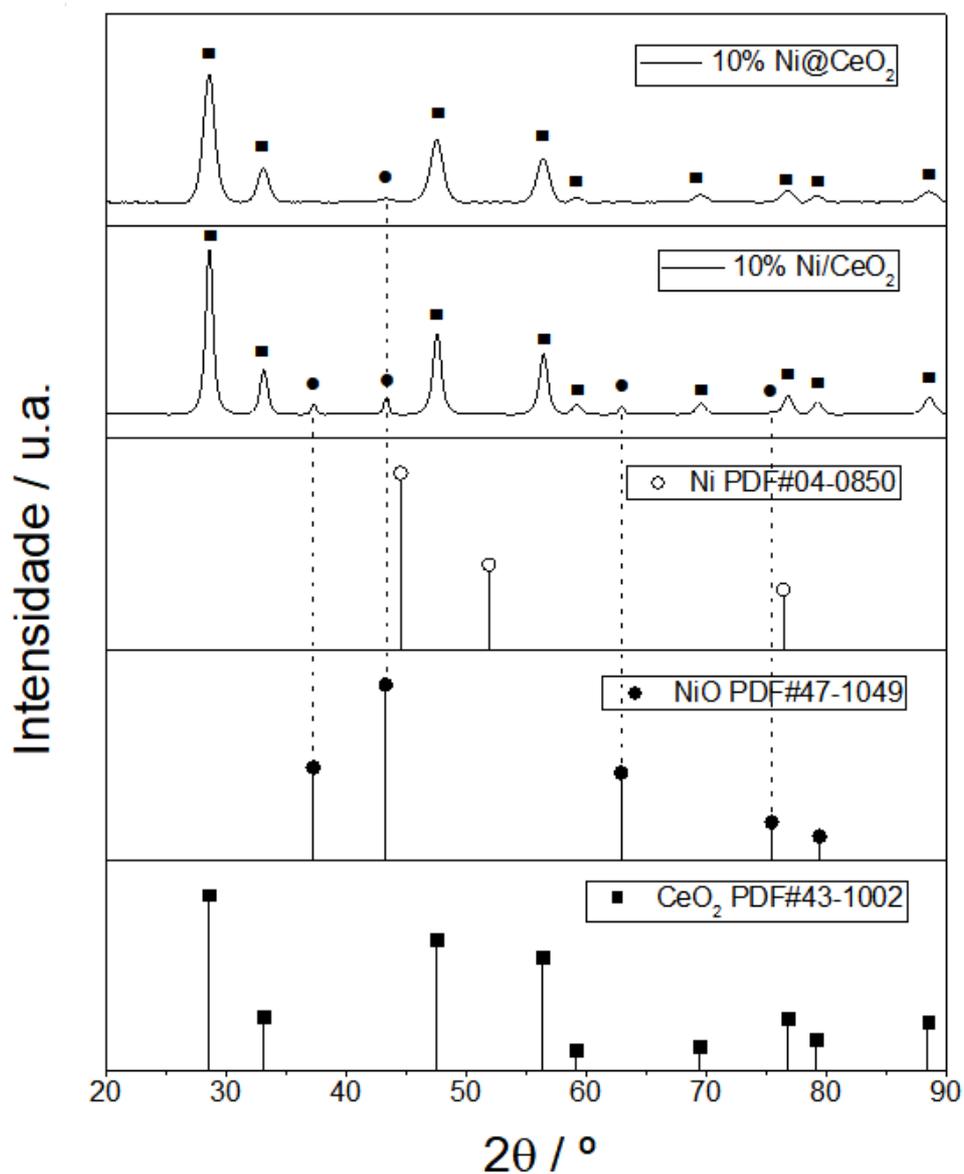


Figura 4.1: Padrões de DRX das amostras com Ni após o tratamento térmico.

A Figura 4.2 exibe os difratogramas dos catalisadores embutidos e suportados com Cu. Os mesmos planos cristalográficos foram utilizados para determinação do tamanho médio de cristalito do CeO₂, observando uma redução de 10,10 nm dos materiais suportados para 8,05 nm dos materiais embutidos. Em relação às fases de CuO, os dois planos cristalográficos mais intensos foram utilizados para calcular o tamanho médio do cristalito em ambos os materiais - (110) e (111). Uma redução no tamanho médio das nanopartículas foi observada, passando de 20,62 nm para 17,31 nm, entre os catalisadores suportados e embutidos, respectivamente. Essa redução pode ser

confirmada pela baixa presença das fases de CuO no material embutido, com apenas dois padrões de difração presentes, com intensidade mais baixa que no material suportado. Novamente, esse comportamento pode ser atribuído à presença de um material nanocrystalino altamente disperso, com nanopartículas de menor diâmetro.

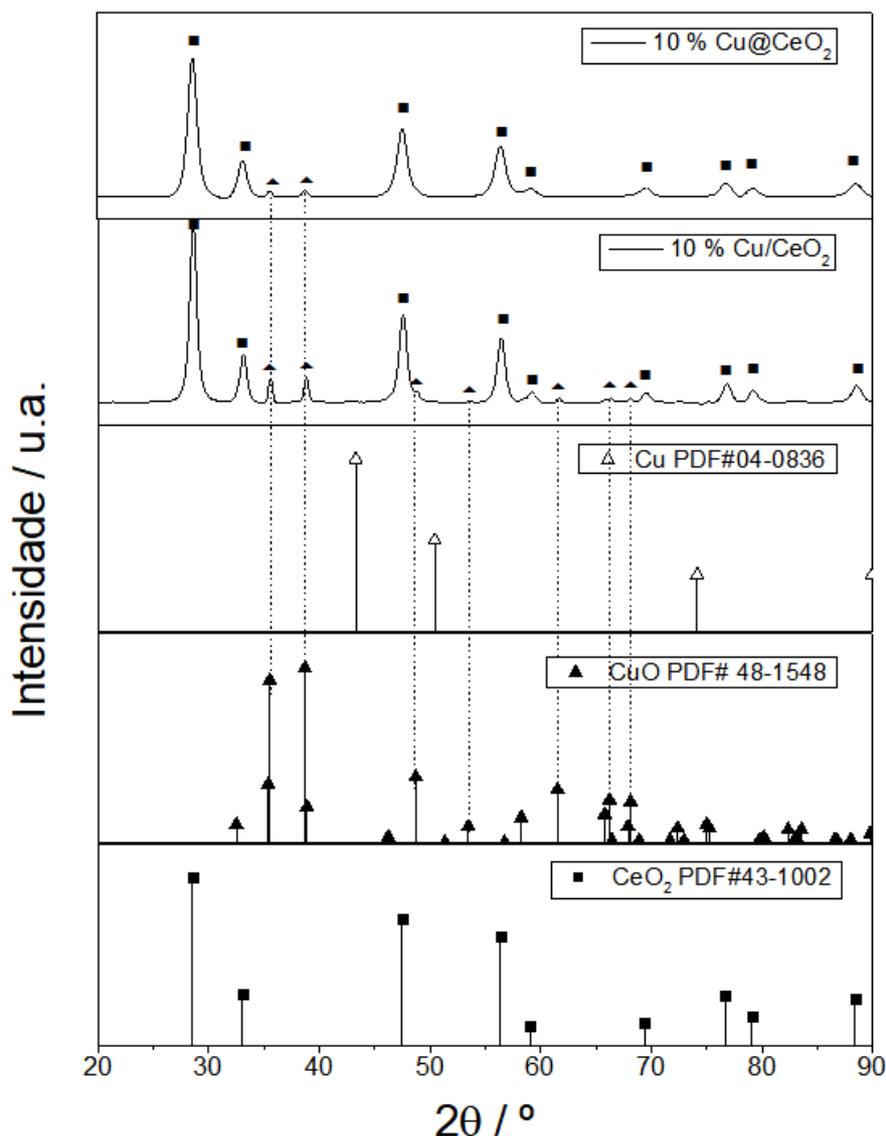


Figura 4.2: Padrões de DRX das amostras com Cu após o tratamento térmico.

Finalmente, na Figura 4.3, são apresentados os difratogramas para os materiais com Cu e Ni. Houve uma diminuição no tamanho médio do cristalito de CeO₂ de 9,90 nm para 7,51 nm, ao migrar dos catalisadores suportados para os embutidos. Em relação às fases de CuO, a redução foi de 17,34 nm para 14,64 nm, enquanto as nanopartículas de NiO não mostraram uma mudança significativa entre os materiais embutidos e

suportados – 13,48 nm e 13,22 nm, respectivamente. Esse comportamento é corroborado pelos difratogramas, nos quais ambos os materiais apresentam picos relacionados às mesmas fases cristalinas, tanto CuO quanto NiO, indicando uma variação mínima no tamanho dessas nanopartículas.

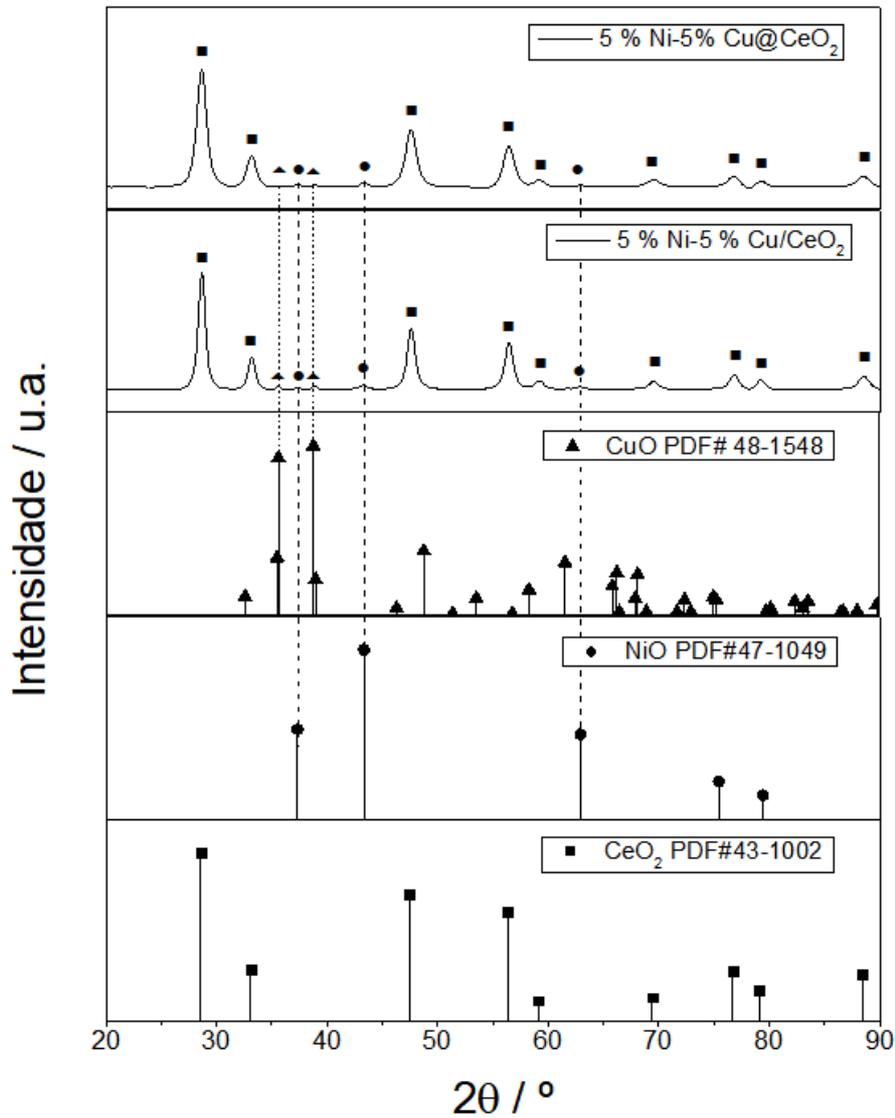


Figura 4.3: Padrões de DRX das amostras com Cu e Ni após o tratamento térmico.

Os resultados obtidos por DRX confirmam a formação da estrutura de céria, e a baixa ou nenhuma intensidade dos picos associados ao NiO e CuO sugerem que essas nanopartículas estão altamente dispersas no suporte.

4.1.3. Propriedades Texturais

De acordo com (GREGG & SING 1982) materiais mesoporosos são aqueles que apresentam diâmetro médio de poros na faixa entre 2 nm - 50 nm, conforme disposto na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Classificação dos poros segundo seu diâmetro. **Fonte:** (GREGG & SING, 1982).

Classificação	Diâmetro / nm
Microporos	$\varnothing < 2$
Mesoporos	$2 < \varnothing < 50$
Macroporos	$\varnothing > 50$

As informações referentes à área específica dos catalisadores embutidos e suportados e sua porosidade foram obtidas pela técnica de fisissorção de N₂ e os resultados são apresentados na Figura 4.4 e Tabela 4.3. A confirmação da formação de sólidos mesoporosos pode ser feita ao analisarmos os valores de tamanho médio de poro obtidos na Tabela 4.3, variando entre 8 nm e 10 nm. Entre os perfis de adsorção e dessorção, foram observados fenômenos de histerese para todas as amostras, originado da condensação capilar ocorrida nos mesoporos, levando a comportamentos de adsorção-dessorção de isotermas do tipo IV (GREGG & SING, 1982). Pelos perfis obtidos na Figura 4.4 podemos também correlacionar o tipo de histerese presente em cada material. Para os catalisadores suportados, o perfil da curva de dessorção foi bem próximo ao perfil obtido na adsorção, caracterizando uma histerese do tipo H3. Esse perfil é caracterizado por duas curvas assintóticas, associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em forma de fendas, com distribuição de abertura relativamente grande (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). Em relação aos catalisadores embutidos, o fenômeno de histerese também parece estar relacionado ao tipo H3; entretanto, nesse caso, o espaçamento entre os perfis de adsorção e dessorção é mais acentuado. Os diferentes caminhos que caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção serão mais pronunciados quanto maior for a dispersão de tamanho de poros - fenômeno esperado para os catalisadores embutidos, uma vez que nesse tipo de material as nanopartículas se encontram nas mais variadas posições dentro da estrutura, e não apenas na superfície (GREGG & SING, 1982). A

Figura 4.5 apresenta os perfis de diâmetro de poros *versus* o volume cumulativo de poros, não apresentando uma diferença significativa para os seis materiais analisados.

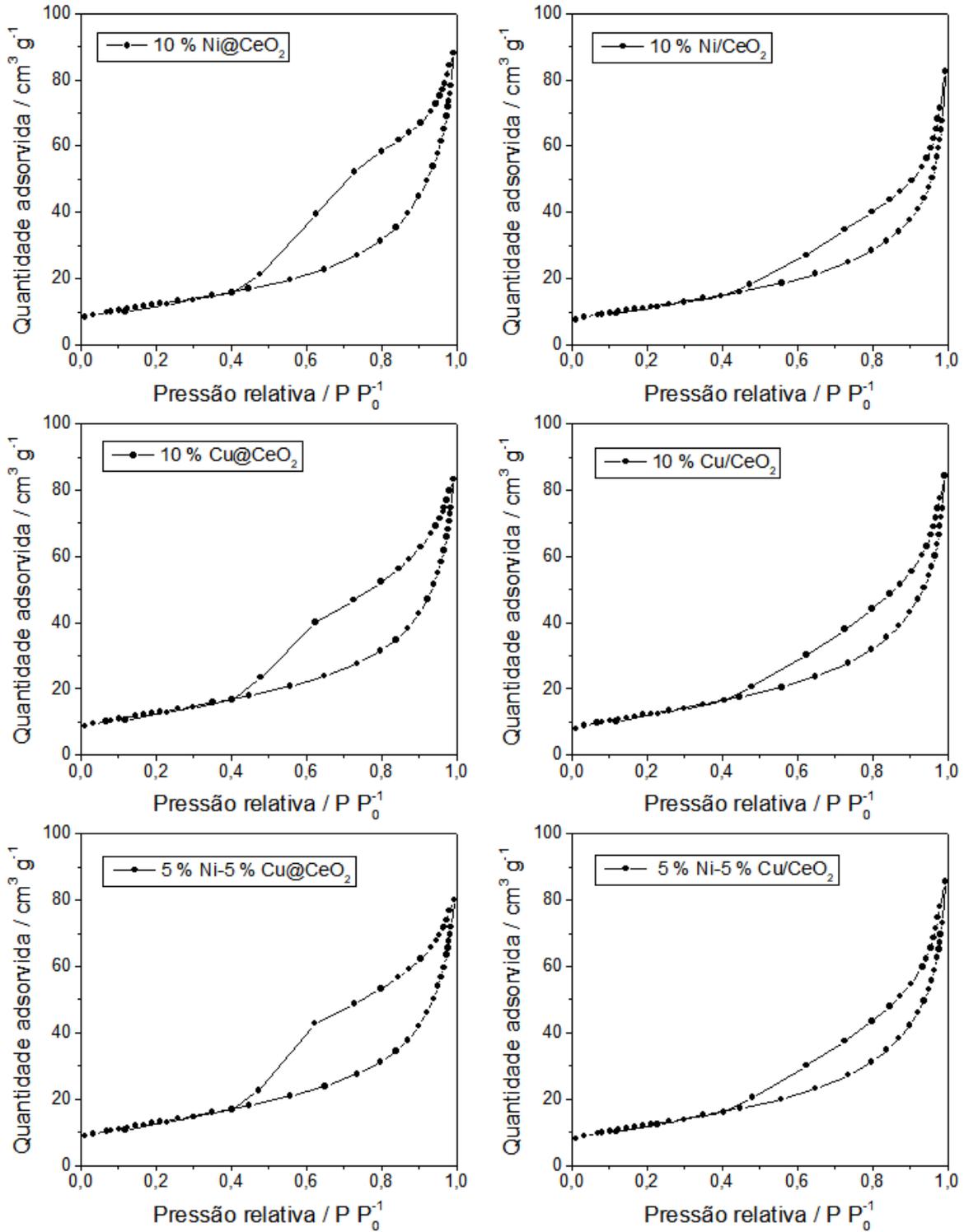


Figura 4.4: Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores.

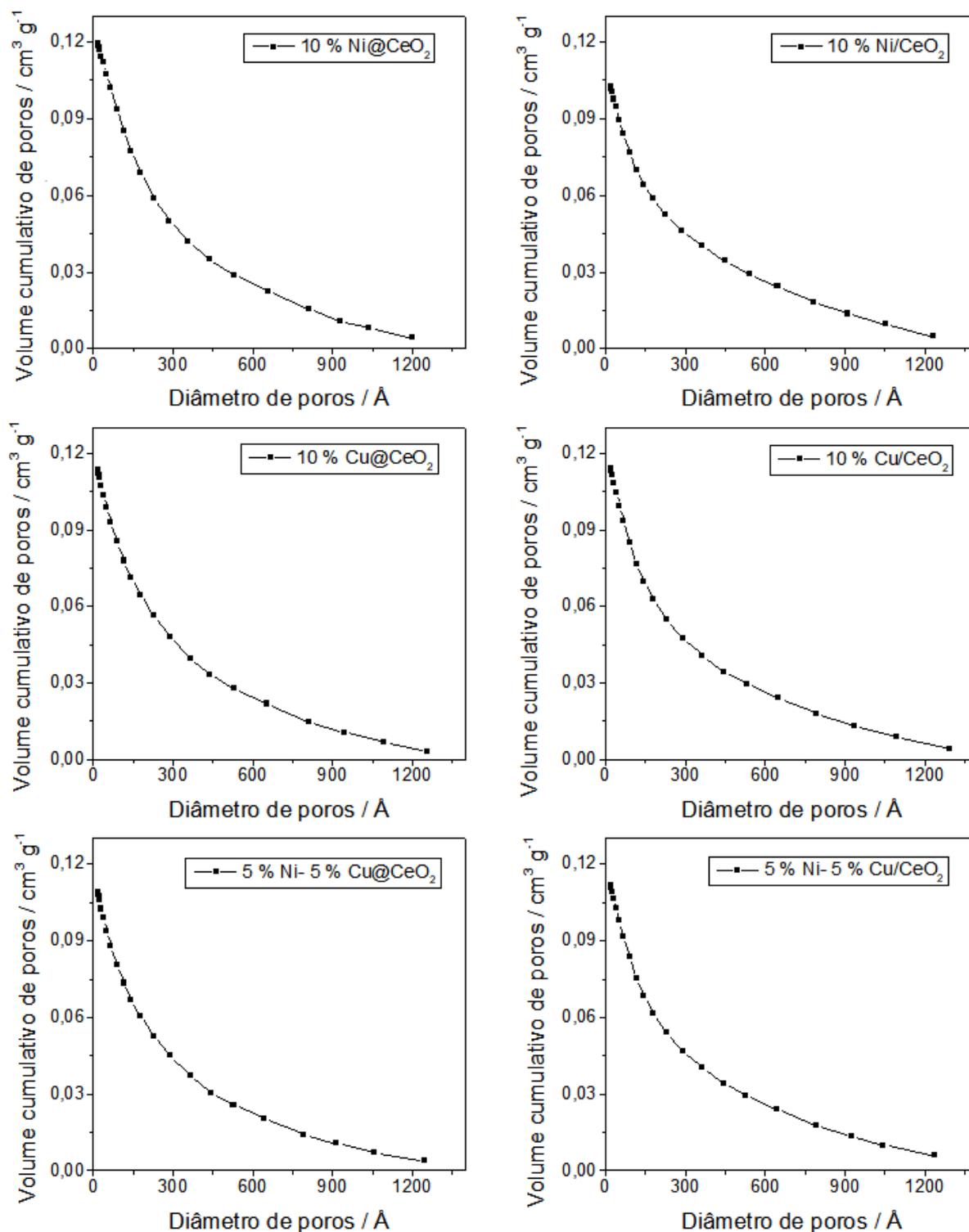


Figura 4.5: Resultados de área específica por fisissorção de N₂.

Ao analisar-se a Tabela 4.3 podemos inferir que a adição dos metais não influenciou significativamente na área específica do CeO₂. Além disso, não houve uma variação significativa para a área superficial entre os materiais embutidos e suportados,

sugerindo que a forma como as nanopartículas de NiO e CuO se dispõem no sólido (seja superficialmente ou dispersas na estrutura) não é capaz de interferir diretamente na área específica do material. O tamanho médio e o volume dos poros também não apresentaram variação expressiva entre os tipos de metodologia de síntese abordadas. É importante frisar também que o CeO₂ obtido por vias tradicionais, como precipitação, por exemplo, apresenta uma área específica muito baixa, e, em muitos casos, são utilizados dopantes como o ZrO₂ quando o intuito é produzir um material de maior área específica. Nesse caso, a síntese do CeO₂ utilizando ácido cítrico foi capaz de produzir materiais com área específica substancialmente maiores, uma vez que a decomposição do ácido cítrico é bastante exotérmica e reativa (MONDAL *et al.* (2015) e GRELUK *et al.* (2016) relatam a formação de materiais de CeO₂ com área específica entre 15 m²·g⁻¹ e 40 m²·g⁻¹, por exemplo); logo, a sua liberação da estrutura na etapa de tratamento térmico foi capaz de criar cavidades na matriz de CeO₂.

Tabela 4.3: Área e porosidade dos catalisadores por fisissorção de N₂.

Amostra	Área específica BET / m²·g⁻¹	Volume de poros BJH, adsorção / cm³·g⁻¹	Volume de poros BJH, dessorção / cm³·g⁻¹
CeO ₂	55	0,13	0,14
10 % Ni@CeO ₂	44	0,12	0,13
10 % Ni/CeO ₂	41	0,10	0,11
10 % Cu@CeO ₂	46	0,11	0,12
10 % Cu/CeO ₂	45	0,11	0,12
5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂	47	0,11	0,12
5 % Ni-5 % Cu/CeO ₂	44	0,11	0,12

Os resultados obtidos estão de acordo com outros trabalhos presentes na literatura utilizando metodologias similares (MARINHO, 2021; WANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017).

4.1.4. Perfis de Redução

Os perfis de redução dos catalisadores obtidos foram determinados pela técnica de RTP. A interação metal-suporte pode ser indicada pela temperatura de redução das

espécies metálicas com o suporte, de modo que, quanto maior for essa interação, maior a energia necessária para reduzi-las e, conseqüentemente, maior a temperatura para reduzir essas espécies.

A Figura 4.6 exibe os perfis de redução dos catalisadores embutidos e suportados de Ni, assim como do suporte de CeO₂. É possível observar dois picos durante a redução do suporte de CeO₂ sugerindo a ocorrência da redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺, nas temperaturas de 831 K e 1160 K. O primeiro pico, em 831 K, pode estar relacionado a redução de espécies superficiais de CeO₂, ao passo que o segundo pico em 1160 K provavelmente está relacionado à redução de espécies de CeO₂ presentes no interior da matriz, mais fortemente presas à estrutura (WANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017). Em relação ao catalisador embutido, dois picos referentes à diferentes espécies de Ni, que possuem diferentes forças de interação com o suporte, podem ser observados em 675 K e 698 K. O pico em 675 K pode estar associado à redução de espécies de NiO mais próximas à superfície, ao passo que o pico em 698 K pode indicar a redução de espécies menos disponíveis estruturalmente. O perfil alongado do pico presente no catalisador embutido sugere a presença de diferentes espécies de NiO com diferentes forças de interação com o suporte, uma hipótese condizente com o tipo de material formado, em que as nanopartículas de NiO se dispõem de maneira dispersa por toda a estrutura, e não apenas na superfície, como no catalisador suportado. Além disso, a redução total do NiO na amostra Ni/CeO₂ é alcançada em aproximadamente 740 K, enquanto a redução completa da amostra de Ni@CeO₂ ocorre próximo a 800 K. A mudança da temperatura de redução para valores mais elevados é provavelmente devido a uma maior interação metal-suporte (WANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017, SRISIRIWAT *et al.*, 2009). Portanto, esses resultados sugerem que as partículas de NiO embutidas na matriz de CeO₂ têm interação mais forte com o suporte do que as partículas de NiO suportadas em CeO₂. Uma interação mais forte exige uma temperatura de redução mais alta para remover o oxigênio da estrutura do óxido. Em relação ao catalisador suportado, são exibidos três picos de redução, em 555 K, 650 K e 661 K, atribuídos a diferentes espécies de NiO com variadas forças de interação com o suporte e, portanto, com disponibilidades diferentes. Nesse material, o perfil do pico se mostrou menos alongado em comparação ao material embutido, sugerindo que nesse caso há uma menor variação de interação metal-suporte entre os diferentes tipos de espécies

disponíveis, uma hipótese condizente com o tipo de material produzido, em que as nanopartículas de NiO estão majoritariamente disponíveis de forma suportada na superfície do CeO₂. Em ambos os materiais é possível observar um pico em temperaturas mais elevadas, em 1137 K para o catalisador embutido e 1160 K para o suportado, atribuídos a redução de espécies de CeO₂ do *bulk* (MARINHO, 2021; WANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017).

