



DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO, NANOFIBRAS DE CARBONO E CARVÃO ATIVO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Bruno Lobato Augusto

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Victor Luis dos Santos Teixeira  
da Silva  
Fabio Bellot Noronha

Rio de Janeiro  
Março de 2017

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADO EM  
NANOTUBOS DE CARBONO, NANOFIBRAS DE CARBONO E CARVÃO ATIVO  
PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REAÇÃO DE REFORMA A  
VAPOR DO ETANOL

Bruno Lobato Augusto

TESE 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 DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Víctor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Dr. Fabio Bellot Noronha, D.Sc.

---

Prof. Hugo Alvarenga Oliveira, D.Sc.

---

Prof. José Maria Correa Bueno, D.Sc.

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Augusto, Bruno Lobato

Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportado em nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e carvão ativo para produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do etanol/ Bruno Lobato Augusto – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XV, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fabio Bellot Noronha

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 110-120.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Nanofibras de carbono. 3. Reforma a Vapor do Etanol. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Assim como no mestrado, dedico este trabalho novamente aos meus pais **Cristina e José Roberto** pelo total amor, carinho e confiança durante toda a vida.*

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente aos meus pais, José Roberto e Maria Cristina por sempre acreditarem incondicionalmente nas minhas escolhas e por sempre me darem todo apoio pra correr atrás dos meus sonhos. Obrigado também por todo amor doado ao longo da minha vida. Amo vocês

Aos orientadores Victor Teixeira da Silva e Fábio Bellot Noronha pela confiança no meu trabalho, pelos ensinamentos transmitidos, pela amizade e paciência nos momentos em que nem tudo parecia tão fácil.

Ao Dr. Francisco J. Cadete Santos Aires, que me orientou no “*Institut des Recherches sur la Catalyse e l’Environnement de Lyon*” o meu muito obrigado pela agradável acolhida, por tudo que me ensinou e por me ajudar nos primeiros passos em terras desconhecidas.

As alunas de iniciação científica, Ana Luiza e Marina, pela ajuda na realização dos experimentos deste trabalho.

À toda equipe de profissionais, colegas e amigos do Nucleo de Catálise do PEQ/COPPE e do Laboratório de Catálise do INT, com quem tive imenso prazer em trabalhar.

Aos amigos de laboratório que fizeram a jornada de trabalho parecer brincadeira. Principalmente ao “Só Nós”, oras sem Andressa, oras sem Renatinhas, mas todos unidos em amizade, e torcendo e ajudando pelo melhor do outro: Andressa, Eduardo, Renatinha e Priscilla, vocês foram ouro, amizade que certamente levarei para o resto da vida. Camilinha, minha baiana favorita, com sua alegria contagiante, foi ótimo trabalhar com você. Tamara e mi Adrianita, quantas cervejas tomadas e alegrias e frustrações compartilhadas no Português pós expediente. Tatá, pela risada gostosa, amizade sincera e palavras de conforto nos momentos necessários. Aos recentes, porém não menos importantes membros da patota: Amanda e Lucas, ainda bem que tive tempo de conhecê-los. Já sinto saudade da convivência diária com todos, mas felizmente o mundo “conectado” não nos afastou por completo.

Aos amigos que fiz em Lyon, como posso agradecer? A chegada num lugar diferente parecia um desembarque no inferno. Mas vocês fizeram essa jornada parecer um paraíso. Miki, Dani e Carol, quantas cervejas tomadas “sur le quais du Rhone”? Inenarrável a importância de vocês neste período. Tanto outros amigos queridos: Bruna, Rosely, Gabriel, Ileana, Kelly, obrigado por tudo. Não poderia me esquecer do único francês que conseguiu me aturar na França, Etienne, eternamente grato pela paciência no aprender da língua, por toda amizade e cumplicidade no decorrer deste período.

Não só de trabalho vive um doutorando, desta maneira gostaria também de agradecer aos amigos da vida.

Primeiramente aos meus primos, que são meus melhores amigos, em especial Carol e Thais, que me aturam diariamente com meus chilikues, impaciência e stress. Meu irmão Rômulo, e meus incríveis sobrinhos Bernardo e Maria Sofia, que acabou de chegar mas já tá cercada de amor. A todos os meus tios e tias pelo incentivo, carinho e suporte nos momentos difíceis.

E os amigos que a vida nos dá, completamente sem palavras para agradecer. Melzita, minha irmã, você me inspira, te amo. Ira e Greice, conselheiras e escudeiras, me protegem de mim mesmo. Ana Terra, anjo da guarda que Deus “re”colocou no meu caminho para me dar paz. Tantos outros que tenho que agradecer: Charles; Thiely; Livinha, minha pequena; Mari; Elvis; Saulo; Lucas; Suzy; vocês são demais, obrigado por tornarem a vida uma agradável surpresa. Aos meus amigos da EQ105 da UFF, que tem lugar especial no meu coração (Eduardo vai “se sentir” porque está sendo citado duas vezes). Aos que me esqueci de citar, minhas sinceras desculpas, mas felizmente Deus colocou muita gente especial no meu coração, sintam-se agradecidos.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

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

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO, NANOFIBRAS DE CARBONO E CARVÃO ATIVO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Bruno Lobato Augusto

Março/2017

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fabio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