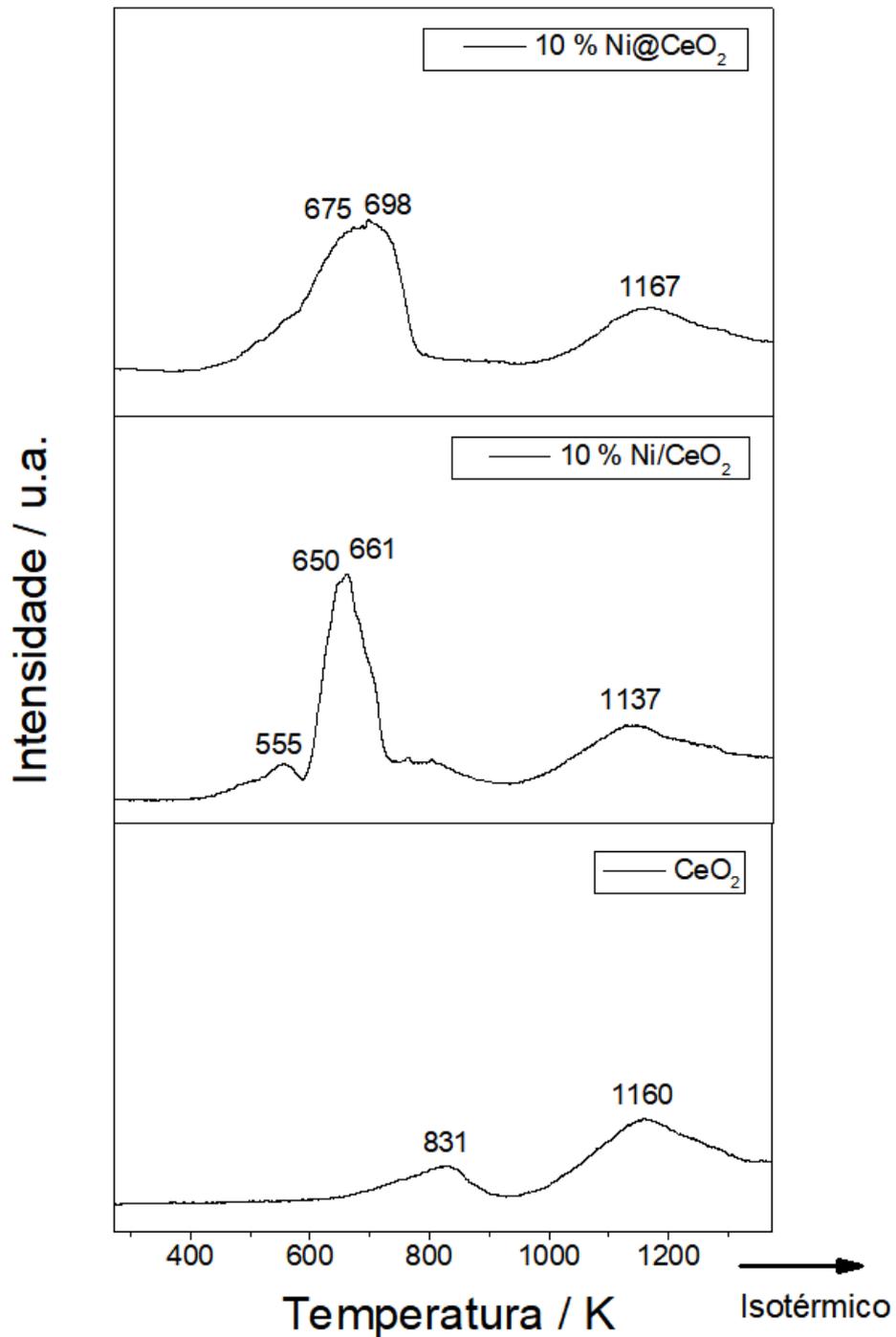


Figura 4.6: Perfis de RTP – 10 % H₂/He para os catalisadores de Ni.

A Tabela 4.4 exibe a quantidade de H₂ adsorvida, em $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, para redução das espécies de NiO e CeO₂, bem como seu grau de redução. Para os cálculos, considerou-se que as espécies de CeO₂ superficiais foram totalmente reduzidas, e o excedente foi atribuído à redução das espécies de NiO. O grau de redução das espécies de Ni²⁺/Ni⁰ foi próximo para os dois materiais sintetizados, 66 % e 61 % para os materiais embutidos e suportados, respectivamente.

Tabela 4.4: Grau de redução e quantidade de H₂ adsorvida para redução das espécies de NiO e CeO₂.

Amostra	Consumo de H ₂ / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$		Consumo teórico de H ₂ para redução total / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$		Grau de Redução Ni ²⁺ /Ni ⁰ / %	Grau de Redução Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ / %
	Ni ²⁺ /Ni ⁰	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Ni ²⁺ /Ni ⁰	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺		
10 % Ni@CeO ₂	192,99	106,18	293,05	327,82	66	32
10 % Ni/CeO ₂	205,39	133,54	336,58	324,02	61	41

É importante ressaltar que esse valor pode ser semiquantitativo: um grau de redução abaixo de 100 % não necessariamente indica que essas espécies não foram capazes de reduzir, e sim que uma parcela das espécies de NiO podem estar sob a forma de Ni⁰ antes da análise, subestimando esse valor. Para uma maior acurácia, o ideal seria um pré-tratamento com corrente de O₂ para garantir que todas as possíveis espécies metálicas fossem oxidadas antes da análise de RTP. Por outro lado, os resultados obtidos com esse pré-tratamento não necessariamente indicariam o mesmo comportamento obtido em reação.

A mesma discussão pode ser estendida para os demais catalisadores sintetizados. Em relação aos materiais embutidos contendo Cu, na Figura 4.7 pode-se observar três picos em 505 K, 549 K e 563 K. O primeiro pode estar relacionado à redução de espécies de CuO disponíveis mais superficialmente, ao passo que os perfis em 549 K e 563 K podem indicar a redução de espécies de CuO com interação mais forte com o suporte ou menos acessíveis estruturalmente. O material suportado também apresentou diferentes picos de redução, possivelmente associados a espécies de CuO com disponibilidade e interação metal-suporte de forças diferentes. Nesse caso, o perfil dos

dois materiais foi muito próximo, sugerindo uma mesma demanda energética para redução das espécies de CuO em ambos os materiais (WANG *et al.*, 2017).

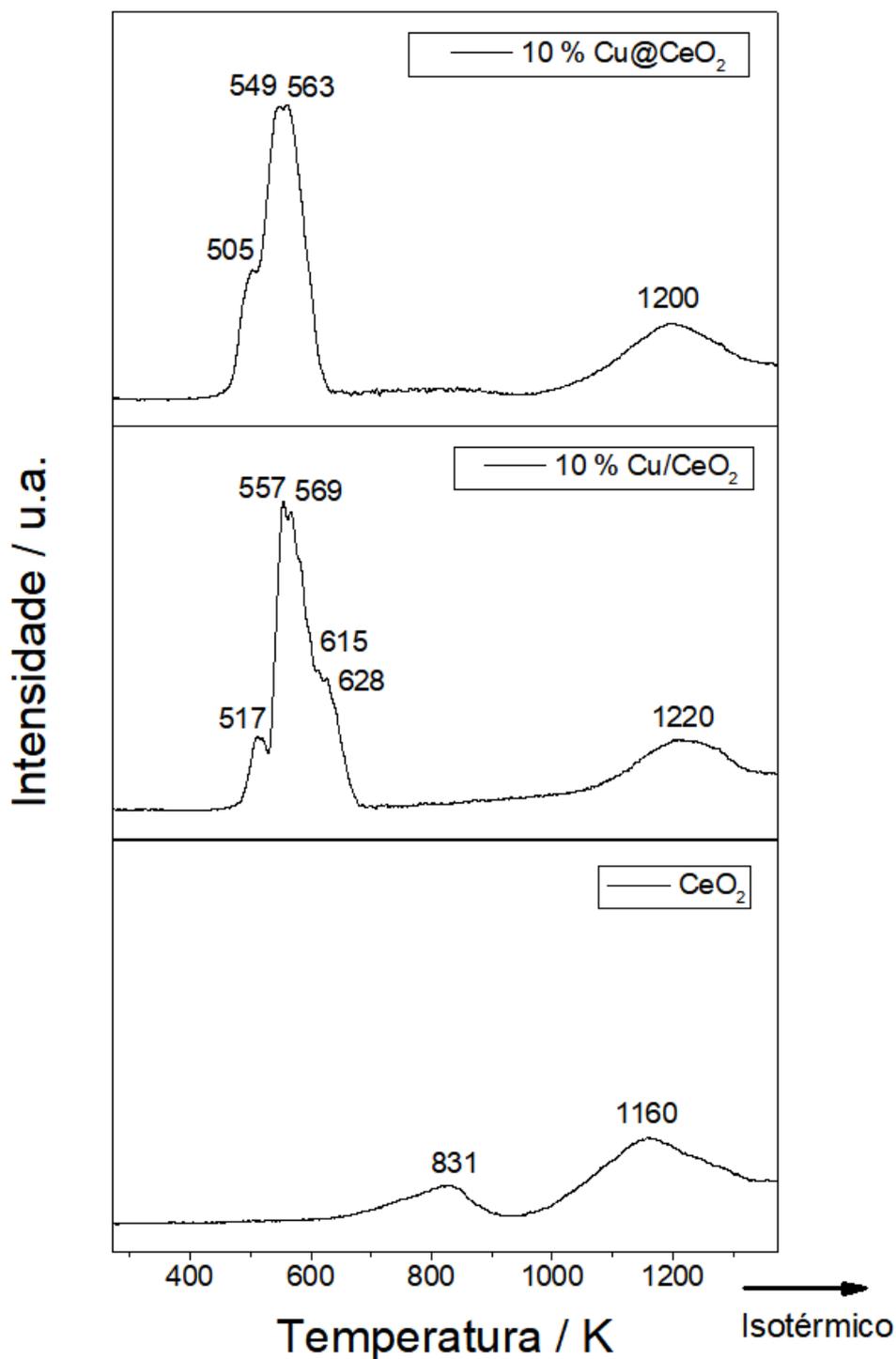


Figura 4.7: Perfis de RTP – 10 % H₂/He para os catalisadores de Cu.

A Tabela 4.5 exibe a quantidade de H₂ adsorvida, em $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, para redução das espécies de CuO e CeO₂, bem como seu grau de redução. Para os cálculos, considerou-

se que as espécies de CeO₂ superficiais foram totalmente reduzidas, e o excedente foi atribuído a redução das espécies de CuO. O grau de redução das espécies de Cu²⁺/Cu⁰ foi de 91 % e 60 % para os materiais embutidos e suportados, respectivamente.

Tabela 4.5: Grau de redução e quantidade de H₂ adsorvida para redução das espécies de CuO e CeO₂.

Amostra	Consumo de H ₂ / μmol·g ⁻¹		Consumo teórico de H ₂ para redução total / μmol·g ⁻¹		Grau de Redução Cu ²⁺ /Cu ⁰ / %	Grau de Redução Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ / %
	Cu ²⁺ /Cu ⁰	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Cu ²⁺ /Cu ⁰	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺		
	10 % Cu@CeO ₂	222,89	117,52	245,02		
10 % Cu/CeO ₂	197,75	95,78	331,69	302,79	60	32

A Figura 4.8 exibe os perfis de redução para os materiais bimetálicos, com duas regiões majoritárias: a primeira com dois picos associados à redução das espécies de CuO, e a segunda referente à redução das espécies de NiO. O comportamento dos materiais embutidos e suportados foi muito semelhante para a redução do CuO, ao passo que um segundo pico foi observado para a redução das espécies de NiO no material embutido, sugerindo a presença de espécies com diferente interação com o suporte. Observou-se também um comportamento particular ao composto bimetálico, esperado pela literatura, referente à diminuição da temperatura necessária para reduzir ambos os compostos quando comparado aos materiais puros – as espécies de NiO e CuO na mistura se reduzem em temperaturas mais baixas quando em comparação às mesmas espécies nos catalisadores monometálicos. A Tabela 4.6 exibe os resultados de consumo de H₂ e grau de redução das espécies metálicas. Em vista dos resultados obtidos, a temperatura de 873 K foi escolhida para ativação dos catalisadores na etapa de avaliação catalítica. Alguns materiais, como os compostos de CuO, por exemplo, poderiam ser totalmente reduzidos em temperaturas mais baixas. Entretanto, como foi observada redução do suporte, o objetivo era expor a mesma condição das espécies de CeO₂ para todos os catalisadores, garantindo que a quantidade dessas espécies reduzidas fosse semelhante em todos os materiais, a fim de se analisar apenas a influência da fase ativa nos testes catalíticos. Portanto, a mesma temperatura foi utilizada em todos os pré-tratamentos para ativação, nesse caso a temperatura que garantisse completa redução de todas as espécies de NiO.

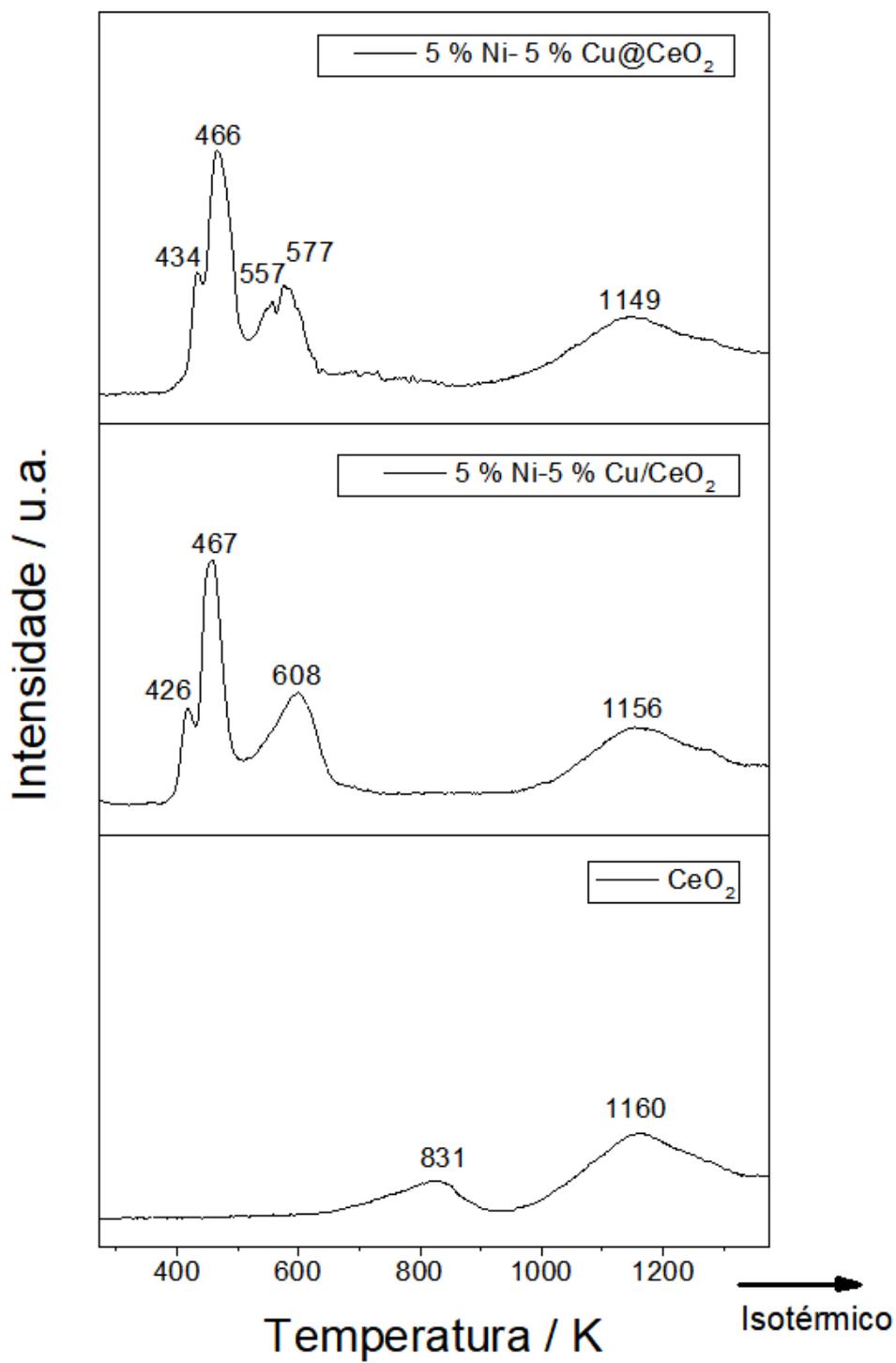


Figura 4.8: Perfis de RTP – 10 % H₂/He para os catalisadores de Ni-Cu.

Tabela 4.6: Grau de redução e quantidade de H₂ adsorvida para redução das espécies de CuO, NiO e CeO₂.

Amostra	Consumo de H ₂ / μmol·g ⁻¹		Consumo teórico de H ₂ para redução total / μmol·g ⁻¹		Grau de Redução Cu ²⁺ /Cu ⁰ + Ni ²⁺ /Ni ⁰ / %	Grau de Redução Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ / %
	Cu ²⁺ /Cu ⁰ + Ni ²⁺ /Ni ⁰	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Cu ²⁺ /Cu ⁰ + Ni ²⁺ /Ni ⁰	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺		
	5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂	171,15	135,83	295,15	326,08	58
5 % Ni-5 % Cu/CeO ₂	182,16	118,16	324,22	327,08	56	36

De uma forma geral, os materiais à base de Ni apresentaram maior diferença entre o comportamento de redução dos materiais embutidos e suportados, do que aqueles à base de Ni-Cu e Cu. Isso pode ser resultado de mudanças na disposição das nanopartículas com a dopagem com Cu. Além disso, a temperatura de redução das espécies de NiO e CuO no material bimetálico foi menor do que nos seus respectivos materiais monometálicos. Isso pode estar associado a uma maior dispersão dessas espécies no composto Ni-Cu, de modo que, quanto mais dispersas, maior a área específica exposta a corrente de H₂, consequentemente, mais rapidamente essas espécies são totalmente reduzidas. Essa hipótese pode também levar em consideração o resultado de DRX do material bimetálico, no qual as espécies de NiO e CuO apresentaram intensidades relativas menores quando comparada aos seus respectivos catalisadores monometálicos, sugerindo que elas estejam realmente mais dispersas.

4.1.5. Avaliação da Acidez e Basicidade da Superfície

A análise de DTP permitiu a identificação e quantificação da densidade dos sítios ácidos e básicos quimicamente acessíveis na superfície dos catalisadores embutidos, utilizando NH₃ e CO₂ como moléculas-sonda, respectivamente. A Figura 4.9 exhibe os perfis de dessorção de CO₂ para os catalisadores embutidos e para uma amostra de CeO₂, utilizada como referência para avaliar a influência da adição dos metais. A área integrada dos picos fornece uma estimativa aproximada da quantidade de sítios básicos, enquanto o perfil de dessorção indica a força relativa desses sítios. Um *offset* no eixo das ordenadas foi utilizado para melhor visualização dos perfis obtidos. A Tabela 4.7 exhibe os dados quantitativos referentes à densidade dos sítios básicos,

normalizados pela área específica BET. Os perfis de dessorção de CO_2 são semelhantes para os quatro materiais, com picos predominantes em torno de 400 K, indicando uma interação menos intensa entre a molécula sonda e os sítios ativos da superfície – uma vez que a dessorção ocorre em baixas temperaturas. Além disso, é possível observar uma redução na densidade dos sítios básicos do CeO_2 ao se introduzir os compostos metálicos, especialmente Ni. Esse fenômeno pode ser observado tanto pela redução dos picos na Figura 4.9, quanto pelos dados quantitativos na Tabela 4.7. Uma possível explicação para isso é que o Cu e, principalmente, o Ni, poderiam causar obstáculos estéricos aos sítios básicos, reduzindo a sua acessibilidade pela molécula sonda. Além disso, esses metais podem atuar como ácidos de Lewis, recendo um par eletrônico e, portando, podendo neutralizar parcialmente os sítios básicos, reduzindo sua densidade, como evidenciado pela Tabela 4.7 (PACHECO, 2019).

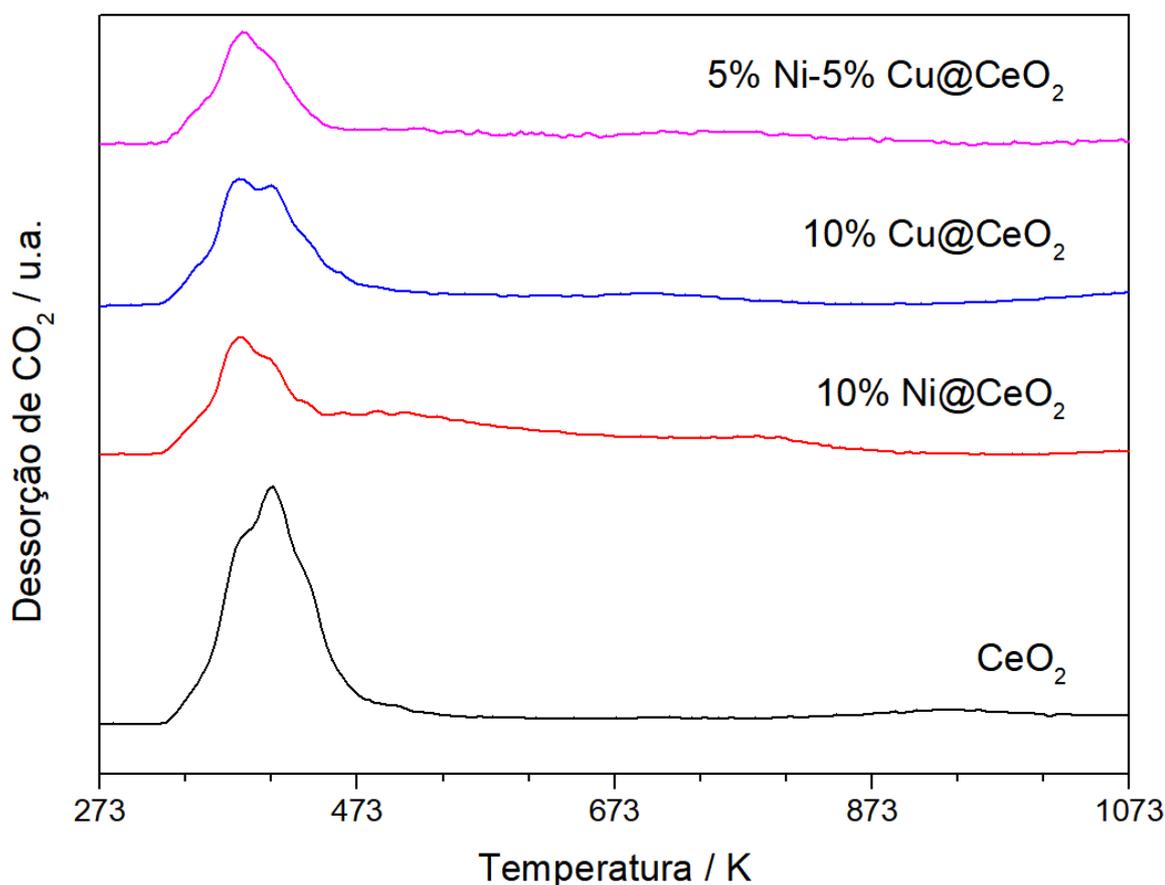


Figura 4.9: Perfis de DTP utilizando CO_2 como molécula sonda para quantificação dos sítios básicos dos catalisadores embutidos.

Tabela 4.7: Quantificação dos sítios básicos por DTP de CO_2 .

Amostra	Densidade dos sítios básicos / $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
10 % Ni@CeO ₂	0,10
10 % Cu@CeO ₂	0,17
5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂	0,10
CeO ₂	0,26

Na Figura 4.10 é possível observar o perfil de dessorção de NH₃ para quantificação dos sítios ácidos. Como esperado pela literatura para o CeO₂ – um composto tipicamente de caráter básico -, não foram observados picos em nenhum dos quatro materiais, resultado da falta de interação entre os sítios superficialmente expostos e a molécula sonda de NH₃, indicando assim, a ausência de sítios ácidos.

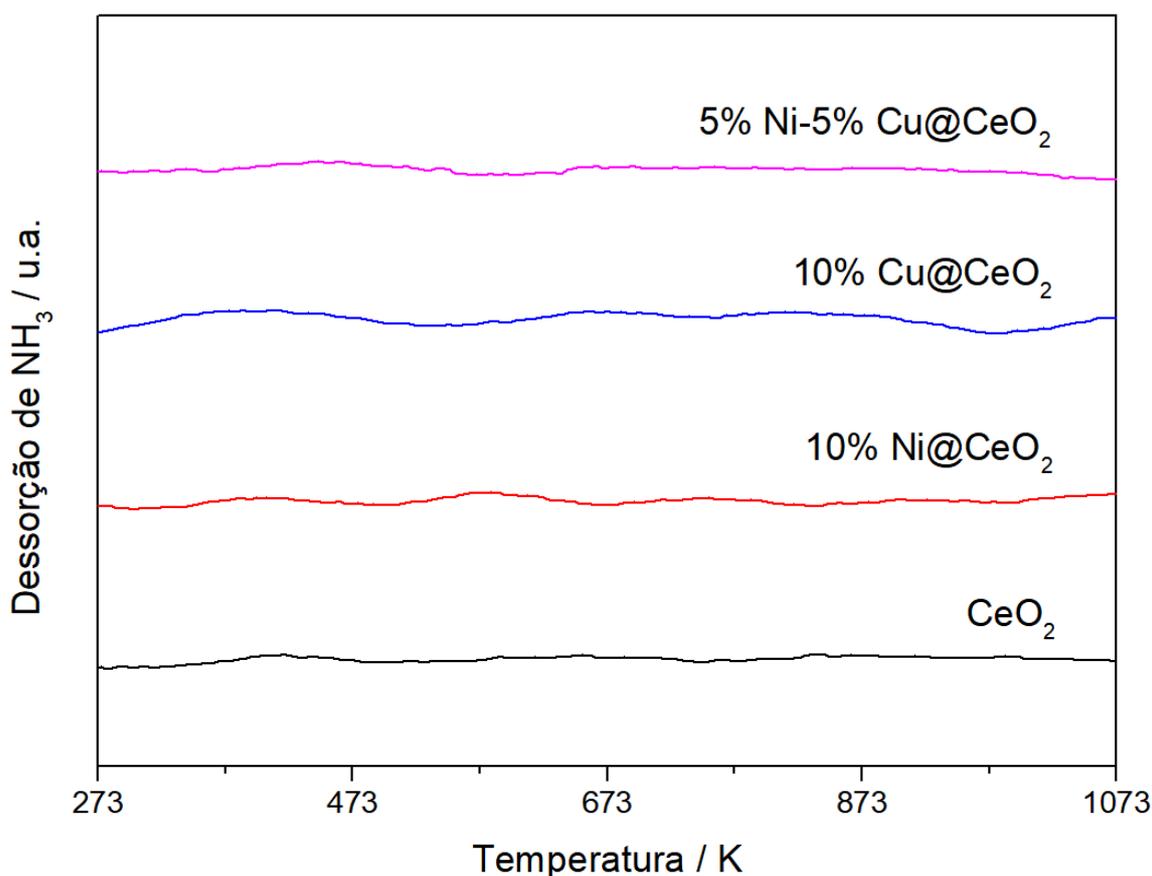


Figura 4.10: Perfis de DTP utilizando NH₃ como molécula sonda para quantificação dos sítios ácidos dos catalisadores embutidos.

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 4.11 apresenta imagens de MET para a amostra de CeO_2 sintetizada, utilizada como suporte e matriz para os catalisados metálicos. A partir das imagens de alta resolução foi aplicada uma transformada de Fourier empregando o software *Digital Micrograph* da Gatan, possibilitando a medição das distâncias interplanares para observar os principais planos cristalinos característicos do CeO_2 , confirmando a formação da estrutura desejada, como também foi observado por DRX.

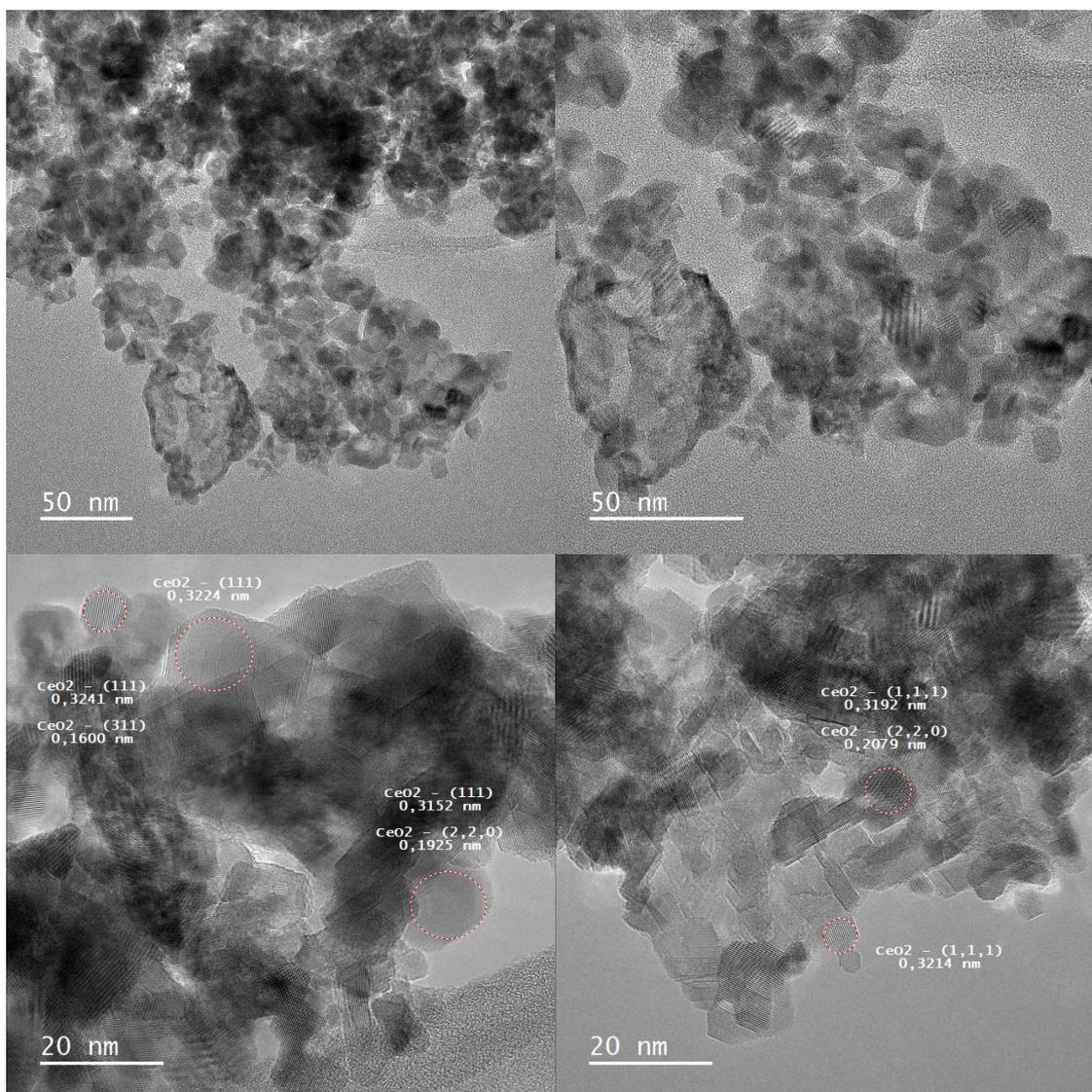


Figura 4.11: Imagens de MET para a amostra de CeO_2 .

A Figura 4.12 exibe imagens de MET para o catalisador embutido de 10 % Ni@CeO_2 , sendo possível observar a formação das espécies de NiO .

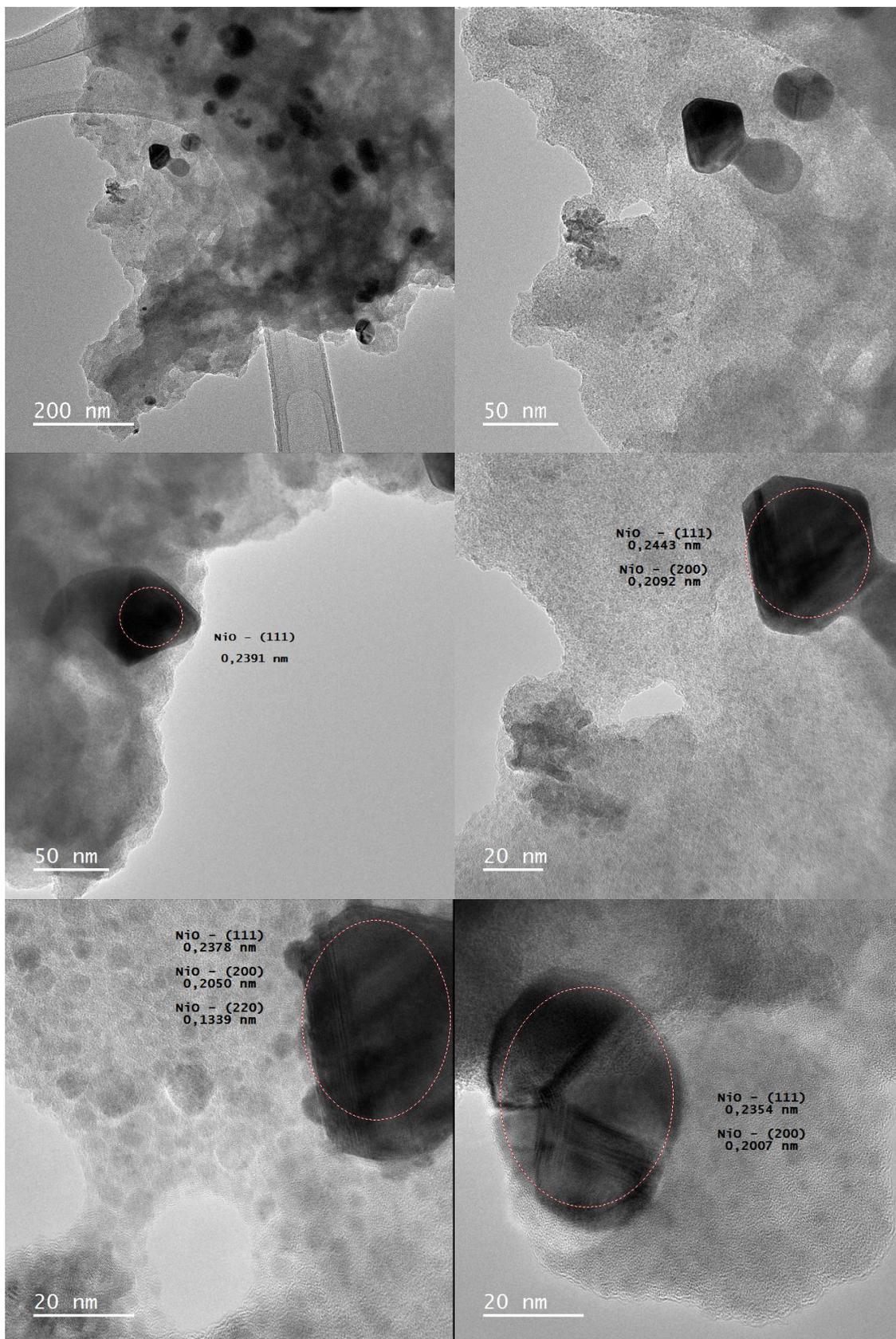


Figura 4.12: Imagens de MET para a amostra 10 % Ni@CeO₂.

As imagens sugerem que catalisador sintetizado apresentou uma estrutura típica de encapsulamento, com a presença de interfaces de NiO-CeO₂. Entretanto, como a análise de MET ilustra uma projeção do material em 2D, não é possível confirmar se a interface NiO-CeO₂ é proveniente de nanopartículas embutidas na estrutura, na superfície, ou em ambos os casos. Há uma forte sugestão dessa última possibilidade, por esse motivo, foi submetido uma proposta ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), para a linha de luz CARNAÚBA. Assim, será possível analisar os materiais nano-estruturados através de varreduras 3D, com contrastes por absorção, difração e emissão de raios X.

A Figura 4.13 mostra o mapeamento elementar e os espectros de EDX para a análise de caracterização química do catalisador 10 % Ni@CeO₂, sugerindo que as nanopartículas de NiO estão altamente dispersas na matriz de CeO₂.

Na Figura 4.14 pode-se observar imagens de MET para o catalisador embutido de 5 % Ni-5 % Cu@CeO₂, sendo possível observar a formação das espécies de NiO e CuO, além do CeO₂, por meio da medição das distâncias interplanares. Nesse caso, a adição de espécies de CuO proporcionou uma rede estrutural mais densa, sendo mais difícil identificar nanopartículas metálicas com maior contraste.

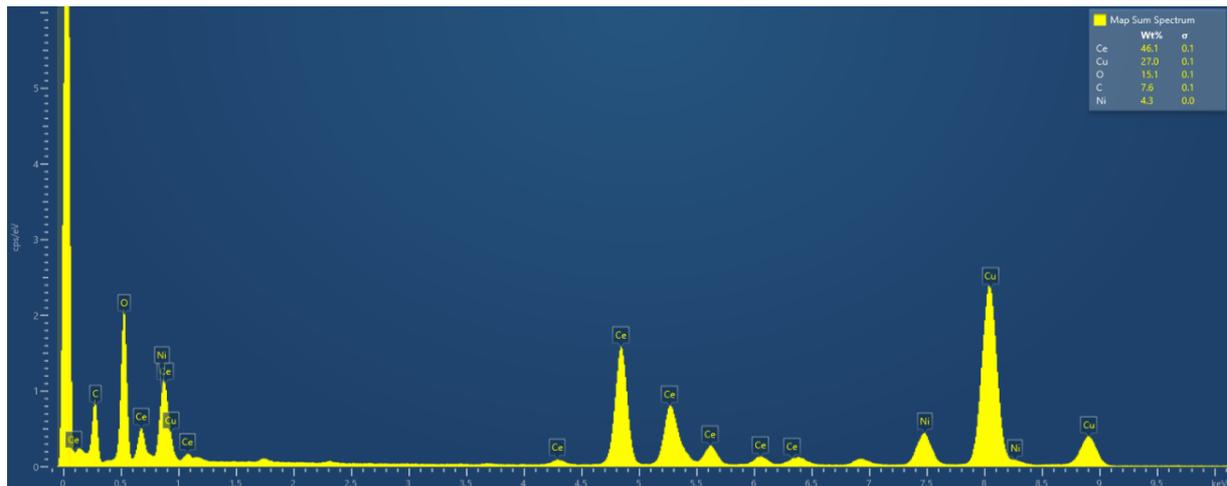
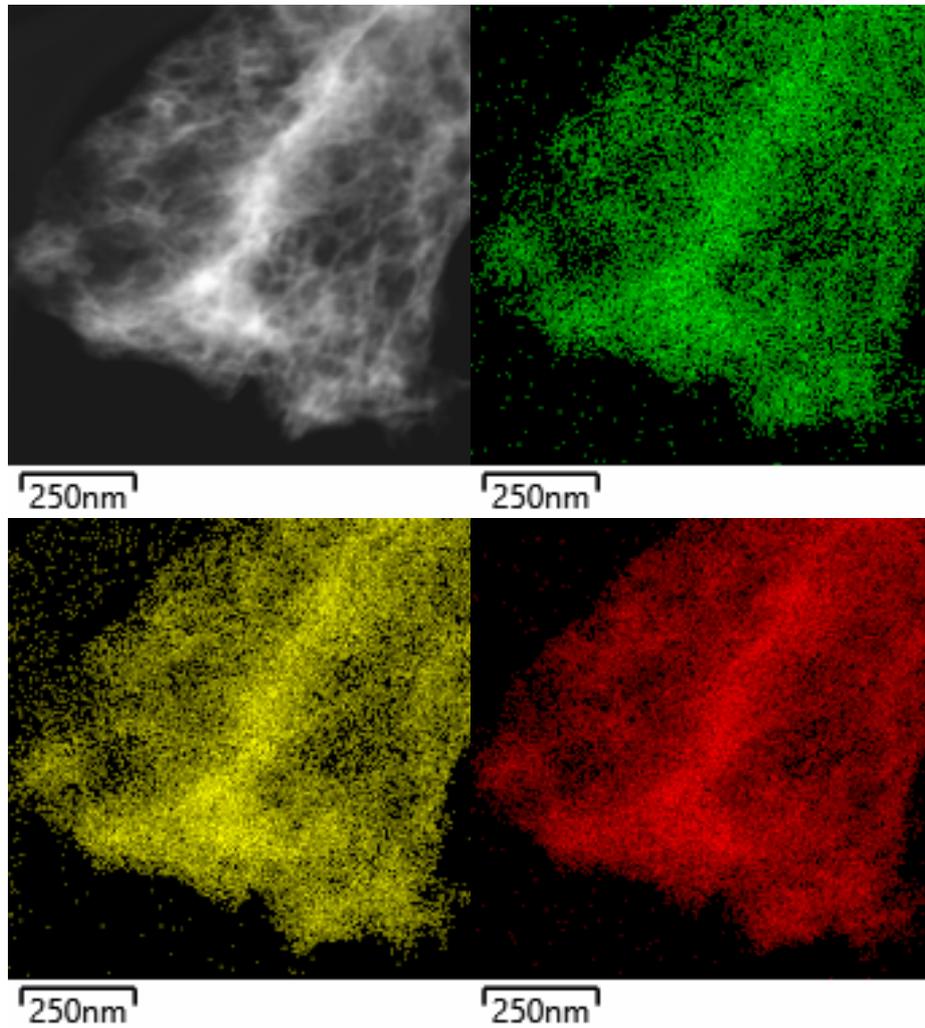


Figura 4.13: Mapeamento elemental e espectro de EDX para a amostra 10 % Ni@CeO₂. Elementos: Ni (verde), O (amarelo) e Ce (vermelho).

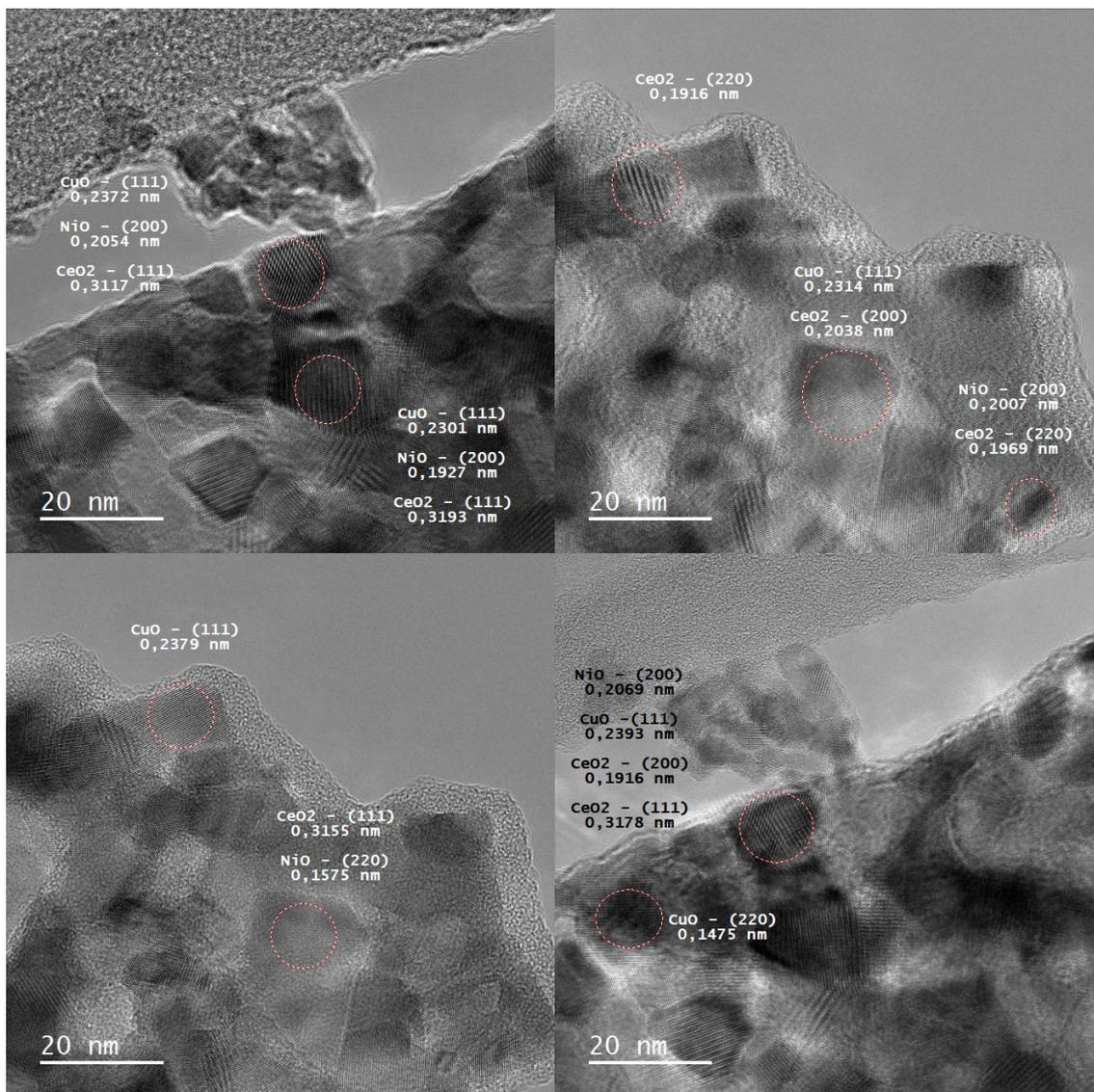


Figura 4.14: Imagens de MET para a amostra 5 % Ni-5 % Cu@CeO₂.

A Figura 4.15 exibe o mapeamento elemental por EDX de uma região da amostra 5 % Ni-5 % Cu@CeO₂. Apesar das frações mássicas de Ni e Cu serem iguais no material bimetálico, foi observada uma maior quantidade de espécies de CuO em comparação ao NiO na região observada.

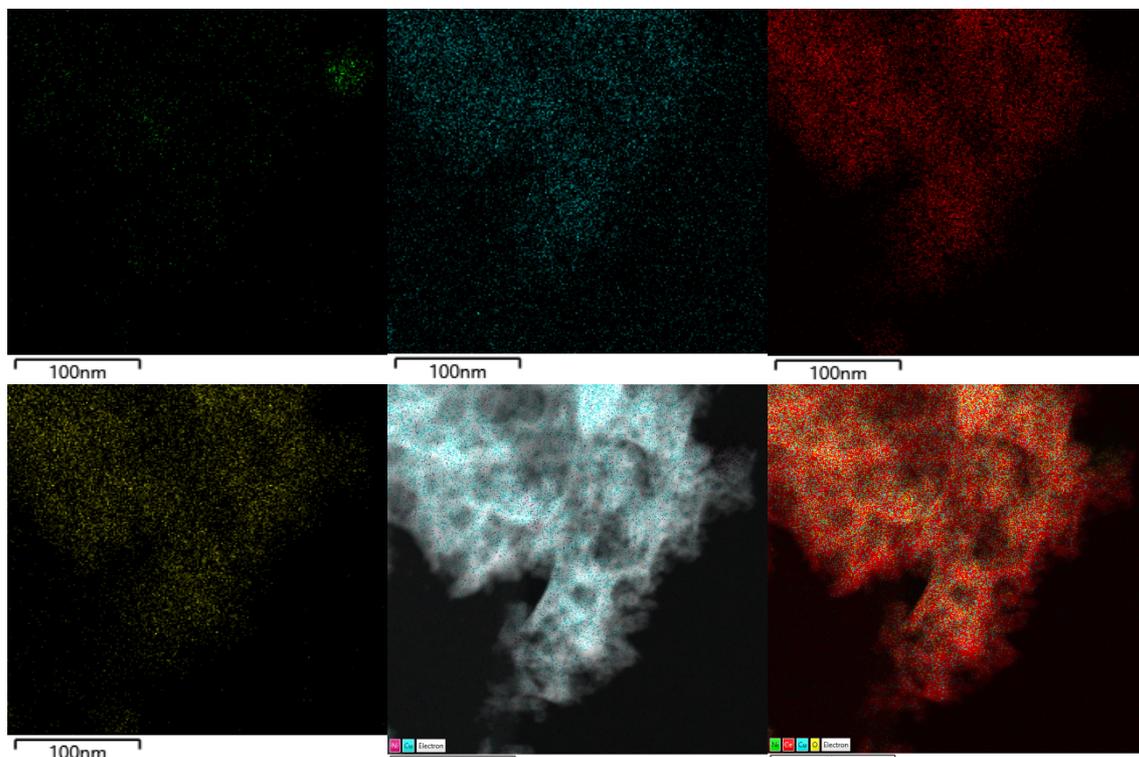


Figura 4.15: Mapeamento elemental para a amostra 5 % Ni-5 % Cu@CeO₂. Elementos: Ni (verde), Cu (azul), Ce (vermelho) e O (amarelo).

Por fim, na Figura 4.16 é possível observar as espécies de CuO presentes no material 10 % Cu@CeO₂. Assim como no catalisador bimetálico, não foram observadas espécies de CuO com maior contraste. A Figura 4.17 exhibe o mapeamento elemental em uma região da amostra, sugerindo que as espécies de CuO podem estar bem dispersas.

Os resultados obtidos por EDX corroboram as informações apresentadas nos DRX, que sugeriam alta dispersão das espécies de NiO e CuO no suporte de CeO₂. Além disso, a adição de Cu parece ter influenciado a disposição das nanopartículas de Ni no material bimetálico na região analisada. Embora os resultados de FRX apontem para frações mássicas semelhantes e próximas aos valores nominais no catalisador bimetálico, a região analisada no EDX aparentemente apresentou uma disposição muito menor das nanopartículas de NiO (importante frisar que essa conclusão a partir do EDX foi apenas qualitativa). Para uma melhor confirmação de como de fato essas espécies se estruturam na matriz de CeO₂, e qual o efeito da dopagem com Cu, o mapeamento em 3D da estrutura por nanoimageamento no LNLS será de fundamental importância para esse estudo.

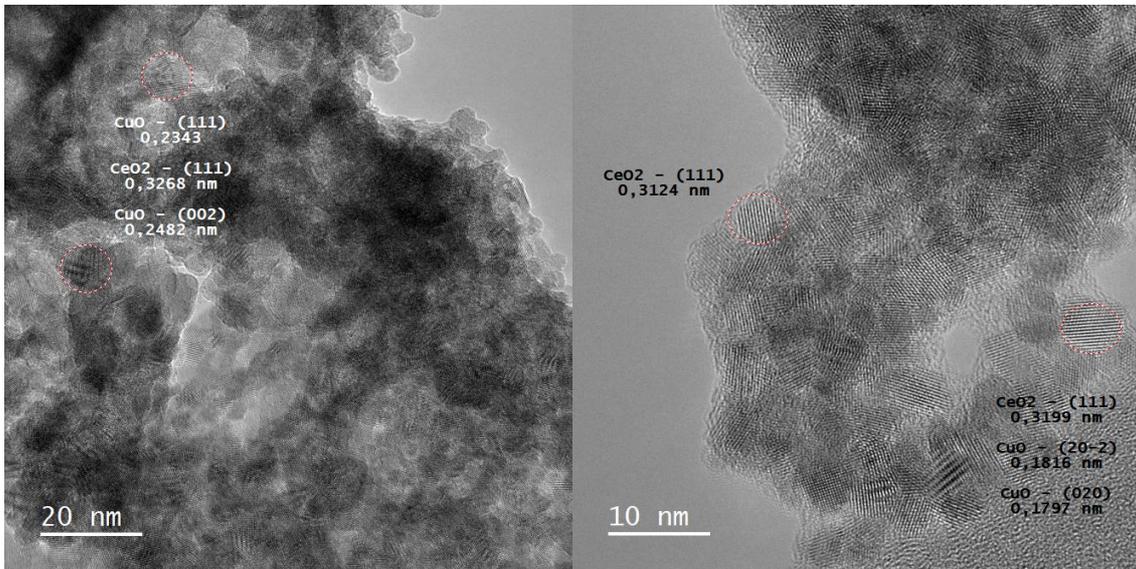


Figura 4.16: Imagens de MET para a amostra 10 % Cu@CeO₂.

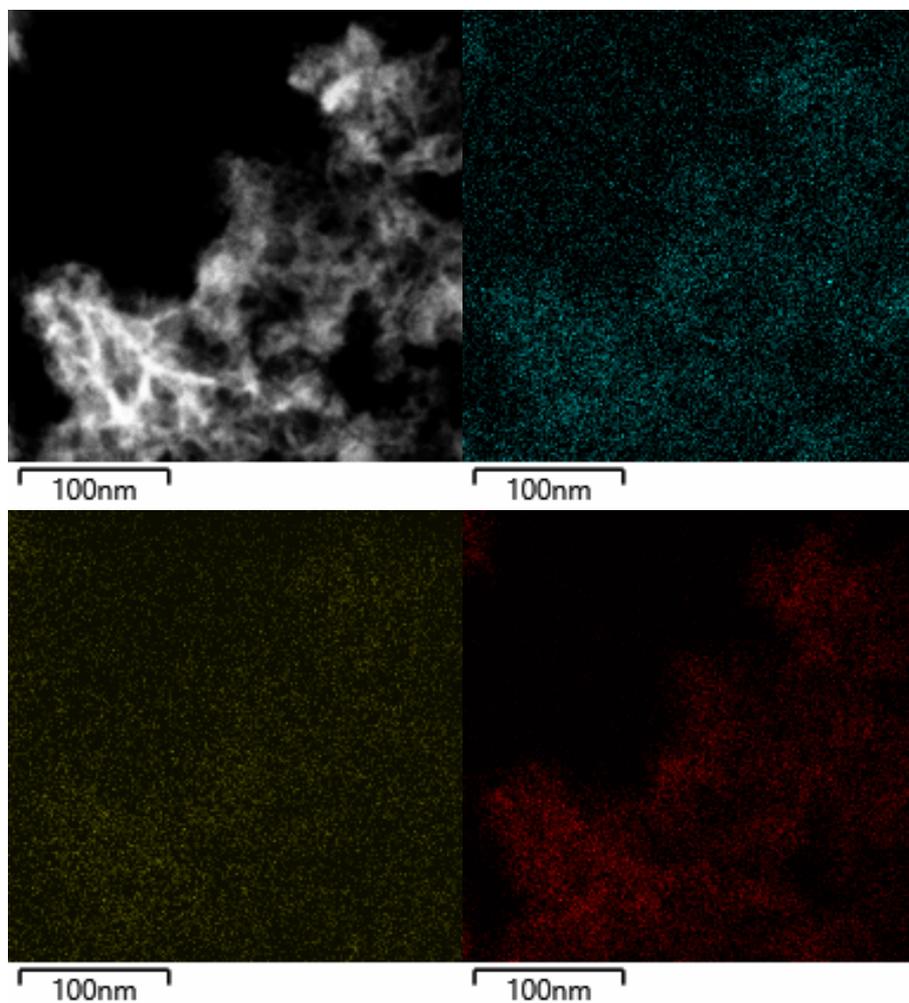


Figura 4.17: Mapeamento elemental para a amostra 10 % Cu@CeO₂. Elementos: Cu (azul), O (amarelo) e Ce (vermelho).

4.2. Avaliação de Desempenho dos Catalisadores

4.2.1. Ensaio Catalítico

A Figura 4.18 exibe os perfis de conversão dos catalisadores embutidos de 10 % Ni@CeO₂ para as temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K ao longo de um tempo de reação (do inglês, *time-on-stream*, TOS) de 20 h, além do comportamento obtido pelo material suportado de 10 % Ni/CeO₂ a 873 K. A Tabela 4.8 ilustra a seletividade dos produtos após 20 h de reação.

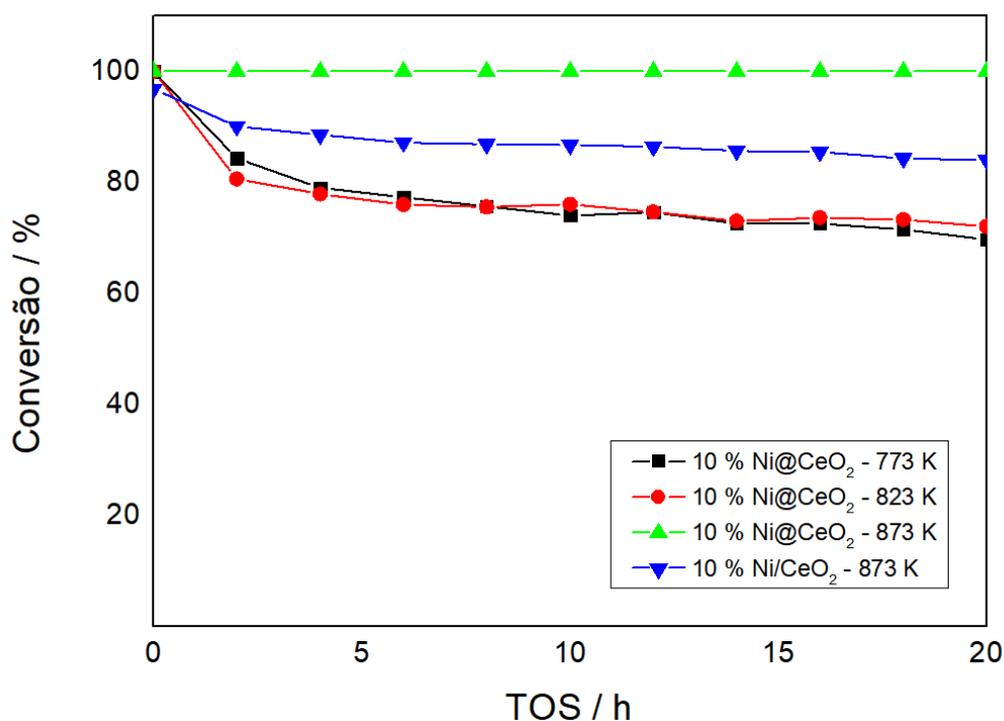


Figura 4.18: Perfis de conversão dos catalisadores embutidos e suportados de Ni. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. As linhas de tendência foram utilizadas para uma melhor visualização.

A principal fonte de produção de H₂ no processo de RVOE é proveniente das reações de reforma a vapor do etanol, um processo endotérmico. Em função disso, é possível observar o efeito positivo do aumento da temperatura de reação para a RVOE, tanto em relação a conversão de etanol, quanto em relação a produção de hidrogênio, alcançando uma conversão de 100 % de etanol com ausência de desativação ao longo das 20 h de reação para o catalisador embutido em 873 K, diferentemente do

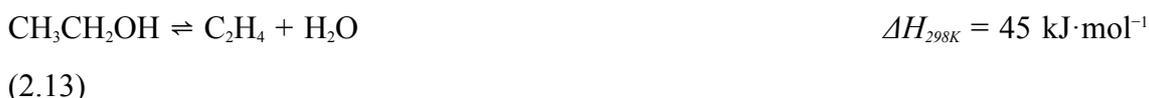
comportamento observado para o catalisador suportado 10 % Ni/CeO₂ na mesma temperatura, cuja conversão diminui gradativamente até 84,0 % após 20 h de reação. Esse comportamento pode ser um indicativo que a estabilização das nanopartículas de Ni no interior da matriz de CeO₂ aumentou a resistência a desativação dos catalisadores embutidos. A seletividade molar dos produtos bem como a conversão final após as 20 h de reação pode ser mais bem detalhada na Tabela 4.8 e Figura 4.19.

Tabela 4.8: Seletividade e conversão dos produtos da RVOE após 20 h de reação para os catalisadores de Ni. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

CATALISADOR	10 % Ni@CeO ₂ / % (773 K)	10 % Ni@CeO ₂ / % (823 K)	10 % Ni@CeO ₂ / % (873 K)	10 % Ni/CeO ₂ / % (873 K)
CONVERSÃO	69,7	72,1	100	84,0
CH ₄	3,4	2,7	2,2	1,8
C ₂ H ₄	0,3	0,2	0,0	0,2
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
S (%) C ₂ H ₄ O	14,4	11,7	0,0	7,6
C ₃ H ₆ O	0,1	0,0	0,0	0,0
H ₂	42,8	48,2	57,3	55,0
CO	14,5	19,1	33,0	26,2
CO ₂	24,5	18,1	7,5	9,4

É possível observar a alta seletividade dos catalisadores à base de Ni em promover as reações de clivagem da ligação C-C, favorecendo a conversão de etanol e a produção de H₂. Em função do caráter básico do suporte de CeO₂, fica evidente, ao se analisar a distribuição de produtos, a presença da rota reacional descrita pela macrocinética de desidrogenação do etanol (a Reação 2.20 e demais ao longo deste capítulo serão repetidas para facilitar a leitura) promovendo a formação de acetaldeído,

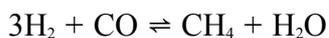
em comparação a rota de desidratação para formação de etileno (Reação 2.13) - a produção de etileno em todos os casos foi menor ou igual a 0,3 %.



As reações de desidrogenação do etanol para a formação de acetaldeído são mais rápidas que as reações de reforma, logo, têm maior predominância em baixas temperaturas, ao contrário de H₂ e CO, que tem maior seletividade em temperaturas mais altas. Em 773 K observamos a formação de 14,4 % de acetaldeído, reduzindo para 11,7 % em 823 K e desaparecendo totalmente a 873 K para o material embutido, confirmando que a produção de acetaldeído é desfavorecida pelo aumento da temperatura. Em relação a produção de hidrogênio, as reações de reforma a vapor do etanol são endotérmicas, explicando o aumento na seletividade desse produto de 42,8 % a 773 K para 48,2 % a 823 K e 57,3 % a 873 K no material embutido. Em condições mais brandas de temperatura, a produção de CO₂ e o consumo de CO são favorecidos em função da predominância das reações de deslocamento gás-água (Reação 2.2). Esse comportamento é confirmado por uma redução na produção de CO₂ de 24,5 % a 773 K, para 18,1 % a 823 K e 7,5 % a 873 K, ao passo que a produção de CO aumentou de 14,5 % a 773 K para 19,1 % a 823 K e 33,0 % a 873 K.

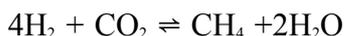


Além disso, a produção de CH₄ é otimizada nessa faixa de temperatura pela presença das reações de metanação (Reações 2.5 e 2.6). A decomposição de etanol também pode levar a formação de CO, CH₄ e H₂ (Reação 2.7) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023). Entretanto, como observado na Tabela 4,8, a produção de CH₄ teve uma pequena redução de 3,4 % a 773 K para 2,7 % a 823 K e 2,2 % a 873 K.



$$\Delta H_{298\text{K}} = -206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2.5)



$$\Delta H_{298\text{K}} = -165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2.6)



$$\Delta H_{298\text{K}} = 49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2.7)

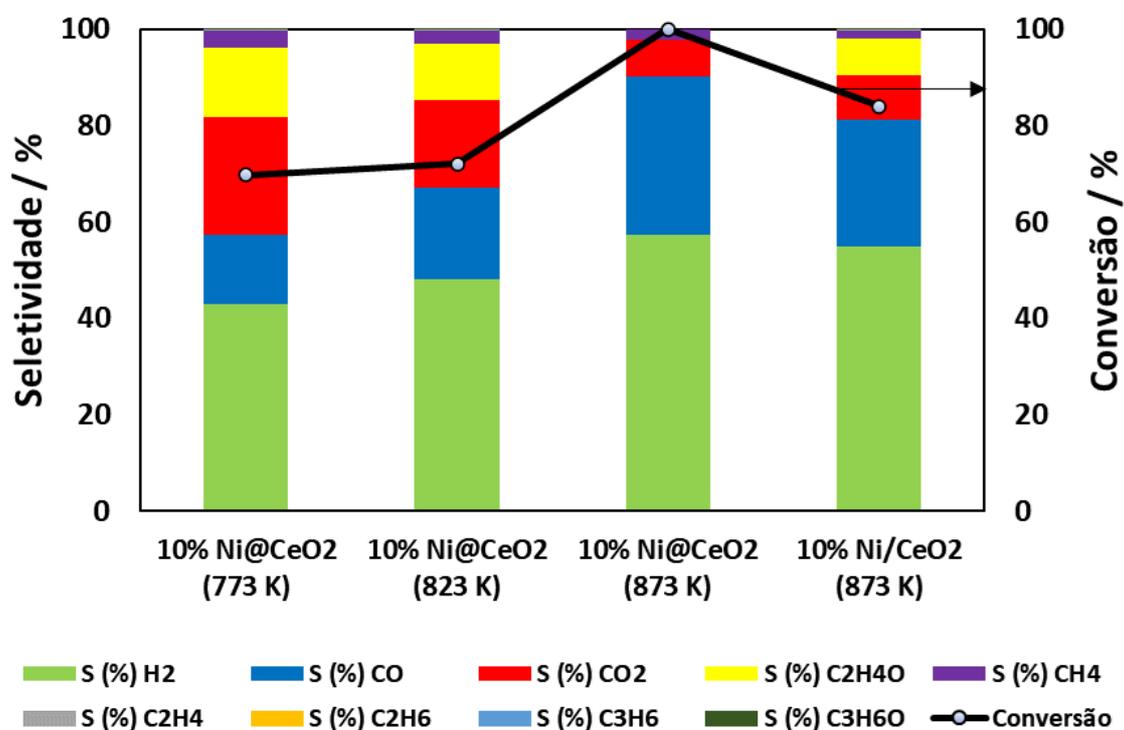
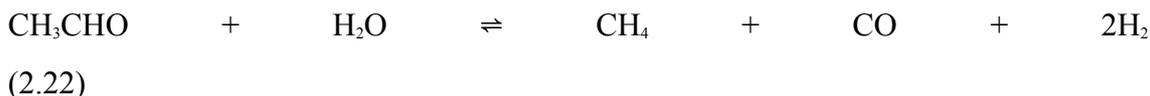


Figura 4.19: Perfis de conversão e seletividade dos catalisadores embutidos e suportados de Ni após 20 h de reação. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de $492.000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$.

O aumento da temperatura favorece a formação de CO e H₂, concomitantemente à diminuição de CH₄ e CO₂, devido às reações de reforma a vapor (Reação 2.8) e reforma a seco do metano (Reação 2.9). Além disso, o aumento da temperatura favorece a produção de gás de síntese por meio da reforma a vapor do etanol (Reação 2.10) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).



O aumento da temperatura também favorece as reações de decomposição (Reação 2.21) e reforma a vapor de acetaldeído (Reação 2.22), otimizando a produção de CH_4 , CO e H_2 (WANG *et al.*, 2013).



O acetaldeído é um dos principais intermediários de reação na RVOE e, nesse caso, foi observado que o material embutido a 873 K - que apresentou melhor desempenho catalítico – apresentou completa ausência na produção desse composto. Por outro lado, o material suportado a 873 K, e os demais materiais embutidos a 823 K e 773 K, apresentaram uma maior produção de acetaldeído, associado a uma menor conversão de etanol. Dessa forma, uma conclusão inicial é que o acetaldeído está intimamente relacionado a perda de atividade catalítica. Essa abordagem será mais bem desenvolvida ao longo dessa discussão, ao se apresentarem os resultados dos demais catalisadores, e das caracterizações pós-reação.

A Figura 4.20 expressa os perfis de rendimento para produção de H_2 ao longo das 20 h de reação para os catalisadores de Ni. O rendimento a H_2 dos materiais embutidos após 20 h de reação foram de 29,9 % (773 K), 34,7 % (823 K) e 57,3 % (873 K), ao passo que o material suportado apresentou um rendimento de 46,2 % a 873 K

após 20 h de reação. É possível confirmar a tendência apresentada de maior rendimento para H₂ com o aumento da temperatura, e, além disso, o desempenho superior para o material embutido em relação ao material suportado na mesma temperatura de reação, confirmando que o encapsulamento das nanopartículas de Ni pode não apenas aumentar a resistência à sinterização da fase ativa, como também influenciar na atividade catalítica, devido a maior interface da fase ativa com o suporte.

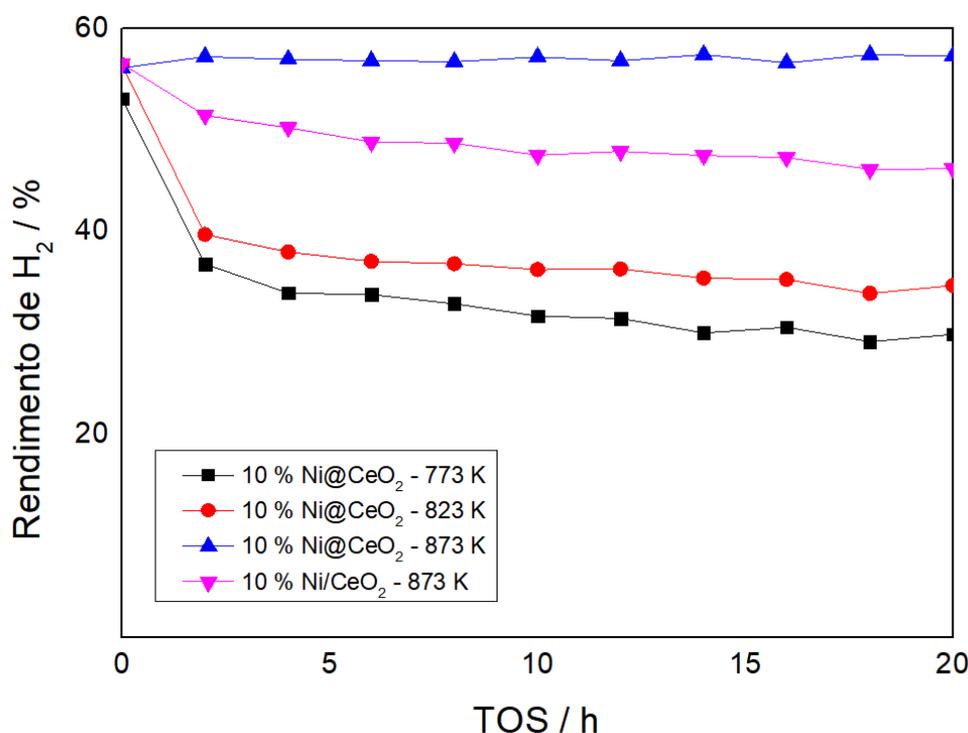


Figura 4.20: Rendimento de H₂ dos catalisadores embutidos e suportados de Ni. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

A Figura 4.21 exibe os perfis de conversão dos catalisadores bimetálicos embutidos de 5 % Ni-5 %Cu@CeO₂ para as temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K ao longo de um TOS de 20 h. Nesse caso, entretanto, o comportamento foi diferente do obtido para as amostras contendo apenas Ni. Os materiais embutidos não apresentaram uma diferença significativa no perfil de conversão para as diferentes temperaturas

estudadas - a conversão foi de 72,4 % a 773 K, 72,0 % a 823 K e 69,1 % a 873 K – após 20 h de reação. Por outro lado, o catalisador suportado de Ni-Cu obteve uma conversão de 98,4 %, que se manteve estável ao longo das 20 h de reação.

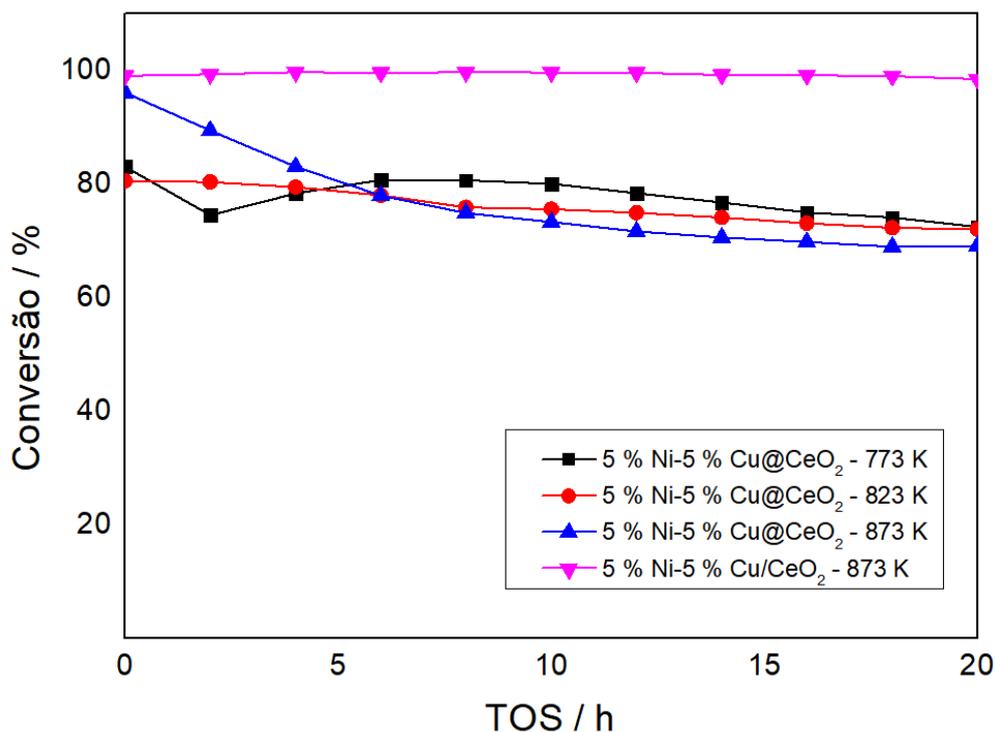


Figura 4.21: Perfis de conversão dos catalisadores embutidos e suportados de Ni-Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. As linhas de tendência foram utilizadas para uma melhor visualização.

A seletividade molar dos produtos bem como a conversão final após as 20 h de reação pode ser mais bem detalhada na Tabela 4.9 e na Figura 4.22. A discussão referente à distribuição dos produtos obtidos com o aumento da temperatura pode ser estendida de forma análoga. A predominância das reações de deslocamento gás-água (Reação 2.2) em temperaturas mais baixas favorece a produção de CO₂ em detrimento do consumo de CO e H₂O – a produção de CO₂ diminuiu ligeiramente de 23,7 % a 773 K para 22,8 % a 823 K e 20,5 % a 873 K, ao passo que a produção de CO aumentou de 7,2 % a 773 K para 10,6 % a 823 K e 14,4 % a 873 K. A produção de H₂ foi favorecida com o aumento da temperatura devido às reações de reforma a vapor do etanol (Reação 2.10), entre outras discutidas anteriormente, passando de 11,2 % a 773 K, para 7,4 % a 823 K e 16,0 % a 873 K. Como discutido anteriormente na seção 3.3, o erro associado a

quantidades menores que 15 % de H₂ para nossa unidade experimental foi muito alto, o que pode explicar a variância em 823 K. É possível observar também um aumento na produção de CH₄, de 2,6 % a 773 K e 2,7 % a 823 K para 4,0 % a 873 K, resultado das reações de reforma e decomposição de acetaldeído. Além disso, a produção de acetaldeído decorrente das reações de desidrogenação do etanol (Reação 2.20), foi também favorecida em baixas temperaturas – 53,7 % a 773 K e 55,0 % a 823 K, ao passo que em 873 K foi de 43,6 %.

Tabela 4.9: Seletividade e conversão dos produtos da RVOE após 20 h de reação para os catalisadores de Ni-Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

CATALISADOR	5 % Ni- 5 % Cu @CeO ₂ / % (773 K)	5 % Ni- 5 % Cu @CeO ₂ / % (823 K)	5 % Ni- 5 % Cu @CeO ₂ / % (873 K)	5 % Ni- 5 % Cu /CeO ₂ / % (873 K)
CONVERSÃO	72,4	72,0	69,1	98,4
CH ₄	2,6	2,7	4,0	3,9
C ₂ H ₄	1,0	1,2	1,3	0,4
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
S (%) C ₂ H ₄ O	53,7	55,0	43,6	8,4
C ₃ H ₆ O	0,6	0,3	0,2	0,2
H ₂	11,2	7,4	16,0	33,5
CO	7,2	10,6	14,4	17,8
CO ₂	23,7	22,8	20,5	35,8'

A maior diferença, nesse caso, foi a grande quantidade de acetaldeído formado a partir da adição de Ni ao Cu. Isso pode ser explicado por alguns fatores, entre eles: à menor presença, em proporção mássica, de espécies de Ni, altamente ativas e responsáveis por quebrar as ligações C-C do acetaldeído resultante das reações de

desidrogenação do etanol; à dopagem com espécies de Cu, um metal notadamente conhecido por favorecer as rotas de desidrogenação em comparação as rotas de desidratação, produzindo mais acetaldeído em comparação aos catalisadores de Ni puro e; por fim, ao caráter básico do suporte de CeO₂, responsável também por facilitar a produção de acetaldeído (AKDIM *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2013). De acordo com o mecanismo cinético discutido na sessão 2.3, uma possível hipótese é que a grande quantidade de acetaldeído produzido, associado à baixa quantidade de espécies de Ni responsáveis por quebrar sua ligação C-C, tenha dificultado a ocorrência das reações de decomposição (Reação 2.21) e reforma de acetaldeído (Reação 2.22), influenciando diretamente na distribuição dos demais produtos de reação, principalmente o H₂. Além disso, em ambas as amostras (Ni e Ni-Cu) a presença de acetaldeído parece estar diretamente relacionada a desativação dos catalisadores, de modo que, na maioria dos casos, quanto mais acetaldeído foi produzido, mais rapidamente os catalisadores sofreram desativação. Uma outra possível abordagem é que a menor conversão obtida seja decorrente da menor proporção de sítios ativos de Ni responsáveis pela quebra da ligação C-C, tanto do etanol quanto do acetaldeído.

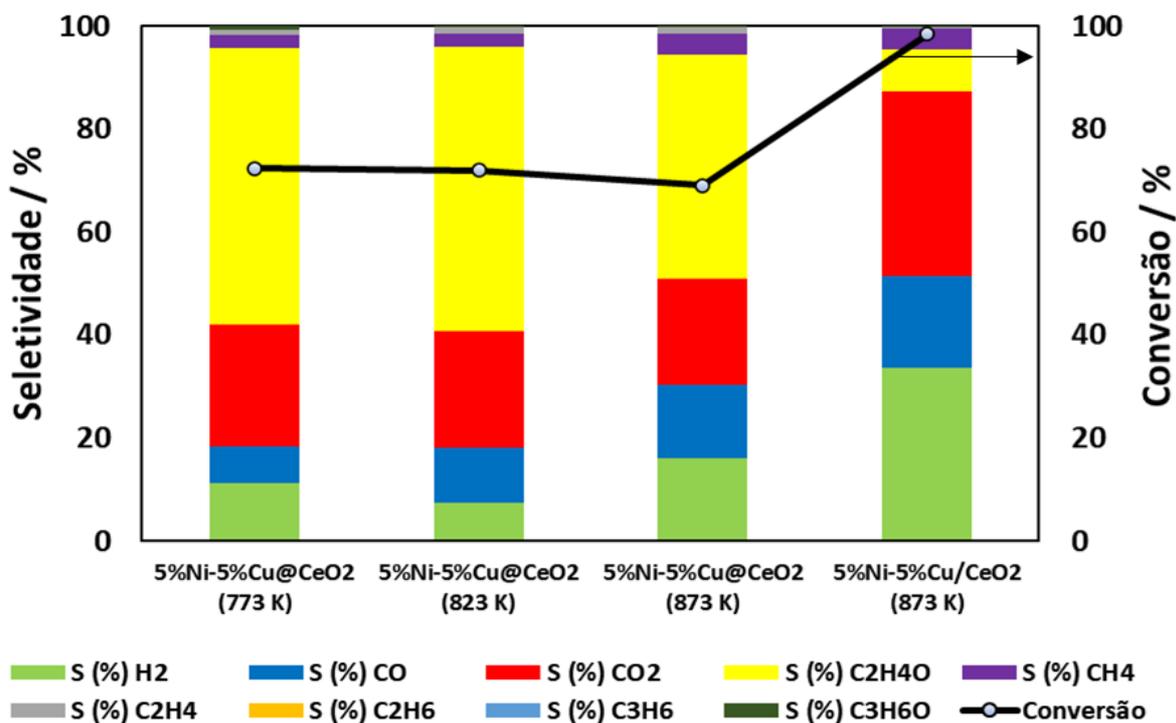


Figura 4.22: Perfis de conversão e seletividade dos catalisadores embutidos e suportados de Ni-Cu após 20 h de reação. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

Ao analisar-se o perfil de rendimento para a produção de H₂ ao longo das 20 h de reação, a Figura 4.23 corrobora o desempenho superior do catalisador suportado frente ao catalisador embutido de Ni-Cu na temperatura de 873 K. Os materiais embutidos apresentaram um rendimento para H₂ de 8,1 % a 773 K, 5,36 % a 823 K e 11,1 % a 873 K, enquanto o material suportado apresentou 33,0 % de rendimento a 873 K. Esse comportamento foi contrário ao esperado e obtido para os catalisadores de Ni puro. De uma forma geral, o rendimento dos materiais de Ni foi também superior aos bimetálicos, evidenciando o efeito negativo da adição de espécies de Cu a esse processo, nos teores analisados. A adição de Cu como dopante a metais ativos para a RVE e RVOE, como por exemplo, Ni e Co, é recorrentemente estudada na literatura. Muitos autores evidenciam efeitos das espécies de Cu ao promover as reações de deslocamento gás-água, favorecendo a produção de H₂, além de favorecer as reações para eliminação de coque na superfície catalítica (AKDIM *et al.*, 2008, WANG *et al.*, 2013).

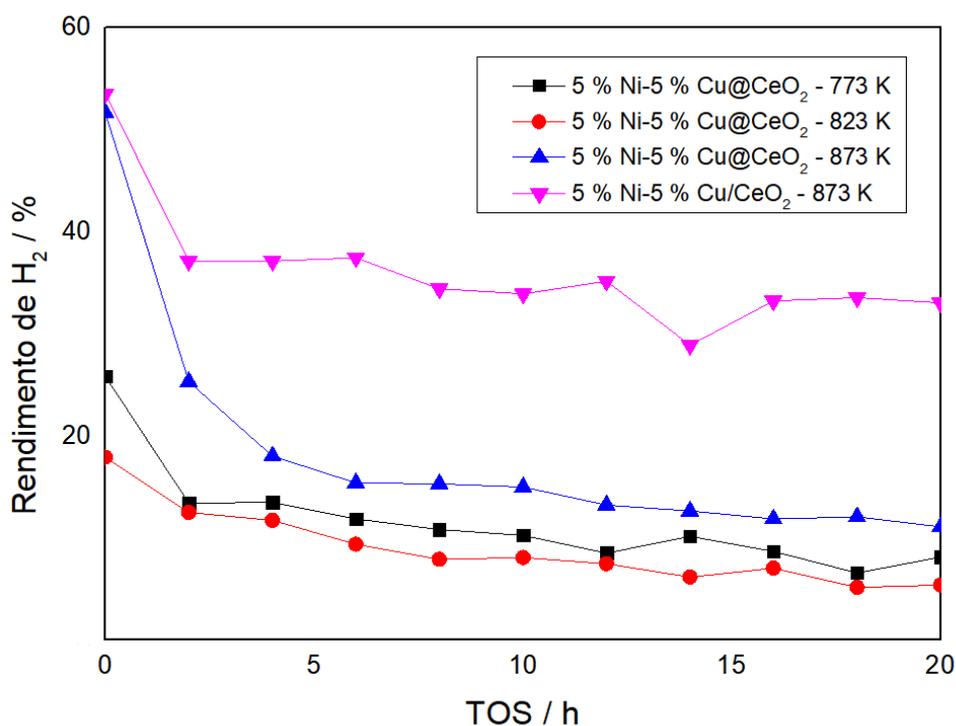


Figura 4.23: Rendimento de H₂ dos catalisadores embutidos e suportados de Ni-Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

Entretanto, é também relatado a alta capacidade de espécies de Cu em promover as rotas reacionais de desidrogenação do etanol – o que não é um problema na maioria dos casos. A principal hipótese considerada foi que a elevada fração mássica de Cu utilizada na preparação dos catalisadores acabou produzindo muito mais acetaldeído que o esperado, e a falta de espécies ativas suficientes para promover suas reações de reforma e decomposição, levou a uma diminuição significativa na atividade catalítica. Além disso, o efeito negativo parece ter sido ainda mais evidente para os materiais embutidos.

Por fim, a Figura 4.24 exhibe os perfis de conversão dos catalisadores embutidos de 10 % Cu@CeO₂ para as temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K ao longo de um TOS de 20 h. A conversão mais alta foi de 69,7 %, para o material embutido em 823 K, ao passo que as demais amostras apresentaram valores ligeiramente próximos – 53,7 % de conversão a 773 K e 55,8 % a 873 K, enquanto o material suportado de Cu apresentou 50,1 % de conversão a 873 K.

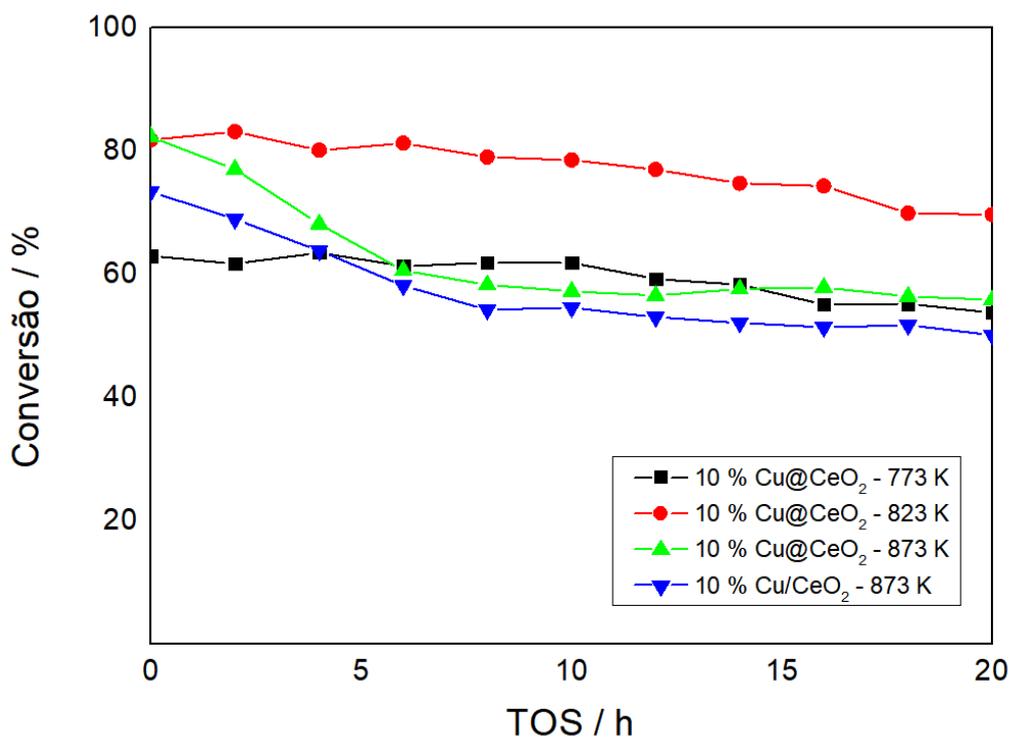


Figura 4.24: Perfis de conversão dos catalisadores embutidos e suportados de Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. As linhas de tendência foram utilizadas para uma melhor visualização.

Entre todos os materiais testados, os catalisadores contendo apenas espécies de Cu como fase ativa foram os que apresentaram os piores desempenhos catalíticos para a produção de H₂, tanto em termos de conversão de etanol, quanto em seletividade para H₂. Novamente, a produção de acetaldeído foi bastante favorecida em detrimento dos demais produtos de reforma, muito provavelmente resultado da ausência de espécies responsáveis por favorecer suas reações de reforma e decomposição. A discussão referente a proporção dos produtos obtidos pode ser encontrada e estendida dos comentários realizados para os demais materiais. A Tabela 4.10 e a Figura 4.25 expressam a proporção molar dos produtos após 20 h de reação para os catalisadores embutidos de 10 % Cu@CeO₂ nas temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K, assim como do material suportado a 873 K. Com o aumento da temperatura de reação podemos observar o aumento na seletividade a CH₄, passando de 0,5 % a 773 K para 1,5 % a 823 K, e 4,4 % em 873 K, decorrente das reações de metanação, decomposição e reforma de acetaldeído (WANG *et al.*, 2013). A diminuição da fração de CO₂ de 37,0 % a 773 K e 36,0 % a 823 K para 30,2 % a 873 K, associado ao aumento de CO de 4,7 % em 773 K para 7,0 % em 823 K e 12,5 % em 873 K podem ser explicados pela predominância das reações de deslocamento gás-água em baixas temperaturas. A quantidade de hidrogênio produzido em 773 K e 823 K foi muito baixa para se identificar utilizando He como arraste, e os valores de seletividade obtidos em 873 K (9,3 % para o material embutido e 14,2 % para o suportado) podem também estar dentro da faixa de erro experimental.

Tabela 4.10: Seletividade e conversão dos produtos da RVOE após 20 h de reação para os catalisadores de Cu. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

CATALISADOR		10 % Cu@CeO ₂ / %	10 % Cu@CeO ₂ / %	10 % Cu@CeO ₂ / %	10 % Cu/CeO ₂ / %
		(773 K)	(823 K)	(873 K)	(873 K)
CONVERSÃO		53,7	69,7	55,8	50,1
S (%)	CH ₄	0,5	1,5	4,4	3,7
	C ₂ H ₄	1,6	2,1	4,9	6,1
	C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,1	0,1
	C ₃ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0

C ₂ H ₄ O	55,9	53,2	38,5	33,3
C ₃ H ₆ O	0,3	0,2	0,1	0,1
H ₂	0,0	0,0	9,3	14,2
CO	4,7	7,0	12,5	11,8
CO ₂	37,0	36,0	30,2	30,7

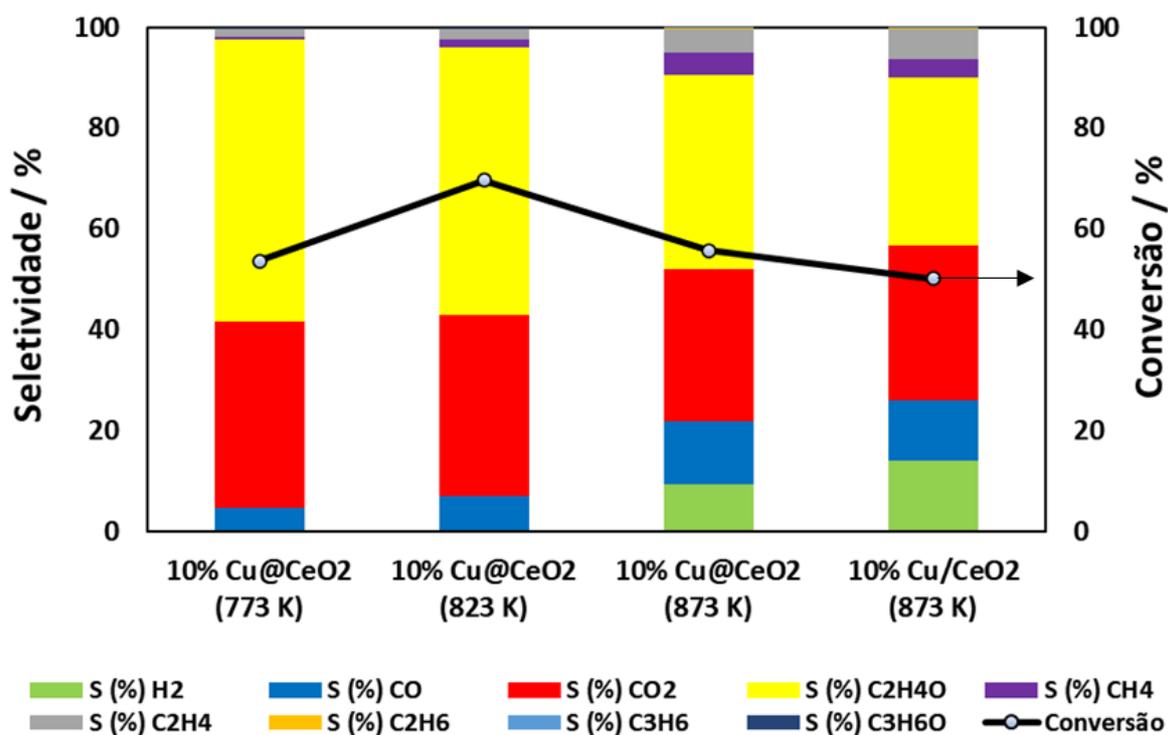


Figura 4.25: Perfis de conversão e seletividade dos catalisadores embutidos e suportados de Cu após 20 h de reação. As reações foram conduzidas em 1 bar, a 773 K, 823 K e 873 K por 20 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

4.2.2. Testes de Estabilidade

Dentre todos os materiais testados, aqueles à base de Ni foram os que apresentaram o melhor desempenho catalítico e rendimento para a produção de H₂. Além disso, a metodologia de preparo favorecendo o encapsulamento das nanopartículas de Ni no interior da matriz porosa de CeO₂, apresentou maior seletividade a H₂ e resistência à desativação em comparação ao material suportado. Com o intuito de avaliar e comparar a estabilidade de ambos os materiais após 20 h de

reação, foram realizados testes de estabilidade de 90 h para ambos os materiais a 873 K. A Figura 4.26 exibe o perfil de conversão e a distribuição dos produtos ao longo de 90 h de reação para o catalisador 10 % Ni@CeO₂.

É possível observar que a conversão de etanol se manteve estável em 100 % após as 90 h, assim como a seletividade a H₂, em 56 %, produzindo um rendimento de H₂ de 56 %. Além disso, foi possível observar uma pequena desativação (cerca de 5 %) em aproximadamente 44 h de reação, com uma pequena produção de acetaldeído – mais uma vez comprovando que sua produção (com ausência de vias de decomposição) está intimamente relacionada à perda de atividade catalítica nesse processo. Todavia, após 44 h o sistema voltou ao patamar de 100 % de conversão de etanol, com um aumento na distribuição de CO₂ concomitante a diminuição na produção de CO.

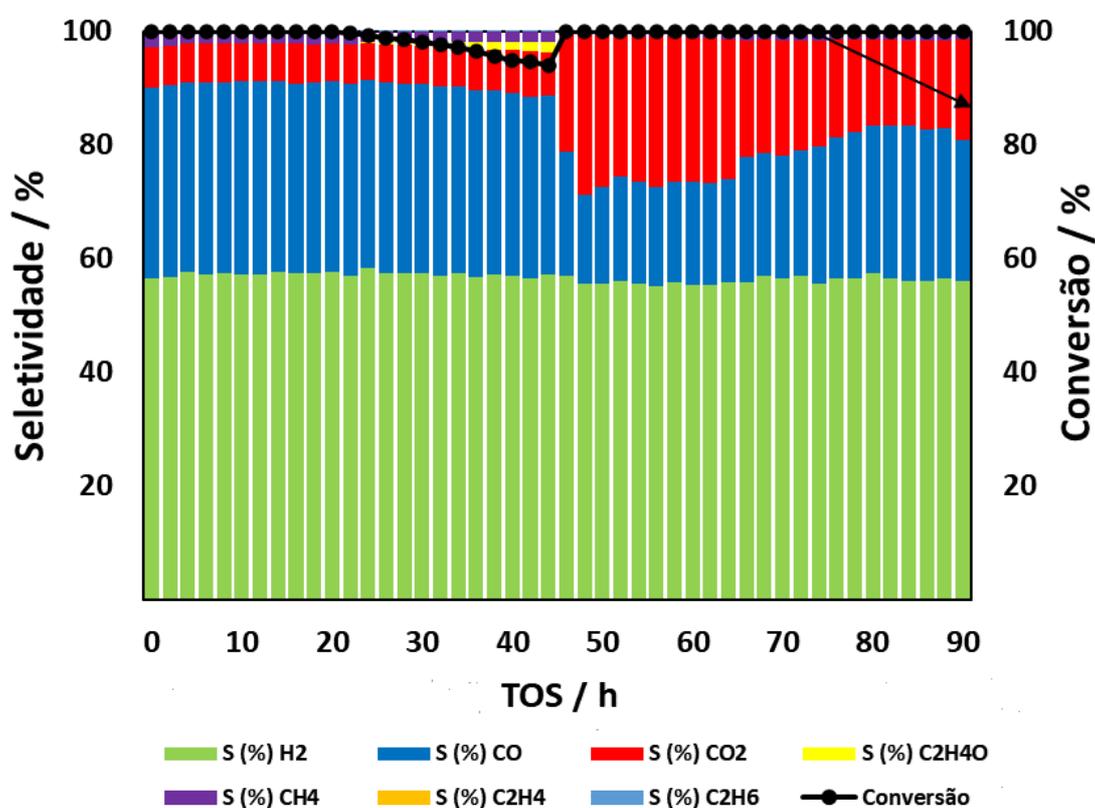


Figura 4.26: Teste de estabilidade relacionando a conversão de etanol e a distribuição de produtos para a amostra 10 % Ni@CeO₂. A reação foi conduzida a 1 bar, 873 K por 90 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

Uma hipótese para relacionar esses fenômenos pode estar associada a uma pequena produção gradual de coque na superfície do catalisador a partir de aproximadamente 28 h até 44 h de reação. Após esse período, espécies de O_2 – tanto provenientes da alimentação quanto da matriz de CeO_2 – podem ter oxidado os depósitos de carbono produzindo CO_2 , ao mesmo tempo que proporcionou a limpeza da superfície catalítica, aumentando novamente a conversão de etanol. Todavia, essa hipótese necessita ser confirmada experimentalmente em trabalhos futuros.

A Figura 4.27 apresenta o perfil de conversão e a distribuição dos produtos ao longo de 90 h de reação para o catalisador 10 % Ni/ CeO_2 . É possível observar uma perda substancial de atividade catalítica do material suportado devido à diminuição gradual da conversão de etanol ao longo das 90 h de reação, alcançando 72,1 % de conversão com 50,8 % de seletividade a H_2 , produzindo um rendimento de 36,7 % de H_2 após 90 h de reação.

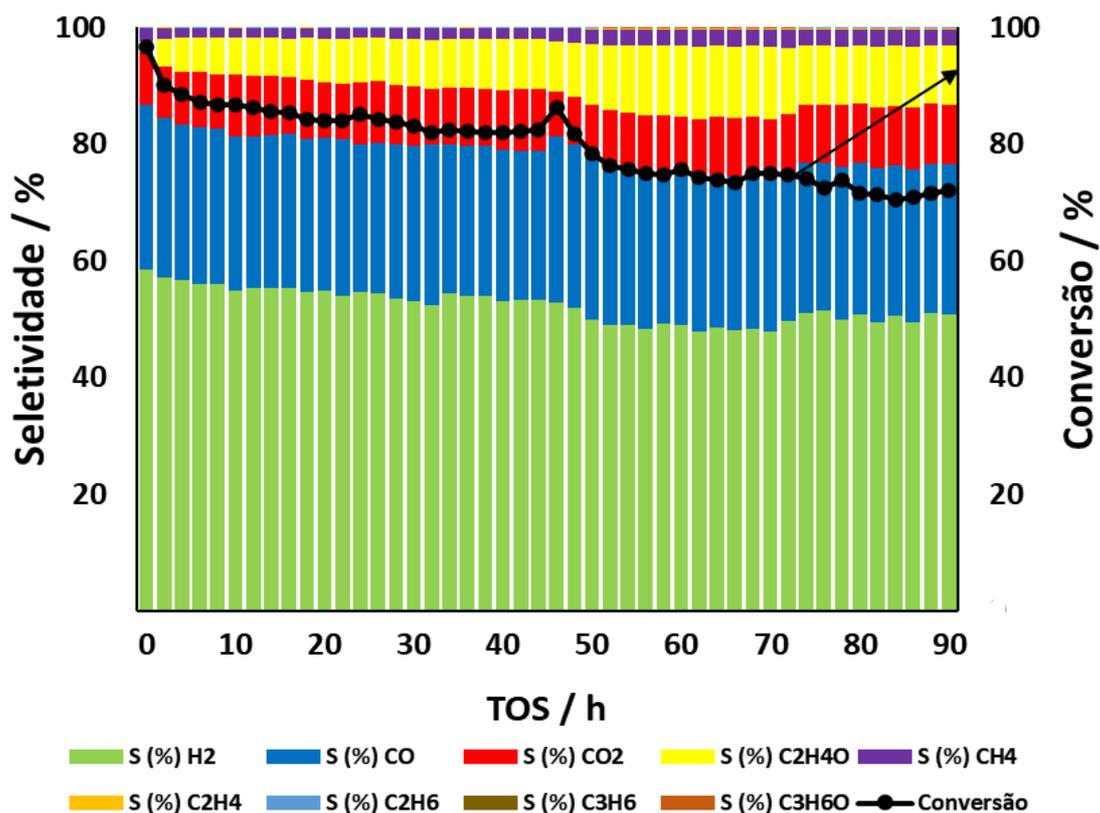


Figura 4.27: Teste de estabilidade relacionando a conversão de etanol e distribuição de produtos para a amostra 10 % Ni/ CeO_2 . A reação foi conduzida a 1 bar, 873 K por 90 h com um GHSV de $492.000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$.

Chama a atenção um comportamento fenomenológico semelhante ao mencionado anteriormente, caracterizado por um aumento na conversão durante as 44 h de reação. Contudo, neste caso, o patamar anterior não foi mantido, resultando em uma queda contínua na conversão após esse período. Outro fenômeno observado, e consistente com os testes e discussões anteriores, foi a diminuição da atividade catalítica devido ao aumento residual na produção de acetaldeído. O acetaldeído é um dos intermediários de reação mais importantes para a RVOE, e é nítido como a produção em excesso - decorrente da supressão das vias de decomposição e reforma a vapor - influencia negativamente para o desempenho catalítico dos materiais. A Figura 4.28 confirma o rendimento superior do catalisador embutido com Ni em comparação ao material suportado para a produção de H₂ ao longo de 90 h de reação.

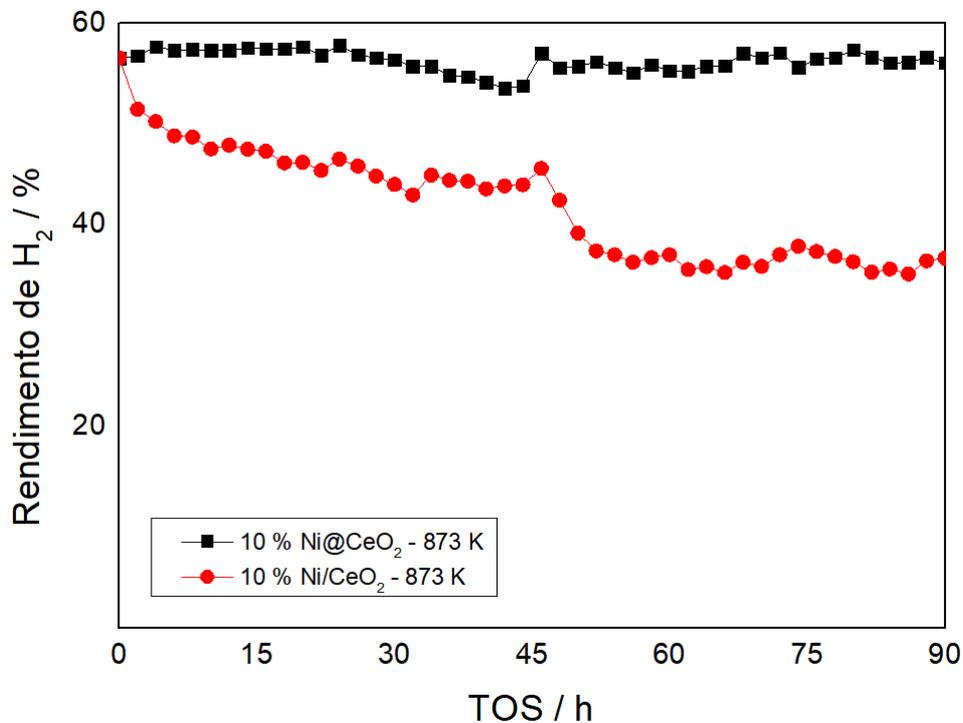


Figura 4.28: Rendimento de H₂ dos catalisadores embutidos e suportados de Ni. As reações foram conduzidas a 1 bar, 873 K por 90 h com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

4.2.3. Determinação de Regime Cinético

Um dos grandes desafios da avaliação de desempenho de materiais nos processos de RVE e RVOE é a alta conversão térmica de etanol a partir de determinadas temperaturas. Para esse sistema, por exemplo, foi observada uma conversão térmica de etanol superior a 50 % em temperaturas a partir de 873 K. O principal problema associado a isso é a dificuldade de se garantir que o processo esteja operando em regime cinético, sem limitações de difusão externa. Essa condição é obtida a partir da determinação de uma relação linear entre a e o GHSV⁻¹. O catalisador mais ativo e a temperatura mais alta de operação são escolhidos para os ensaios de determinação do regime cinético, visto que é a temperatura que mais exige do sistema em termos de transferência de massa. Dessa forma, uma vez garantido que o processo ocorra em regime cinético na condição de temperatura mais extrema e com o catalisador mais ativo para o processo, automaticamente os demais materiais nas condições mais brandas de temperatura também estariam de acordo.

Em vista do exposto, foram escolhidas as condições experimentais de vazão e massa de catalisador mais desfavoráveis do ponto de vista de desempenho do catalisador ao processo de RVOE, com o objetivo de se reduzir a conversão o máximo possível para comparar os materiais dentro do regime cinético. Uma vazão de aproximadamente 82 mL min⁻¹ (somando as correntes de etanol, H₂O, O₂ e He) foi utilizada para todos os testes catalíticos. Essa foi a vazão máxima possível na unidade em questão sem que houvesse pressurização do sistema. Em relação a massa de catalisador, 10 mg foram utilizados em todas as reações, a quantidade mínima necessária para garantir reprodutibilidade dos dados.

Foram também realizados testes com 1 mg de amostra diluídos em material inerte, mas não foi possível garantir a reprodutibilidade devido ao elevado erro experimental associado à pesagem da amostra. Além disso, devido à pouca massa de catalisador presente, a ocorrência da formação de caminhos preferenciais de reação pode ser outro obstáculo. A Figura 4.29 exhibe os resultados de reações em duplicata para o catalisador 10 % Ni@CeO₂ a 823 K utilizando 1 mg de amostra, corroborando a falta de reprodutibilidade no experimento.

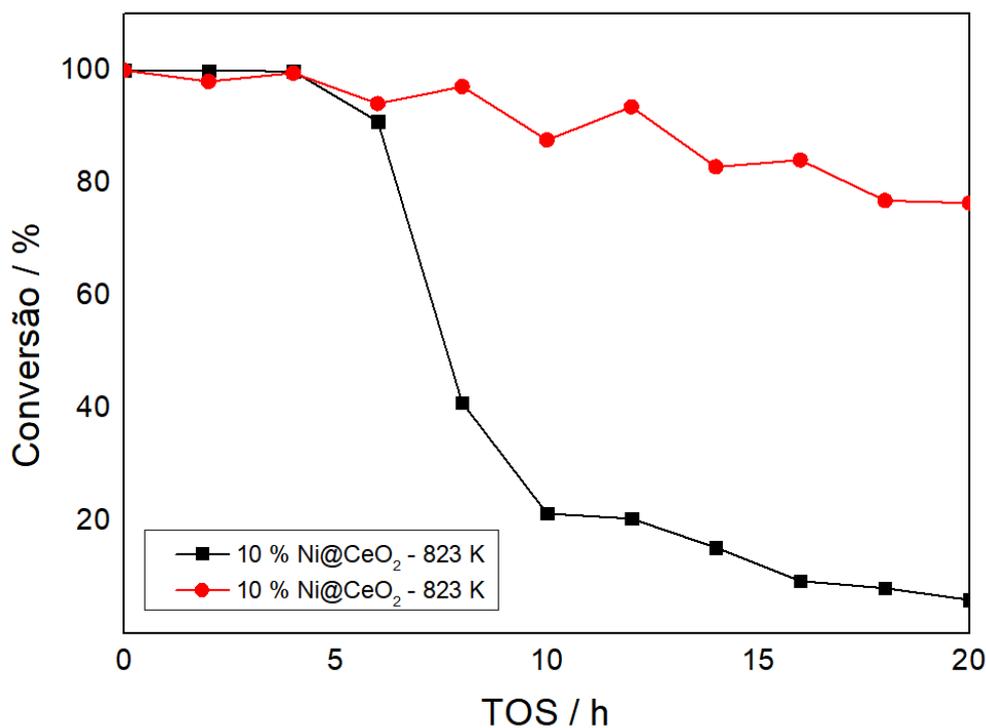


Figura 4.29: Perfis de conversão utilizando 1 mg da amostra 10 % Ni@CeO₂ a 823 K.

Por esse motivo, todos os testes catalíticos foram conduzidos com 10 mg de amostra proporcionando um GHSV de aproximadamente 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹. Foram também realizados testes catalíticos utilizando 30 mg, 50 mg e 100 mg de amostras de 10 % Ni@CeO₂ nas três faixas de temperatura, mas todas elas apresentaram conversões próximas a 100 %, evidência da atividade elevada do material preparado.

Em vista da alta atividade do material 10 % Ni@CeO₂ para a RVOE, associada a limitações experimentais de controle de massa, e limitações operacionais de controle de vazão, não foi possível realizar o teste para determinação do regime cinético das análises, uma vez que os materiais mais ativos apresentaram conversões próximas ou iguais a 100 %, impossibilitando a obtenção de uma relação linear entre a e o GHSV⁻¹. O desenvolvimento de modelos cinéticos para reações heterogêneas complexas requer a formulação de uma hipótese para o mecanismo de reação, a derivação das equações de taxa e, ajustes dos dados numéricos junto com a identificação de parâmetros cinéticos, além da determinação de parâmetros como densidade e tortuosidade (MURZI *et al.*, 2021). Muitos parâmetros são de difícil e imprecisa obtenção, dessa forma, optamos por não utilizar essa abordagem nesse trabalho.

4.3. Caracterização dos Catalisadores Pós-Reação

A desativação por formação de coque é um dos principais problemas encontrados na avaliação de catalisadores para os processos de RVE e RVOE. Com o intuito de investigar a quantidade de carbono formado e sua morfologia, os catalisadores utilizados pós-reação foram analisados por Raman e TG.

A identificação do carbono por meio de espectroscopia Raman baseia-se na identificação de bandas características do carbono na faixa de 1000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . Especificamente, são três bandas amplamente estudadas: a banda D (desordem, aproximadamente em 1340 cm^{-1} , sp^3), a banda G (ordem, situada entre $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$, sp^2) e, em alguns casos, a banda D' em torno de 1620 cm^{-1} . O modo radial de respiro (RBM), localizado abaixo de 500 cm^{-1} , é particularmente investigado em nanotubos de carbono (LOBO *et al.*, 2005). A presença de diferentes formas alotrópicas e morfológicas do carbono (diamante, grafite, fibra de carbono, nanotubos, coque, entre outros) resulta em variações nos valores, formas e intensidades dessas bandas nos espectros. Em alguns casos, a relação entre as bandas D e G, expressa como a razão I_D/I_G , pode ser correlacionada com os tipos de nanotubos de carbono presentes ou o grau de desordem do carbono, indicando defeitos em sua superfície (BRACKMANN *et al.*, 2018, KOZONOE *et al.*, 2023).

A Figura 4.30 exibe os espectros de Raman na faixa entre $1000\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ dos materiais embutidos e suportados com Ni antes da reação, confirmando a ausência de bandas características do carbono.

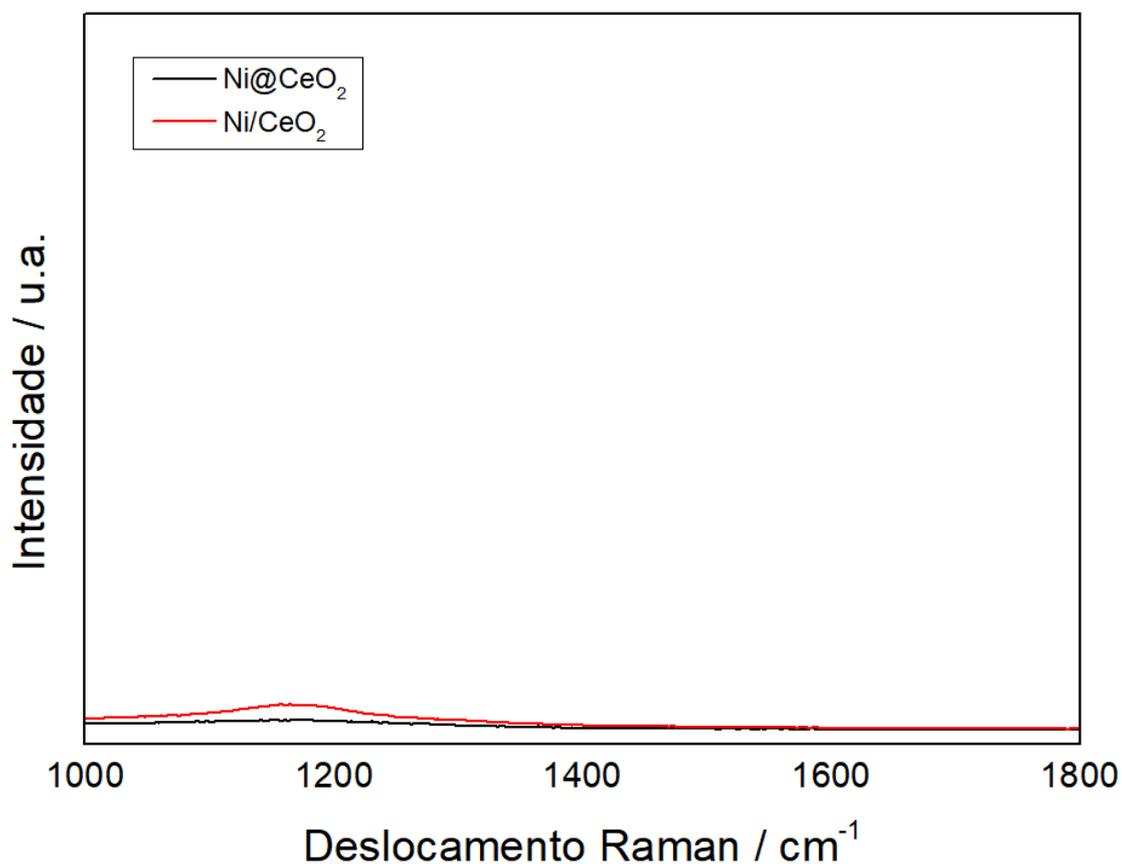


Figura 4.30: Espectros de Raman para os catalisadores 10 % Ni@CeO₂ e 10 % Ni/CeO₂ antes da reação.

A Figura 4.31 apresenta os espectros de Raman para o catalisador de 10 % Ni@CeO₂ pós-reação nas temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K, assim como para o material suportado 10 % Ni/CeO₂ pós-reação na temperatura de 873 K. É possível observar a presença da banda D do carbono, e da banda G. A banda G está relacionada à formação do carbono grafítico - considerado um dos principais elementos responsáveis pela desativação dos catalisadores, enquanto a banda D está atribuída a formação de carbono amorfo (WANG *et al.*, 2019). Para uma mesma temperatura de reação (873 K), é possível observar que as bandas D e G são muito mais intensas para o material suportado em relação ao material embutido, sugerindo que o encapsulamento das nanopartículas no interior da matriz de CeO₂ pode ter diminuído a formação dos depósitos de carbono nos catalisadores embutidos.

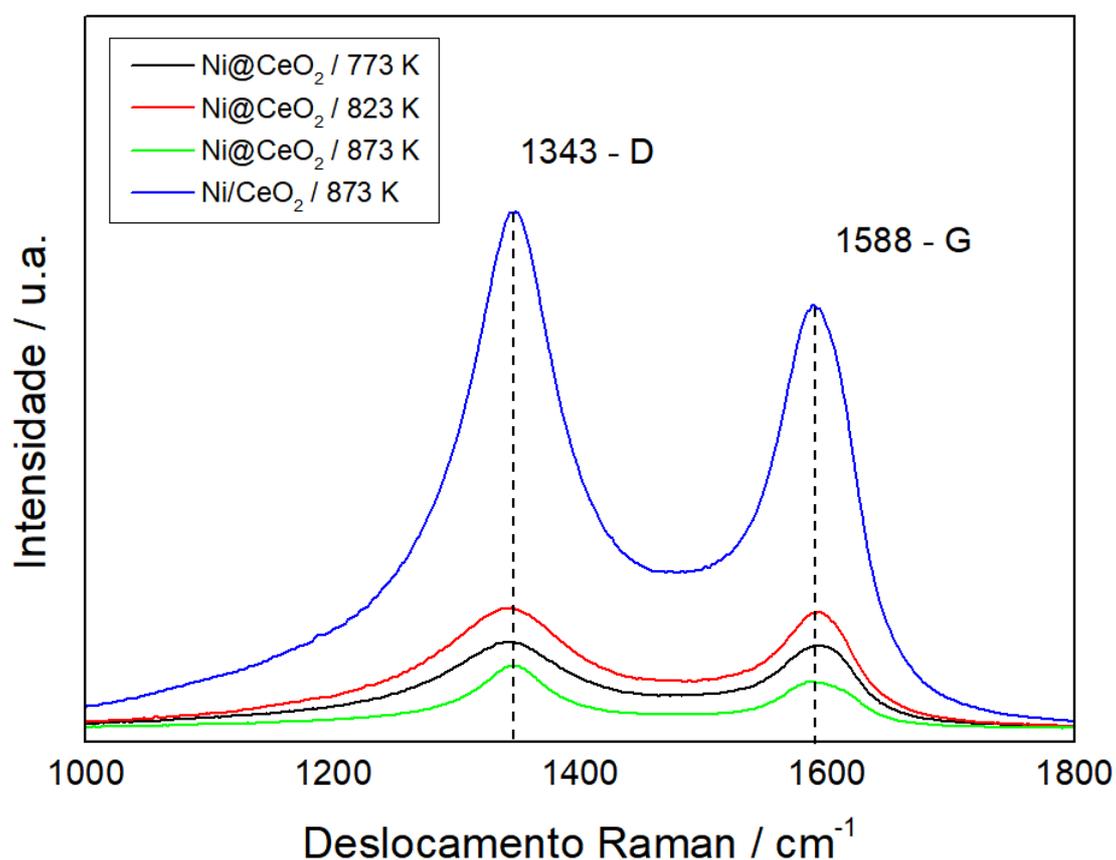


Figura 4.31: Espectros de Raman para os catalisadores de 10 % Ni@CeO₂ e 10 % Ni/CeO₂ após a reação. As reações foram conduzidas em 773 K, 823 K e 873 K por 20 h a 1 bar com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

A Tabela 4.11 indica a relação de intensidade entre as bandas D e G, no qual podemos inferir o grau de grafitação ou amorficidade do coque formado pós-reação. É possível observar que o material embutido apresentou um maior grau de amorficidade em relação ao material suportado na mesma temperatura de reação, em 873 K, o que pode justificar a maior conversão obtida durante dos testes catalíticos apresentados na Figura 4.19. Além disso, como discutido nas seções 2.2 e 2.3, observa-se uma maior propensão à formação de coque em temperaturas de reação mais baixas, impulsionada pelas reações de decomposição do etileno (Reação 2.14) e as reações de Boudouard (Reação 2.11).

Tabela 4.11: Relação entre as intensidades das bandas D e G - $I_{(D)}/I_{(G)}$ - para o carbono amorfo e grafítico.

Amostra	$I_{(D)}/I_{(G)}$
10 % Ni@CeO ₂ – 773 K	1,07
10 % Ni@CeO ₂ – 823 K	1,05
10 % Ni@CeO ₂ – 873 K	1,49
10 % Ni/CeO ₂ – 873 K	1,22

A Figura 4.32 apresenta os espectros de Raman na faixa entre 1000 cm^{-1} – 1800 cm^{-1} dos materiais embutidos e suportados com Ni-Cu antes da reação, enquanto na Figura 4.33 é possível observar os espectros pós-reação dos catalisadores embutidos de Ni-Cu a 773 K, 823 K e 873 K, e do material bimetálico suportado a 873 K.

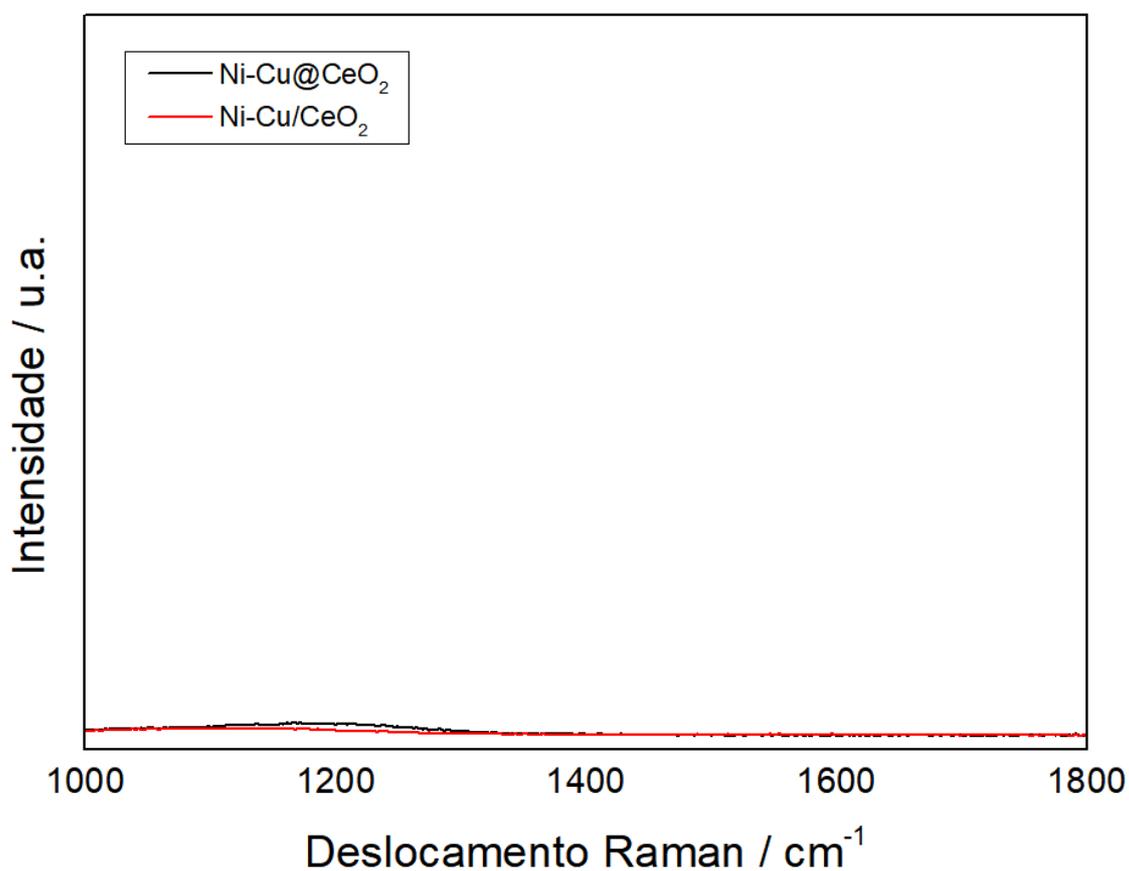


Figura 4.32: Espectros de Raman para os catalisadores 5 % Ni-5% Cu@CeO₂ e 5 % Ni-5% Cu/CeO₂ antes da reação.

Os espectros observados na Figura 4.33 indicam uma maior intensidade das bandas D e G do carbono para o material suportado em relação material embutido, em uma mesma temperatura de reação (873 K). Além disso, conforme observado na Tabela 4.12, o grau de amorfização foi superior no material embutido, sugerindo a formação de uma maior proporção de carbono amorfo.

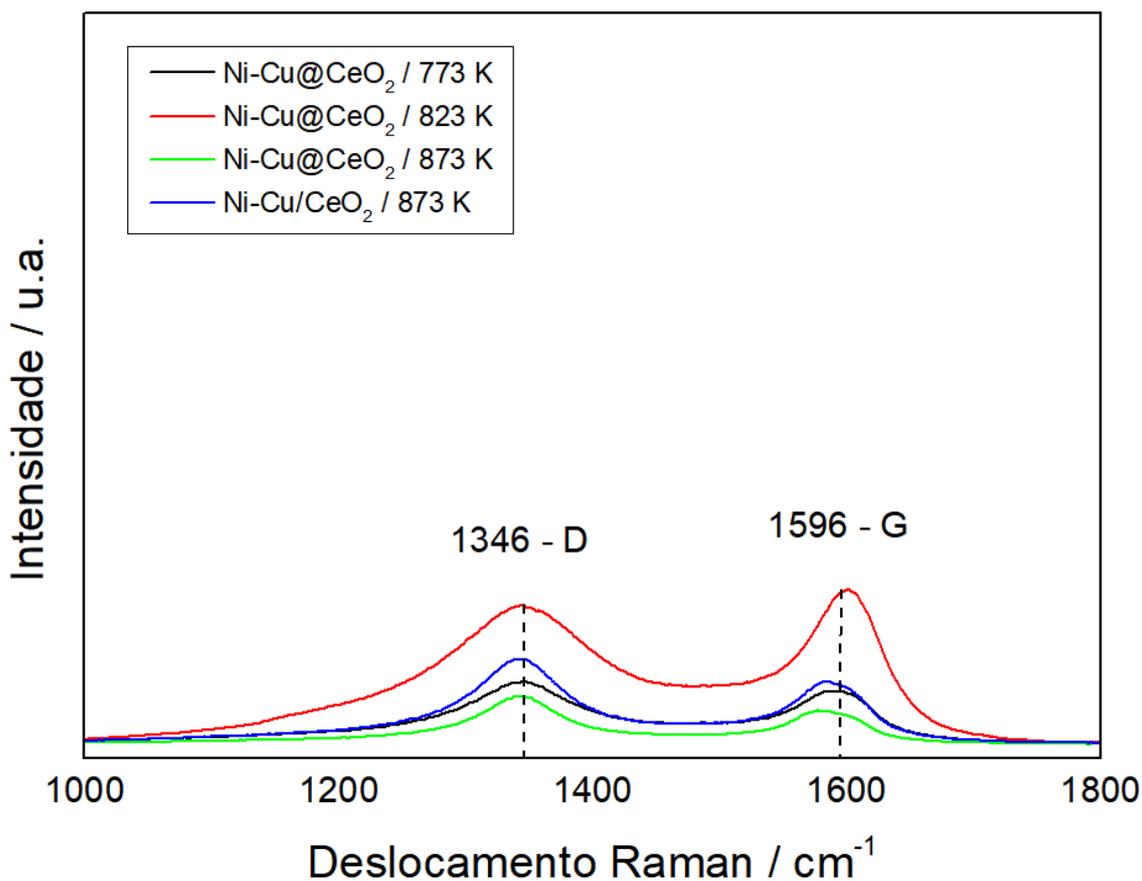


Figura 4.33: Espectros de Raman para os catalisadores de 5 % Ni-5% Cu@CeO₂ e 5 % Ni-5% Cu/CeO₂ após a reação. As reações foram conduzidas em 773 K, 823 K e 873 K por 20 h a 1 bar com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

Entretanto, como discutido na sessão 4.2 e observado na Figura 4.22, o catalisador suportado de Ni-Cu obteve uma conversão superior ao material embutido em 873 K. Pelos dados obtidos por Raman, que mostram que a formação de carbono, principalmente na forma grafítica, foi maior no material suportado, é possível supor que a desativação dos materiais bimetálicos embutidos não seja proveniente da formação de coque na superfície catalítica

Tabela 4.12: Relação entre as intensidades das bandas D e G - $I_{(D)}/I_{(G)}$ - para o carbono amorfo e grafítico.

Amostra	$I_{(D)}/I_{(G)}$
5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂ – 773 K	1,22
5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂ – 823 K	0,88
5 % Ni-5 % Cu@CeO ₂ – 873 K	1,81
5 % Ni-5 % Cu/CeO ₂ – 873 K	1,46

A Figura 4.34 apresenta os espectros de Raman na faixa entre 1000 cm^{-1} – 1800 cm^{-1} dos materiais embutidos e suportados com Cu antes da reação, enquanto na Figura 4.35 é possível observar os espectros pós-reação dos catalisadores embutidos de Cu a 773 K, 823 K e 873 K, assim como do material bimetálico suportado a 873 K. Esses resultados obtidos, assim como os da Tabela 4.13 serão mais bem discutidos ao final dessa seção.

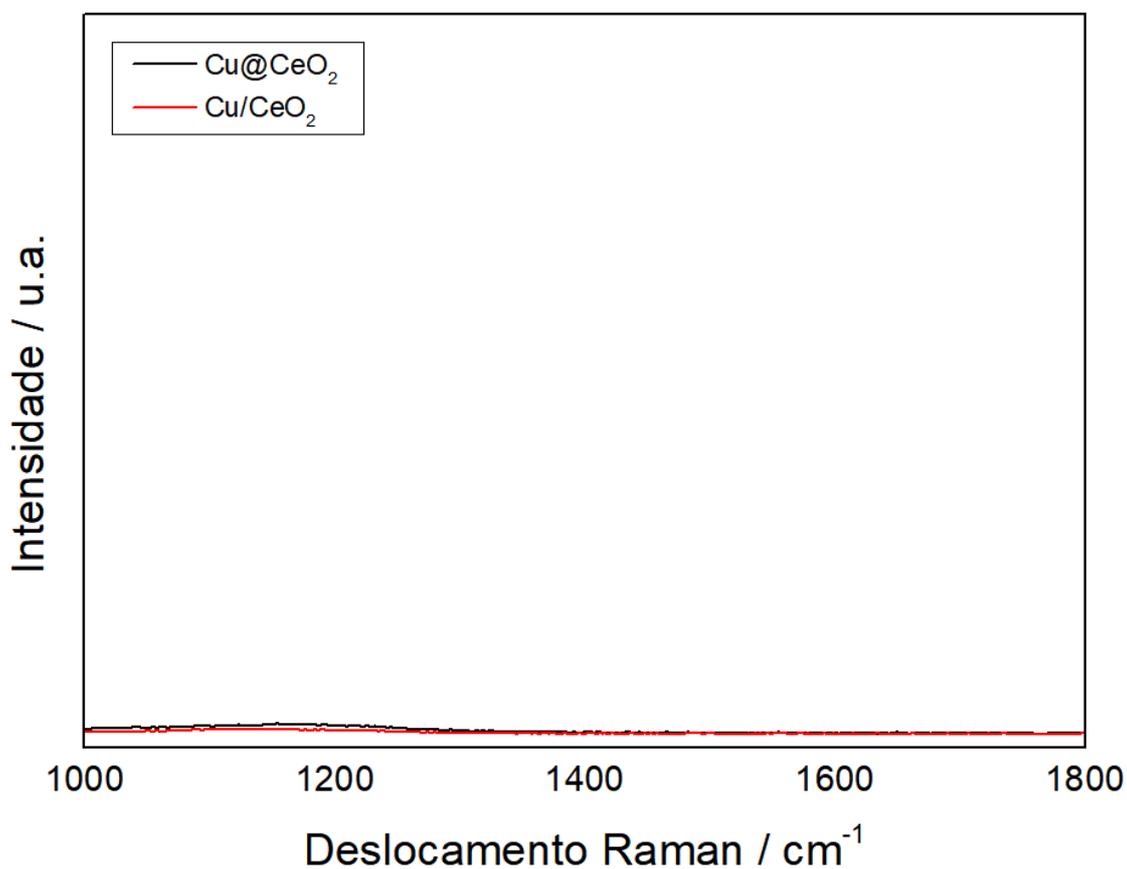


Figura 4.34: Espectro de Raman para os catalisadores 10 % Cu@CeO₂ e 10 % Cu/CeO₂ antes da reação.

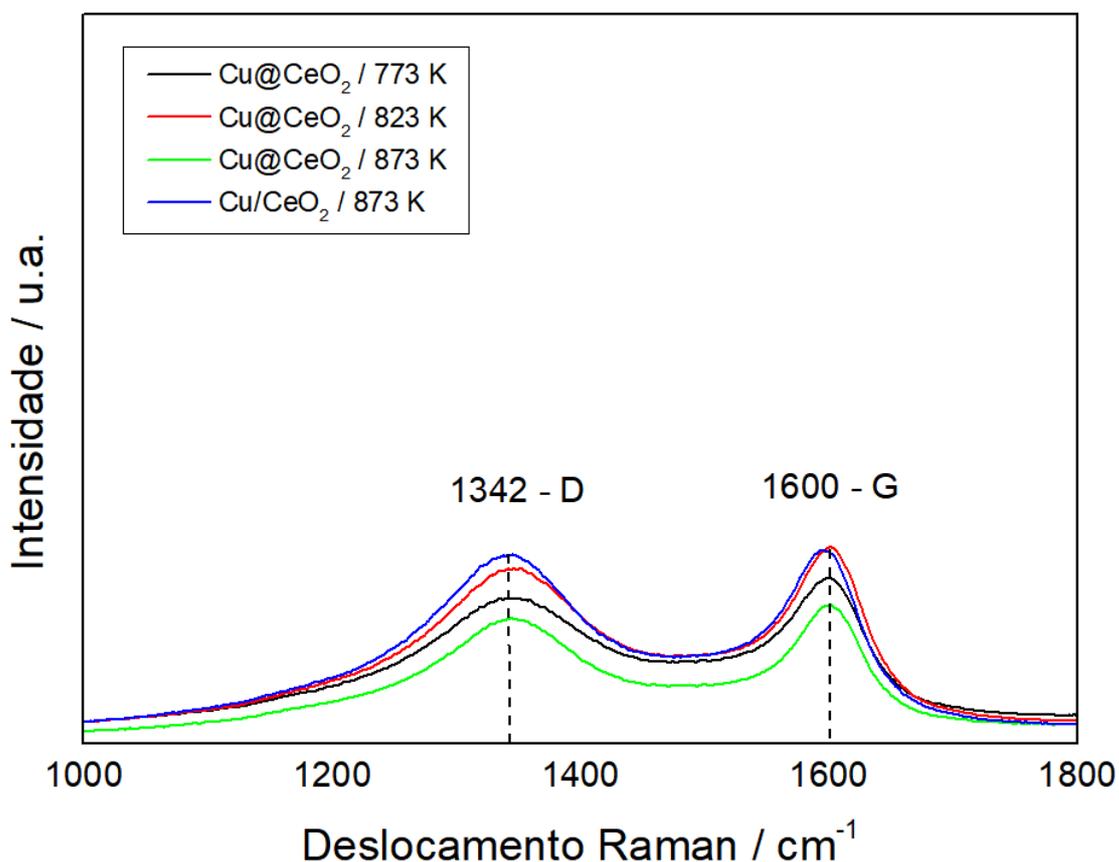


Figura 4.35: Espectros de Raman para os catalisadores de 10 % Cu@CeO₂ e 10 % Cu/CeO₂ após a reação. As reações foram conduzidas em 773 K, 823 K e 873 K por 20 h a 1 bar com um GHSV de 492.000 mL·h⁻¹·gcat⁻¹.

Tabela 4.13: Relação entre as intensidades das bandas D e G - I_(D)/I_(G) - para o carbono amorfo e grafítico.

Amostra	I _(D) /I _(G)
10 % Cu@CeO ₂ – 773 K	0,86
10 % Cu@CeO ₂ – 823 K	0,87
10 % Cu@CeO ₂ – 873 K	0,89
10 % Cu/CeO ₂ – 873 K	0,97

Os perfis de TG das amostras pós-reação são apresentados nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38. A análise relaciona a perda de massa dos materiais ao longo da temperatura sob exposição a um ambiente oxidante. A perda de massa na região entre 750 K e 950 K é associada à oxidação de espécies de carbono; logo, é possível avaliar o grau de deposição de carbono nas amostras pós-reação dependendo da quantidade de massa que

é liberada no processo de oxidação. A Figura 4.36 exibe os perfis de TG obtidos para o catalisador embutido de 10 % Ni@CeO₂ a 773 K, 823 K e 873 K, assim como para o material suportado de 10 % Ni/CeO₂ a 873 K. O material embutido a 873 K foi o que apresentou menor perda de massa, de cerca de 30 %, comparado aos 45 % de perda referente ao material suportado na mesma temperatura. Esse comportamento está de acordo com o esperado e discutido na Figura 4.19, no qual a conversão de etanol no catalisador embutido a 873 K foi mantida estável em 100 % ao longo das 20 h de reação – sugerindo uma menor deposição de coque nos sítios catalíticos quando comparado ao material suportado.

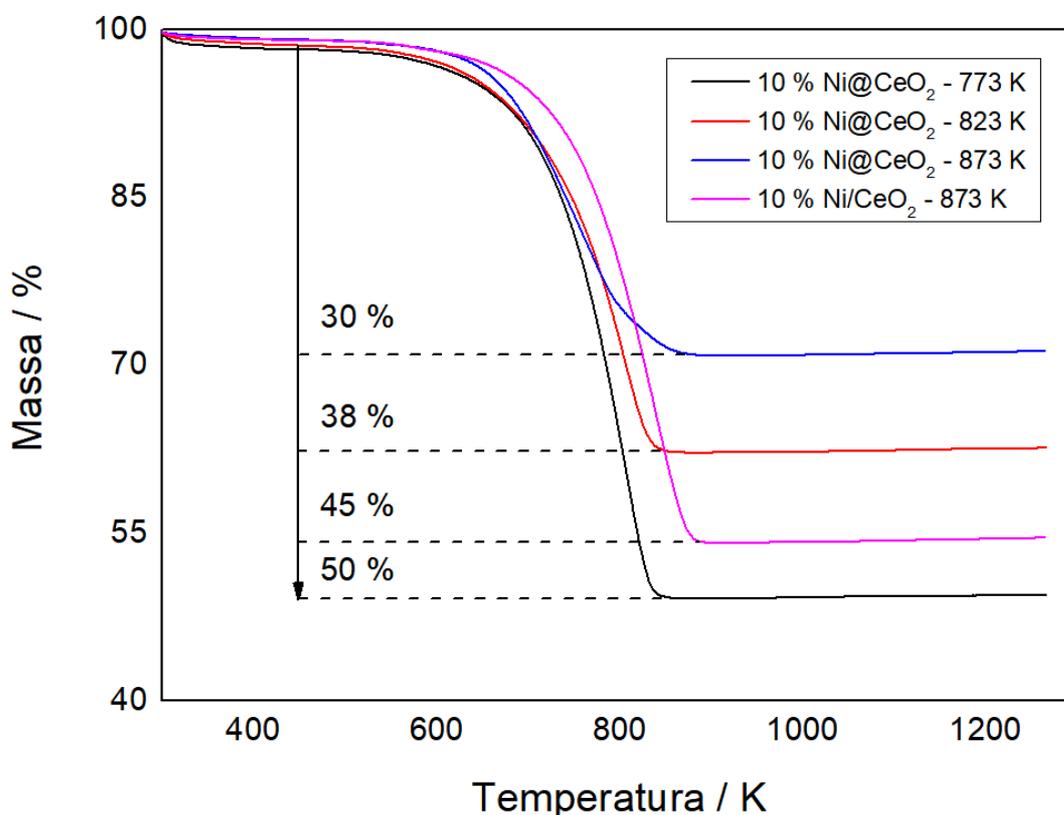


Figura 4.36: Perfis de TG pós-reação para os catalisadores embutidos e suportado à base de Ni, nas temperaturas de 773 K, 823 K, e 873 K.

Além disso, o espectro de Raman na Figura 4.31 exibe as bandas D e G do carbono muito mais intensas no material suportado, sugerindo maior concentração dessas espécies. Por fim, a razão $I_{(D)}/I_{(G)}$ apresentada na Tabela 4.11, apresenta maior proporção de espécies de carbono grafitico no material suportado em relação ao material

embutido, muito provavelmente contribuindo para a maior formação de depósitos de carbono nos catalisadores suportados. A partir de todas essas considerações, foi possível concluir que a metodologia de síntese proporcionando nanopartículas de Ni embutidas em uma matriz de CeO_2 foi capaz de proporcionar maior estabilidade, garantindo maior resistência a desativação por deposição de coque

A Figura 4.37 apresenta os perfis de TG obtidos para o catalisador embutido de 5 % Ni-5 % Cu@ CeO_2 a 773 K e 873 K, assim como para o material suportado de 5 % Ni-5% Cu/ CeO_2 a 873 K.

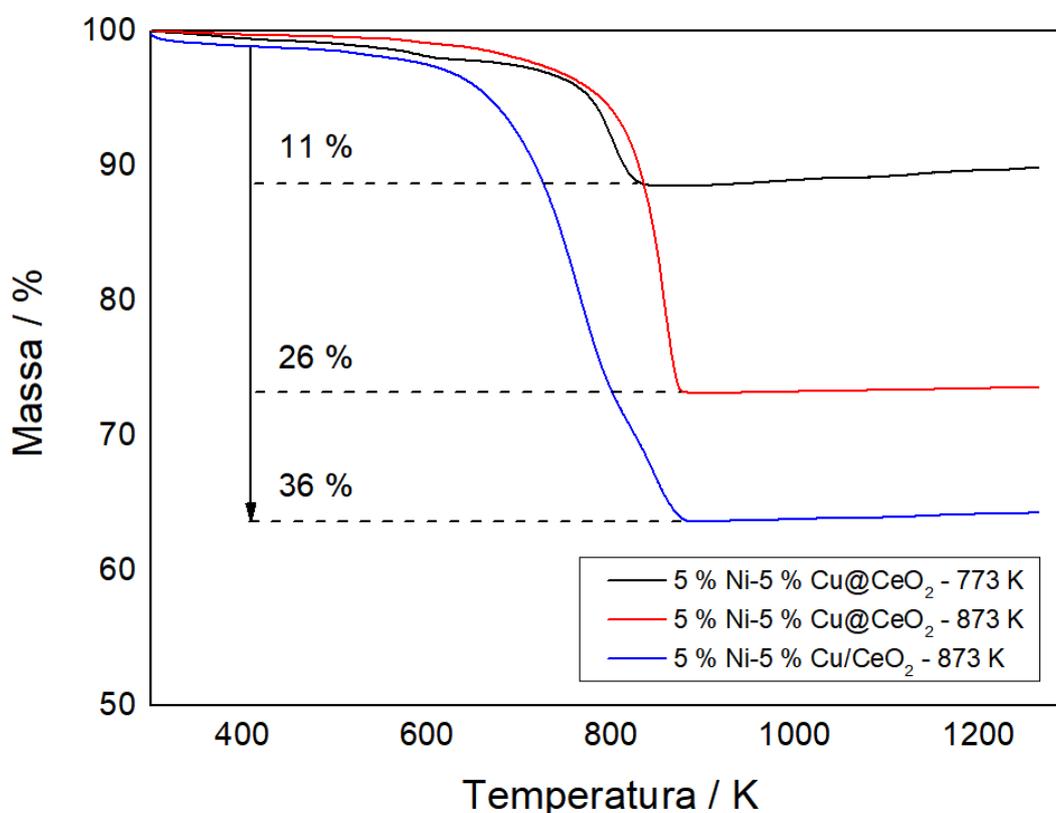


Figura 4.37: Perfis de TG pós-reação para os catalisadores embutidos e suportado à base de Ni-Cu, nas temperaturas de 773 K e 873 K.

Uma vez que foram utilizados apenas 10 mg de amostra nas reações, o material recuperado do catalisador embutido a 823 K pós-reação foi muito baixo, de modo que a análise de TG apresentou erros experimentais. Na Figura 4.22 apresentada na parte inicial deste capítulo, foi observado que a conversão obtida para o material bimetálico suportado foi maior em relação ao material embutido. Entretanto, a perda de massa

resultante da oxidação de depósitos de carbono foi maior no material suportado a 873 K, cerca de 36 %, frente aos 26% da amostra embutida na mesma temperatura. Além disso, a razão $I_{(D)}/I_{(G)}$ apresentada na Tabela 4.12, sugere maior proporção de espécies de carbono grafítico no material suportado em relação ao material embutido, contribuindo para a maior formação de depósitos de carbono nos catalisadores suportados. É relatado na literatura que a deposição de espécies de carbono nos sítios ativos sejam provenientes de reações de craqueamento da ligação C-H de espécies reacionais adsorvidas, no qual os átomos de carbono se ligam na interface metal-CeO₂ ou mesmo em sítios metálicos (WANG *et al.*, 2019). Foi discutido anteriormente que a utilização de uma alta fração mássica de espécies de Cu dificultou as reações de decomposição e reforma de acetaldeído, assim como a conversão de etanol. As análises de TG indicam maior formação de carbono no material suportado, assim como os espectros Raman apresentam bandas D e G de carbono mais intensas nos materiais suportados em uma mesma temperatura. Com base no que foi apresentado, a principal hipótese é que a menor conversão do material bimetalico embutido em comparação ao suportado não seja associada à perda de atividade catalítica por deposição de carbono, e sim devido a ineficiência das espécies de Cu em promover reações de quebra da ligação C-H do etanol e do acetaldeído no material embutido. Isso explicaria por que o material suportado apresenta uma alta conversão a 873 K e maior formação de carbono (visto que houve maior quebra de ligações C-H do acetaldeído e do etanol em comparação aos materiais embutidos).

Por fim, a Figura 4.38 exibe os perfis de TG obtidos para o catalisador embutido de 10 % Cu@CeO₂ a 773 K, 823 K e 873 K, assim como para o material suportado de 10 % Cu/CeO₂ a 873 K. O gradual aumento de massa em temperaturas elevadas pode ser explicado pela oxidação de espécies de Cu a CuO (WANG *et al.*, 2017). Os materiais também apresentam uma pequena perda de massa, entretanto, essa redução ocorre em uma faixa de temperatura muito mais baixa, não sendo correlacionada a oxidação de depósitos de carbono. Por outro lado, os espectros obtidos por Raman indicam a presença das bandas D e G associadas ao carbono, informações que acabam sendo conflitantes. Como as análises de Raman e TG são feitas com partes diferentes da mesma amostra, esse erro pode estar correlacionado com a deposição não homogênea de carbono nos catalisadores.

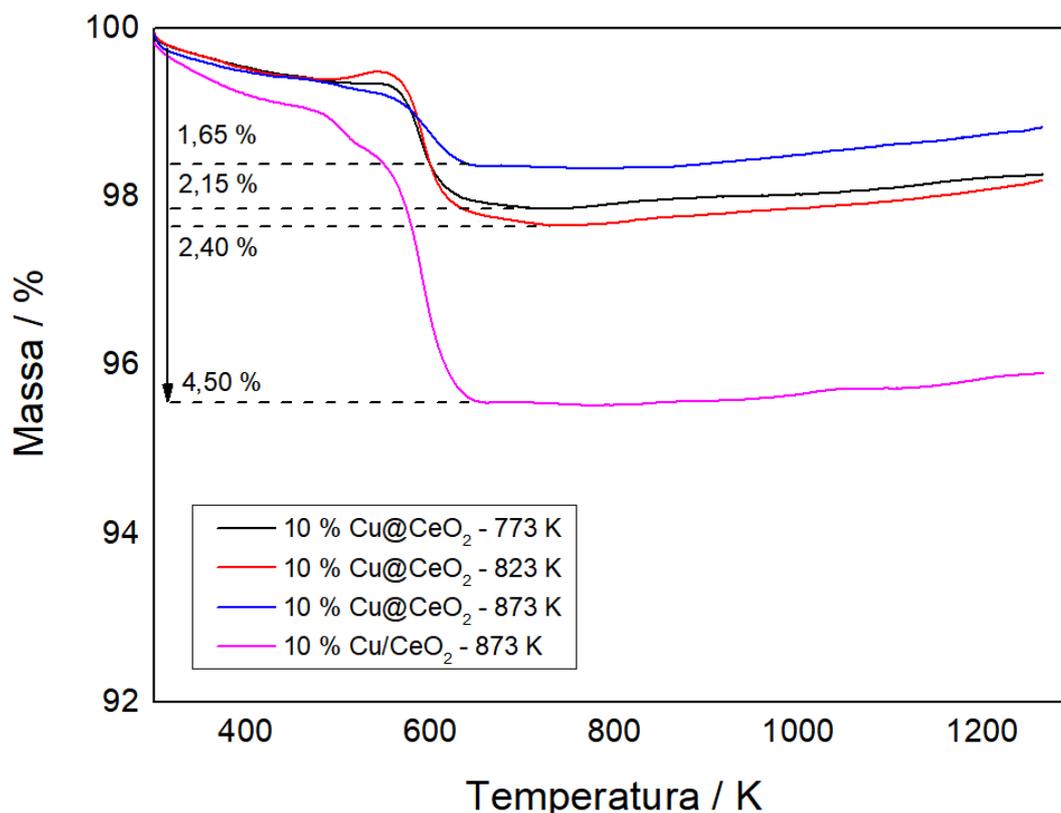


Figura 4.38: Perfis de TG pós-reação para os catalisadores embutidos e suportado à base de Cu, nas temperaturas de 773 K, 823 K, e 873 K.

4.4. Análise Técnico-econômica

A planta foi dimensionada assumindo uma capacidade de etanol de 40.000 toneladas por ano (COMPAGNONI et al., 2017). Isso resulta em uma taxa de fluxo de etanol de $4.567 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ($100 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$). A mistura de reagentes na alimentação consistia em $100 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ de etanol, $300 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ de H_2O e $50 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ de O_2 . A taxa de fluxo de hidrogênio na saída foi de $889 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, o que resulta em uma capacidade de produção de hidrogênio de 7.191 toneladas por ano.

O preço de venda do hidrogênio foi de US\$ 5,05/kg de H_2 , levando em consideração uma taxa interna de retorno de 10 %. A avaliação dos OPEX é mostrada na Figura 4.39, apresentando a porcentagem de despesas para cada matéria-prima.

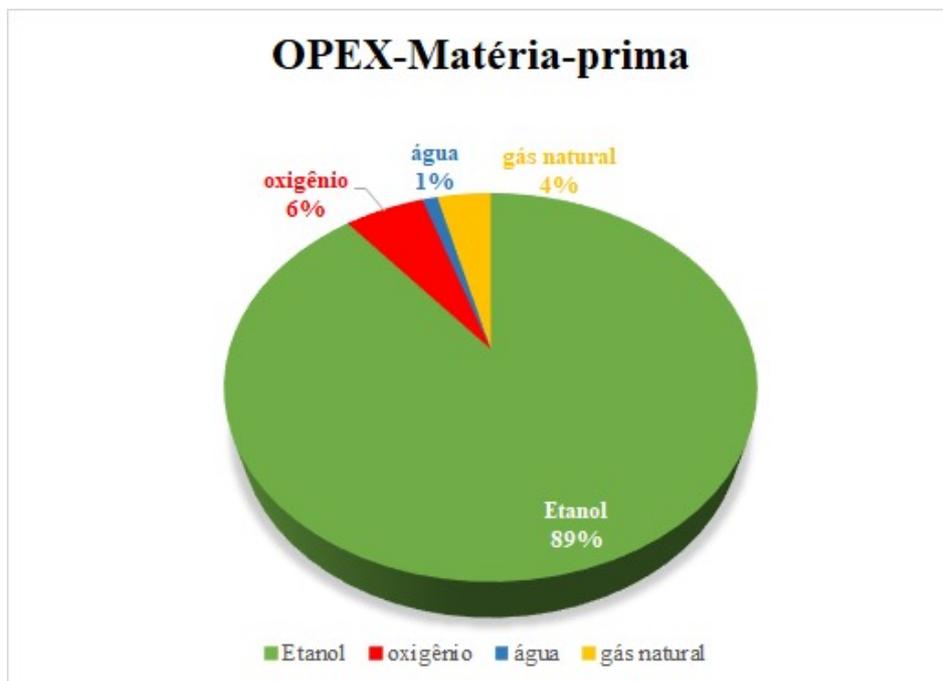


Figura 4.39: Contribuição dos insumos no custo final das matérias-primas.

Essa análise revelou que o etanol representa cerca de 89 % do custo total das matérias-primas, evidenciando o impacto significativo dos custos do etanol no custo de produção de hidrogênio, o que pode ser atribuído ao seu preço relativamente mais elevado. Diante disso, foi realizada uma análise de sensibilidade para avaliar como as variações nos preços do etanol afetam o preço mínimo de venda do hidrogênio. Além disso, uma análise de sensibilidade para verificar o impacto das variações no CAPEX também foi realizada. A Figura 4.40 mostra os resultados.

A análise de sensibilidade revelou que o preço mínimo de venda do hidrogênio depende fortemente do preço do etanol, e é menos sensível ao CAPEX. Isso está em conformidade com o observado por outros autores (COMPAGNONI *et al.*, 2017; MORAES *et al.*, 2019) na literatura, evidenciando que a RVE é mais sensível ao OPEX do que ao CAPEX.

Uma análise de sensibilidade das variações no preço de venda do hidrogênio em função da TIR também foi realizada. Podemos observar na Figura 4.41 que o preço de venda do hidrogênio aumenta linearmente com a TIR. A taxa mínima de retorno necessária para o projeto terá um impacto considerável no preço de venda do hidrogênio.

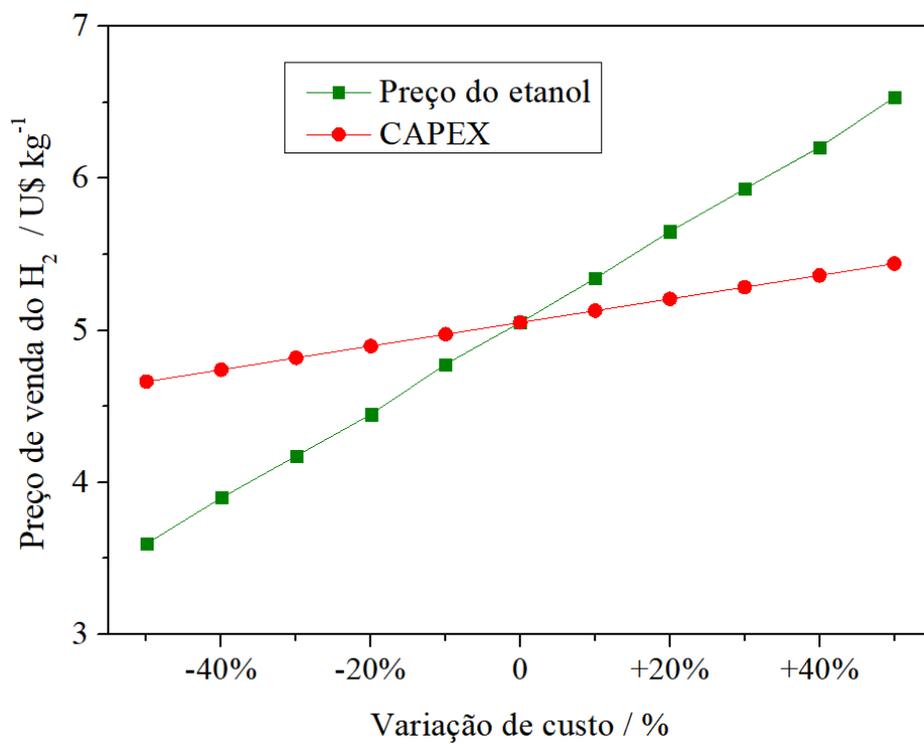


Figura 4.40: Influência do preço do etanol e do CAPEX no preço do hidrogênio.

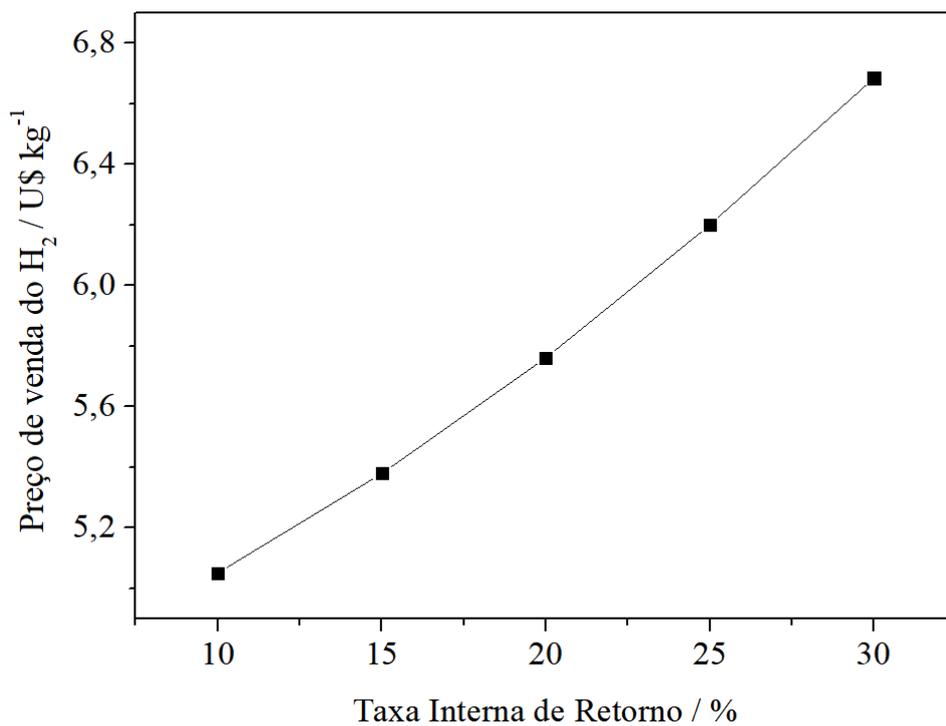


Figura 4.41: Influência da TIR no preço de venda do hidrogênio.

O preço mínimo de venda do hidrogênio varia significativamente entre os estudos encontrados na literatura sobre a RVE, o que pode ser resultado das diferentes suposições de parâmetros econômicos, como vida útil da planta, TIR e, especialmente, preço do etanol. Os trabalhos de COMPAGNONI *et al.* (2017), LOPES *et al.* (2012) e MORAES *et al.* (2019) assumiram uma taxa de juros de 10 %, mas diferiram consideravelmente no preço do etanol selecionado. LOPES *et al.* (2012) obtiveram um custo de hidrogênio de US\$ 14,11/kg de H₂ assumindo um preço de etanol de US\$ 0,371/L, enquanto MORAES *et al.* (2019) determinaram um preço do hidrogênio de US\$ 10,04/kg de H₂ considerando o preço médio do etanol do distribuidor na cidade do Rio de Janeiro fornecido pela Agência Nacional do Petróleo (US\$ 0,81/L). Por outro lado, COMPAGNONI *et al.* (2017) calcularam o preço mínimo de venda do hidrogênio de US\$ 1,91/kg de H₂, considerando o preço do etanol de US\$ 0,211/kg, que estava mais próximo do valor padrão para hidrogênio proveniente da reforma a vapor do metano, de US\$ 1,80/kg de H₂ (BORNAPOUR *et al.*, 2017).

O processo aqui discutido obteve um preço intermediário de venda do hidrogênio de US\$ 5,05/kg de H₂, levando em consideração uma TIR de 10 %, utilizando resultados em escala de bancada da RVOE. Além disso, o Custo Nivelado de Hidrogênio (LCOH, do inglês, *Levelized Cost of Hydrogen*) pode ser determinado dividindo o custo total de produção de hidrogênio ao longo da vida útil da planta, pela quantidade total de hidrogênio produzido. Portanto, o LCOH no presente trabalho seria de US\$ 4,64/kg de H₂.

O Brasil apresenta um dos LCOH mais competitivos de eletrólise do mercado global (BNEF, 2023). De acordo com os dados da Clean Energy Latin America (CELA), o Índice de LCOH da eletrólise no Brasil, atualmente, varia de 2,87 US/kg a 3,56 US/kg, dependendo da localização do projeto. Portanto, os resultados da literatura e deste trabalho revelam que a redução no preço do etanol é um fator crucial para tornar o processo economicamente mais atrativo, visando ser uma rota alternativa para produzir hidrogênio renovável juntamente com a eletrólise, especialmente considerando que o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A composição química e o teor metálico obtidos por FRX estão de acordo com os valores nominais, levando em consideração uma variação devido a erros experimentais. A caracterização das estruturas por DRX confirma a presença de uma matriz de CeO_2 e sugere que as fases NiO e CuO estão altamente dispersas no suporte de CeO_2 , formando pequenas nanopartículas. A análise de MET dos catalisadores confirma a dispersão e sugere que as nanopartículas de NiO e CuO estão distribuídas na matriz de céria, confirmada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Os resultados de TPD confirmam a existência e caráter dos sítios básicos e a ausência de sítios ácidos, enquanto os perfis de TPR obtidos permitem escolher a temperatura de 873 K como a ideal para garantir a completa redução e uniformidade de todas as espécies de NiO e CuO durante a etapa de ativação dos catalisadores. Os resultados dos testes catalíticos obtidos confirmam que nanopartículas de NiO embutidas na estrutura da céria em 10 % Ni@ CeO_2 pode favorecer a interação metal-suporte, aumentando a seletividade ao hidrogênio, além de elevar a resistência dos materiais à desativação por deposição de coque. O catalisador 10 % Ni@ CeO_2 foi mais ativo na temperatura de 873 K para o processo de RVOE, se mantendo estável com 100 % de conversão de etanol após 90 h de reação, com uma seletividade a H_2 de 56 %, produzindo um rendimento de H_2 de 56 %. Foi possível observar também que a dopagem com Cu proporcionou uma grande produção de acetaldeído, possivelmente resultado de diversos fatores, entre eles: ao favorecimento que as espécies de Cu proporcionam a rota de desidrogenação do etanol; à menor presença, em proporção mássica, de espécies de Ni, altamente ativas e responsáveis por quebrar as ligações C-C do acetaldeído resultante das reações de desidrogenação do etanol. Além disso, a produção de acetaldeído foi intrinsecamente relacionada à desativação dos catalisadores produzidos, de modo que o catalisador mais

estável não apresentou formação de acetaldeído a 873 K, diferente dos materiais de Ni-Cu e Cu. As caracterizações pós-reação por espectroscopia Raman e TG evidenciaram que o encapsulamento garantiu maior resistência à formação de coque na superfície catalítica, e que a perda de atividade catalítica nos catalisadores bimetálicos de Ni-Cu não estava relacionada a formação de carbono, e sim a ineficiência das espécies de Cu em promover reações de quebra da ligação C-H do etanol e do acetaldeído no material embutido. Por fim, o estudo de viabilidade econômica revela que o processo de RVOE leva a um preço intermediário de venda do hidrogênio de US\$ 5,05/kg de H₂, e os resultados indicam que a redução no preço do etanol é um fator crucial para tornar o processo economicamente mais atrativo, visando ser uma rota alternativa para produzir hidrogênio a partir de fontes renováveis.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Uma das principais lacunas deixadas nesse trabalho é como as nanopartículas de NiO e CuO de fato estão dispostas na matriz de CeO₂, se somente de forma embutida no suporte, ou também na superfície catalítica. As imagens obtidas por MET apresentam uma resolução 2D do material, apenas confirmando a existência das fases de CuO, NiO e CeO₂, mas não podemos avaliar a forma exata como elas se dispõem, apenas que estão dispersas. Por esse motivo, uma proposta foi submetida (e aceita) à linha de luz CARNAÚBA do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por meio da qual será possível obter um mapeamento em 3D da estrutura por nanoimageamento. Assim, essa validação possui potencial de não apenas validar os resultados derivados dos testes catalíticos, como também avançar na compreensão e aplicação prática de catalisadores embutidos nos processos catalíticos. Essa caracterização será feita no primeiro semestre de 2024.

Além disso, outra proposta futura é realizar caracterizações de MET e DRX das amostras pós-reação, para verificar se o encapsulamento das nanopartículas de NiO possibilitou também uma maior resistência à sinterização da fase ativa. Por fim, a inserção de Cu ainda precisa ser estudada, apesar dos resultados negativos obtidos aqui. A principal sugestão é a utilização de uma menor fração mássica de Cu em comparação ao metal ativo, de modo a restringir a produção de acetaldeído.

APÊNDICE A

Tamanho Médio de Cristalito

O tamanho médio do cristalito de NiO, CuO e CeO₂ foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 3.1), onde V é o fator de forma (0.9), θ é o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda dos Raios X (1.5418 Å) e $\Delta 2\theta$ é a largura do pico à meia altura.

TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO								
10%Ni@CeO ₂					2		d (nm)	d _m (nm)
Planos cristalinos - CeO ₂	(1,1,1)	0,9	0,15	1,17	28,56	14,28	7,03	7,27
	(2,0,0)	0,9	0,15	1,07	33,08	16,54	7,76	
	(2,2,0)	0,9	0,15	1,27	47,51	23,76	6,84	
	(3,1,1)	0,9	0,15	1,21	56,37	28,19	7,46	
Planos cristalinos - NiO	(2,0,0)	0,9	0,15	0,98	43,25	21,62	8,76	8,76

TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO								
10%Ni/CeO ₂					2		d (nm)	d _m (nm)
Planos cristalinos - CeO ₂	(1,1,1)	0,9	0,15	0,80	28,58	14,29	10,22	10,25
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,77	33,12	16,56	10,84	
	(2,2,0)	0,9	0,15	0,88	47,55	23,77	9,86	
	(3,1,1)	0,9	0,15	0,90	56,41	28,21	10,08	
Planos cristalinos - NiO	(1,1,1)	0,9	0,15	0,39	37,29	18,64	21,34	20,39
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,45	43,33	21,66	18,81	
	(2,2,0)	0,9	0,15	0,44	62,94	31,47	21,02	

TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

10%Cu@CeO ₂				2		d (nm)	d _m (nm)
Planos cristalinos - CeO ₂	(1,1,1)	0,9	0,15	1,05	28,57	14,28	7,82
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,89	33,10	16,55	9,32
	(2,2,0)	0,9	0,15	1,16	47,52	23,76	7,51
	(3,1,1)	0,9	0,15	1,19	56,39	28,19	7,56
Planos cristalinos - CuO	(1,1,-1)	0,9	0,15	0,48	35,55	17,78	17,26
	(1,1,1)	0,9	0,15	0,49	38,77	19,38	17,36

TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

10%Cu/CeO ₂				2		d (nm)	d _m (nm)
Planos cristalinos - CeO ₂	(1,1,1)	0,9	0,15	0,82	28,61	14,31	9,96
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,76	33,14	16,57	10,87
	(2,2,0)	0,9	0,15	0,93	47,57	23,79	9,39
	(3,1,1)	0,9	0,15	0,89	56,44	28,22	10,19
Planos cristalinos - CuO	(1,1,-1)	0,9	0,15	0,37	35,58	17,79	22,35
	(1,1,1)	0,9	0,15	0,45	38,82	19,41	18,89

TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

5%Ni-5%Cu@CeO ₂				2		d (nm)	d _m (nm)
Planos cristalinos - CeO ₂	(1,1,1)	0,9	0,15	1,13	28,57	14,29	7,27
	(2,0,0)	0,9	0,15	1,01	33,09	16,54	8,25
	(2,2,0)	0,9	0,15	1,24	47,52	23,76	7,01
	(3,1,1)	0,9	0,15	1,20	56,41	28,20	7,52
Planos cristalinos - NiO	(1,1,1)	0,9	0,15	0,57	37,26	18,63	14,78
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,70	43,30	21,65	12,18
Planos cristalinos - CuO	(1,1,-1)	0,9	0,15	0,53	35,58	17,79	15,80
	(1,1,1)	0,9	0,15	0,62	38,75	19,38	13,49

TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

5%Ni-5%Cu/CeO ₂				2	d (nm)		d _m (nm)
Planos cristalinos - CeO ₂	(1,1,1)	0,9	0,15	0,83	28,58	14,29	9,91
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,76	33,11	16,56	10,90
	(2,2,0)	0,9	0,15	0,92	47,55	23,77	9,39
	(3,1,1)	0,9	0,15	0,96	56,42	28,21	9,40
Planos cristalinos - NiO	(1,1,1)	0,9	0,15	0,57	37,24	18,62	14,69
	(2,0,0)	0,9	0,15	0,73	43,25	21,62	11,75
Planos cristalinos - CuO	(1,1,-1)	0,9	0,15	0,45	35,55	17,77	18,65
	(1,1,1)	0,9	0,15	0,53	38,77	19,39	16,03

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKDIM, O., CAI, W., FIERRO, V., *et al.* "Oxidative steam reforming of ethanol over Ni-Cu/SiO₂, Rh/Al₂O₃ and Ir/CeO₂: Effect of metal and support on reaction mechanism", **Topics in Catalysis**, v. 51, n. 1–4, p. 22–38, 2008. DOI: 10.1007/s11244-008-9122-z. .

ANIL, S., INDRAJA, S., SINGH, R., *et al.* "A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 13, p. 8177–8213, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.183. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.183>.

ARAIZA, D. G., GÓMEZ-CORTÉS, A., DÍAZ, G. "Effect of ceria morphology on the carbon deposition during steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂ catalysts", **Catalysis Today**, v. 349, n. 2010, p. 235–243, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.03.016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.016>.

BAO, T., HU, T., GUO, C., *et al.* "Multi-size distributed Ni catalyst embedded in SiC_xO_y film by inverse microemulsion-precipitation method for ethanol steam reforming", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 15, p. 5810–5822, 2023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.069. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.069>.

BAO, T., ZHOU, H., ZHANG, Y., *et al.* "Effect of CeO₂ on carbon deposition resistance of Ni/CeO₂ catalyst supported on SiC porous ceramic for ethanol steam reforming", **Journal of Rare Earths**, n. xxxx, 2022. DOI: 10.1016/j.jre.2022.09.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.09.006>.

BELLOTTI, D., RIVAROLO, M., MAGISTRI, L., 2022. A comparative techno-economic and sensitivity analysis of Power-to-X processes from different energy sources. **Energy Conversion and Management** 260, 115565. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115565>

BNEF, 2023. Accessed on 17/11/2023. Disponível em: <https://about.bnef.com/blog/2023-hydrogen-levelized-cost-update-green-beats-gray/>

BORNAPOUR, M.; HOOSMAND, R. A.; KHODABAKHSHIAN, A.;

PARASTEGARI, M. **Appl. Energy** 2017, 202, 308–322.

BRACKMANN, R., TONIOLO, F. S., DOS SANTOS FILHO, E., *et al.* "Characterization of CeO₂–Fe₂O₃ Mixed Oxides: Influence of the Dopant on the Structure", **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 15–17, p. 1694–1706, 2018. DOI: 10.1007/s11244-018-1031-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-018-1031-1>.

CAI, W., WANG, F., DANIEL, C., *et al.* "Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A structure sensitivity analysis", **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 137–152, 2012. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.10.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.021>.

CHEN, B., RICKARD, S., BAO, Z., *et al.* "Evidence of redox cycling as a sub-mechanism in hydrogen production during ethanol steam reforming over La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-x} perovskite oxide catalysts", **Applied Surface Science**, v. 617, n. December 2022, p. 156603, 2023. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156603. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156603>.

CHEN, W. H., BISWAS, P. P., ONG, H. C., *et al.* "A critical and systematic review of sustainable hydrogen production from ethanol/bioethanol: Steam reforming, partial oxidation, and autothermal reforming", **Fuel**, v. 333, n. P2, p. 126526, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126526. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126526>.

CIAMBELLI, P., PALMA, V., RUGGIERO, A., *et al.* "Platinum catalysts for the low temperature catalytic steam reforming of ethanol", **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, n. January 2009, p. 19–24, 2009. DOI: 10.3303/CET0917004. .

Clean Energy Latin America (CELA), 2023. Accessed on 17/11/2023. Disponível em: <https://cela.com.br/wp-content/uploads/2023/08/LCOH-en-1.pdf>.

COMPAGNONI, M., MOSTAFAVI, E., TRIPODI, A., *et al.* "Techno-economic Analysis of a Bioethanol to Hydrogen Centralized Plant", **Energy and Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12988–12996, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02434. .

CONTRERAS, J. L., SALMONES, J., COLÍN-LUNA, J. A., *et al.* "Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review)", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.072. .

DA SILVA, A. L. M., DEN BREEJEN, J. P., MATTOS, L. V., *et al.* "Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming - Smaller is better", **Journal of Catalysis**, v. 318, p. 67–74, 2014. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.07.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.07.020>.

DAS, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., GONG, J., *et al.* "Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂", **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 10, p. 2937–3004, 2020. DOI: 10.1039/c9cs00713j. .

DE ROGATIS, L., CARGNELLO, M., GOMBAC, V., *et al.* "Embedded phases: A way to active and stable catalysts", **ChemSusChem**, v. 3, n. 1, p. 24–42, 2010. DOI: 10.1002/cssc.200900151. .

DENG, J., YANG, B., LIU, Y., *et al.* "Sintering- and coking-resistant nickel catalysts embedded in boron nitride supported nickel aluminate spinels for dry reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, v. 642, n. May, p. 118706, 2022. DOI: 10.1016/j.apcata.2022.118706. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118706>.

FIGUEIREDO, J. L., RAMÔA RIBEIRO, F. **Catálise heterogênea**. [S.l: s.n.], 1987.

GAO, C., LYU, F., YIN, Y. "Encapsulated Metal Nanoparticles for Catalysis", **Chemical Reviews**, v. 121, n. 2, p. 834–881, 2021. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00237. .

GREGG, S. J., SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity: Second edition**. [S.l: s.n.]. Disponível em: [https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/S. J. Gregg, Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press \(1982\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/S.J.Gregg,KennethS.W.Sing-Adsorption,surfacearea,andporosity-AcademicPress(1982).pdf) ., 1982

GRELUK, M., SŁOWIK, G., ROTKO, M., *et al.* "Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO₂ catalyst", **Fuel**, v. 183, p. 518–530, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.06.068. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.068>.

HAN, S. J., BANG, Y., YOO, J., *et al.* "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of

nickel content", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 20, p. 8285–8292, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.141. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.141>.

HENRIQUE POLTRONIERI PACHECO. "Investigation of the Mechanism of Ethanol Upgrading on Mgo-Based Catalysts", **Coppe - Urfj**, 2019. .

HERSCHEND, B., BAUDIN, M., HERMANSSON, K. "Oxygen vacancy formation for transient structures on the Ce O₂ (110) surface at 300 and 750 K", **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 23, 2007. DOI: 10.1063/1.2721537. .

HLA, S.S., PARK, D., DUFFY, G.J., EDWARDS, J.H., ROBERTS, D.G., ILYUSHECHKIN, A., MORPETH, L.D., NGUYEN, T., 2009. Kinetics of high-temperature water-gas shift reaction over two iron-based commercial catalysts using simulated coal-derived syngases. **Chemical Engineering Journal** 146, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.023>

HUNG, C. C., CHEN, S. L., LIAO, Y. K., *et al.* "Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on M/Al₂O₃", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, p. 4955–4966, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.060. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.060>.

INDICADOR SEMANAL DO ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL CEPEA/ESALQ. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx> . Acessado em 10/10/2023

KHAMHAENG, P., LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S., *et al.* "Techno-economic analysis of hydrogen production from dehydrogenation and steam reforming of ethanol for carbon dioxide conversion to methanol", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 60, p. 30891–30902, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.048. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.048>.

KOZONOE, C. E., SANTOS, V. M., SCHMAL, M. "Investigating the stability of Ni and Fe nanoparticle distribution and the MWCNT structure in the dry reforming of methane", **Environmental Science and Pollution Research**, p. 111382–111396, 2023. DOI: 10.1007/s11356-023-30205-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30205-4>.

KUGAI, J., SUBRAMANI, V., SONG, C., *et al.* "Effects of nanocrystalline

CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol", **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 2, p. 430–440, 2006. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.01.001. .

LI, P., CHEN, X., LI, Y., *et al.* "A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control", **Catalysis Today**, n. February, p. 90–115, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.05.059. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>.

LIU, Q., ZHOU, H., JIA, Z. "Hydrogen Production by Ethanol Reforming on Supported Ni-Cu Catalysts", **ACS Omega**, v. 7, n. 5, p. 4577–4584, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.1c06579. .

LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., *et al.* "Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman", **Ceramics**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99>.

LOPES, DANIEL G., da SILVA, E.P., PINTO, C.S., NEVES, N.P., CAMARGO, J.C., FERREIRA, P.F.P., FURLAN, A.L., LOPES, DAVI G., 2012. Technical and economic analysis of a power supply system based on ethanol reforming and PEMFC. **Renewable Energy** 45, 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.03.006>

LUIZ, A., MARINHO, A. "DEVELOPMENT OF CATALYTIC PROCESS FOR BIOGAS UPGRADING: STUDY OF STRUCTURE AND OXYGEN MOBILITY ON Ni AND Pt NANOPARTICLES ENCAPSULATED CATALYSTS", 2021. .

MACHADO NETO, P. A. "Why Brazil imports so much corn-based ethanol: The role of Brazilian and American ethanol blending mandates", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, n. February, p. 111706, 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111706. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111706>.

MEDFORD, A. J., VOJVODIC, A., HUMMELSHØJ, J. S., *et al.* "From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis", **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 36–42, 2015. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.12.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033>.

MENEGAZZO, F., PIZZOLITTO, C., ZANARDO, D., *et al.* "Hydrogen

Production by Ethanol Steam Reforming on Ni-Based Catalysts: Effect of the Support and of CaO and Au Doping", **ChemistrySelect**, v. 2, n. 29, p. 9523–9531, 2017. DOI: 10.1002/slct.201702053. .

MINGHUI, L., YANING, Y., DAILIANG, Y., *et al.* "Recent advances on the construction of encapsulated catalyst for catalytic applications", **Nano Research**, v. 16, n. 2, p. 3451–3474, 2023. .

MONDAL, T., PANT, K. K., DALAI, A. K. "Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 6, p. 2529–2544, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.070. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.070>.

MORAES, T. S., COZENDEY DA SILVA, H. N., ZOTES, L. P., *et al.* "A techno-economic evaluation of the hydrogen production for energy generation using an ethanol fuel processor", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 39, p. 21205–21219, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.182. .

NOGUEIRA, G. P., HERNANDES, T. A. D., PETRIELLI, G. P., *et al.* "The effect of pretreatment choice on cellulosic ethanol production from sugarcane straw: An insight into environmental impact profile and GHG emissions mitigation potential in Brazil", **Biomass and Bioenergy**, v. 175, n. June, p. 106895, 2023. DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.106895. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106895>.

NØRSKOV ET AL. **Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis**. [S.l.: s.n.], 2004.

OGO, S., SEKINE, Y. "Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review", **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. June 2019, p. 106238, 2020. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106238. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>.

PIO, G., RUOCCO, C., PALMA, V., *et al.* "Detailed kinetic mechanism for the hydrogen production via the oxidative reforming of ethanol", **Chemical Engineering Science**, v. 237, p. 116591, 2021. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116591. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116591>.

RODRÍGUEZ, C., MORENO, S., MOLINA, R. "A fundamental level

understanding of the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) reaction: A review", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 29, p. 10859–10881, 2023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.147. .

RODRÍGUEZ, C., MORENO, S., MOLINA, R. "Oxygen mobility and its relationship with the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE)", **Applied Surface Science**, v. 485, n. March, p. 293–303, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.183. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.183>.

ROLDÁN, R. "Technical and economic feasibility of adapting an industrial steam reforming unit for production of hydrogen from renewable ethanol", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 4, p. 2035–2046, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.003. .

ROSSETTI, I., TRIPODI, A. "Catalytic Production of Renewable Hydrogen for Use in Fuel Cells: A Review Study", **Topics in Catalysis**, n. 0123456789, 2022. DOI: 10.1007/s11244-022-01563-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01563-z>.

RUOCCO, C., PALMA, V., RICCA, A. "Experimental and kinetic study of oxidative steam reforming of ethanol over fresh and spent bimetallic catalysts", **Chemical Engineering Journal**, v. 377, n. August 2018, p. 119778, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.164. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.164>.

SCOTT, R. W. J., WILSON, O. M., CROOKS, R. M. "Titania-supported Au and Pd composites synthesized from dendrimer-encapsulated metal nanoparticle precursors", **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 26, p. 5682–5688, 2004. DOI: 10.1021/cm049279z. .

SHARMA, Y. C., KUMAR, A., PRASAD, R., *et al.* "Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. April 2016, p. 89–103, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.02.049. .

SHOKO, E., SMITH, M. F., MCKENZIE, R. H. "Charge distribution near bulk oxygen vacancies in cerium oxides", **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 22, p. 223201, 2010. DOI: 10.1088/0953-8984/22/22/223201. .

SKORODUMOVA, N. V., SIMAK, S. I., LUNDQVIST, B. I., *et al.* "Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria", **Physical Review Letters**, v. 89, n. 16,

p. 166601/1-166601/4, 2002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.166601. .

SRISIRIWAT, N., THERDTHIANWONG, S., THERDTHIANWONG, A. "Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2224–2234, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.058. .

TIAN, H., LI, X., ZENG, L., *et al.* "Recent Advances on the Design of Group VIII Base-Metal Catalysts with Encapsulated Structures", **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4959–4977, 2015. DOI: 10.1021/acscatal.5b01221. .

TIPPAWAN, P., ARPORNWICHANOP, A. "Performance and economic assessments of a solid oxide fuel cell system with a two-step ethanol-steam-reforming process using CaO sorbent", **Journal of Power Sources**, v. 306, p. 124–134, 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.110. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.110>.

WADA, K., YANO, K., KONDO, T., *et al.* "Preparation of palladium oxide nanoparticles-encapsulating porous oxide catalysts for oxidation utilizing a silsesquioxane ligand", **Catalysis Today**, v. 117, n. 1–3, p. 242–247, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.024. .

WANG, B., YU, X., CHANG, J., *et al.* "Techno-economic analysis and optimization of a novel hybrid solar-wind-bioethanol hydrogen production system via membrane reactor", **Energy Conversion and Management**, v. 252, n. November 2021, p. 115088, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.115088. .

WANG, F., XU, L., SHI, W., *et al.* "Thermally stable Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ catalyst for high temperature methane dry reforming reaction", **Nano Research**, v. 10, n. 2, p. 364–380, 2017. DOI: 10.1007/s12274-016-1296-2. .

WANG, F., ZHANG, L., DENG, J., *et al.* "Embedded Ni catalysts in Ni-O-Ce solid solution for stable hydrogen production from ethanol steam reforming reaction", **Fuel Processing Technology**, v. 193, n. January, p. 94–101, 2019. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.05.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.004>.

WANG, H. F., GUO, Y. L., LU, G. Z., *et al.* "Maximizing the localized relaxation: the origin of the outstanding oxygen storage capacity of κ -Ce₂Zr₂O₈", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 44, p. 8289–8292, 2009. DOI:

10.1002/anie.200903907. .

WANG, H. F., LI, H. Y., GONG, X. Q., *et al.* "Oxygen vacancy formation in CeO₂ and Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions: Electron localization, electrostatic potential and structural relaxation", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 48, p. 16521–16535, 2012. DOI: 10.1039/c2cp42220d. .

WANG, Y., ZHAO, Y., LV, J., *et al.* "Facile Synthesis of Cu@CeO₂ and Its Catalytic Behavior for the Hydrogenation of Methyl Acetate to Ethanol", **ChemCatChem**, v. 9, n. 12, p. 2085–2090, 2017. DOI: 10.1002/cctc.201700111. .

WANG, Z., WANG, H., LIU, Y. "La_{1-x}CaxFe_{1-x}CoxO₃ - A stable catalyst for oxidative steam reforming of ethanol to produce hydrogen", **RSC Advances**, v. 3, n. 25, p. 10027–10036, 2013. DOI: 10.1039/c3ra23487h. .

WU, H., YANG, B. "Structure sensitivity of ethanol steam reforming over the Rh catalyst: Reaction kinetics and deactivation mechanisms", **Applied Surface Science**, v. 614, n. November 2022, p. 156116, 2023. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.156116. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156116>.

ZANCHET, D., SANTOS, J. B. O., DAMYANOVA, S., *et al.* "Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming", **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3841–3863, 2015. DOI: 10.1021/cs5020755. .

ZHANG, S., WANG, J., LIU, H., *et al.* "One-pot synthesis of Ni-nanoparticle-embedded mesoporous titania/silica catalyst and its application for CO₂-reforming of methane", **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 995–1000, 2008. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.09.033. .

ZHENG, Z., SUN, C., DAI, R., *et al.* "Ethanol Steam Reforming on Ni-Based Catalysts: Effect of Cu and Fe Addition on the Catalytic Activity and Resistance to Deactivation", **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 3091–3100, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03016. .