Este trabalho tem como objetivo a comparação de diferentes estruturas de carbono (nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e carvão ativo) para serem utilizadas como suporte em catalisadores de cobalto utilizados para produzir hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do etanol. Na primeira parte do trabalho, foram preparados catalisadores com 1 % de cobalto suportados nas diferentes estruturas de carbono. Observou-se desativação de todos os catalisadores, sendo que esta desativação foi menor no catalisador suportado em nanofibras de carbono. Análises de MET antes e depois da reação revelaram intensa sinterização das partículas metálicas após reação, sendo esta a causa da desativação dos catalisadores. Na segunda parte do trabalho foram preparados catalisadores contendo 10 % de cobalto, observou-se que um maior teor metálico aumentou a atividade dos materiais e além disso levou à formação de carbono durante a reação. Por último, utilizou-se a técnica de tomografia eletrônica para caracterizar os catalisadores suportados em nanotubos de carbono onde foi possível observar que o método utilizado levou a obtenção de catalisadores com partículas posicionadas preferencialmente dentro dos tubos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF COBALT CATALYSTS SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES, CARBON NANOFIBERS AND ACTIVATED CARBON FOR HYDROGEN PRODUCTION BY THE STEAM REFORMING OF ETHANOL

Bruno Lobato Augusto

March/2017

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fabio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

This work aims to compare different carbon structures (carbon nanotubes, carbon nanofibers and active carbon) used as support for cobalt catalysts for the reaction of the steam reforming of ethanol. In the first part of the work, catalysts containing 1% (wt.) of cobalt were prepared. A deactivation of all the catalysts was observed during 28 hours of reaction, and this deactivation was smaller in the catalyst supported on carbon nanofibers. TEM images of the fresh and the spent catalyst revealed intense sintering of the metal particles after the reaction, which is the cause of the deactivation of the catalysts. In the second part of the work, catalysts containing 10% of cobalt were prepared, it was observed that a higher metallic content increased the activity of the catalysts and also led to the formation of carbon during the reaction, which had not occurred in the catalysts with 1%. Finally, electronic tomography technique was used to characterize the catalysts supported on carbon nanotubes. It was possible to observe that the method used to prepare the catalysts led to the obtaining materials with particles positioned preferentially inside the tubes.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>6</b>
2.2 – Produção de Hidrogênio a partir do etanol .....	11
2.2.1 - Formação de carbono durante as reações de reforma do etanol .....	13
2.2.2 Natureza do carbono formado durante a reforma do etanol.....	15
2.3 - Estratégias para evitar o depósito de carbono nos catalisadores .....	18
2.3.1 - Uso de suportes com propriedades redox .....	18
2.3.2 - Adição de água e/ou oxigênio na corrente de alimentação.....	20
2.3.3 – Controle do tamanho de partícula metálica.....	22
2.4 – Nanotubos de Carbono.....	24
2.6 – Utilização de nanotubos de carbono como suporte para catalisadores .....	30
2.6– Tomografia eletrônica.....	35
<b>CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos.....</b>	<b>44</b>
3.1 – Preparo dos Materiais .....	44
3.1.2 – Suportes .....	44
3.1.2 – Funcionalização dos suportes.....	44
3.1.3 – Preparo dos catalisadores .....	45
3.2 – Caracterização dos materiais preparados .....	47
3.2.1 – Adsorção de N <sub>2</sub> .....	47
3.2.2 – Difração de Raios X (DRX).....	48
3.2.3 – Espectroscopia RAMAN.....	48
3.2.4 – Análise Termogravimétrica (ATG).....	48
3.2.5 – Reação a Temperatura Programada (TPSR) .....	49
3.2.6 – Microscopia Eletrônica por Transmissão (MET).....	49
3.2.7 – Tomografia Eletrônica.....	50

3.2.8 Espectroscopia por análises de absorção de raios X .....	50
3.3 – Testes Catalíticos .....	51
<b>CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões .....</b>	<b>54</b>
4.1 – Catalisadores contendo 1 % de cobalto .....	54
4.2 – Catalisadores contendo 10 % de cobalto .....	73
4.3 – Catalisadores IN e OUT.....	92
<b>CAPÍTULO 5 Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>107</b>
<b>CAPÍTULO 6 – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>110</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>122</b>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Princípio de operação de uma célula a combustível constituída de eletrólito cerâmico (FLORIO <i>et al.</i> , 2007). .....	7
Figura 2.2 - Conversão do etanol e distribuição dos produtos na reação de reforma a vapor do etanol em função do tempo de reação para: (a) CeO <sub>2</sub> -LS e (b) CeO <sub>2</sub> -HS. Condições de reação: Massa de catalisador=20mg; H <sub>2</sub> O/Etanol=3,0; Temperatura de reação = 773 K e W/F=0,02g.s/mL. (DA SILVA <i>et al.</i> , 2011 b.) .....	19
Figura 2.3– (a) Nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT – Single-wall carbon nanotubes) e (b) nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT – Multi-wall carbon nanotubes.) .....	25
Figura 2.4 – Defeitos criados na estrutura de um nanotubo após sua funcionalização: (a) abertura da extremidade; (b) rompimento da parede lateral e (c) surgimento de grupos funcionais (MAI, 2011) .....	26
Figura 2.5 – Conversão de etanol para os catalisadores Co/NTC (a), Co/NTC_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (b) e Co/NTC_HNO <sub>3</sub> (c) para a reação de reforma a vapor do etanol a 773 K (MAI, 2011).)	27
Figura 2.6 – Imagens de MET e distribuição de tamanho de partículas do catalisador de Rh/NTC. Partículas internas aos NTCs (a) e partículas externas aos NTCs (b). Adaptado de PAN <i>et al.</i> (2007).)	29
Figura 2.7 – Resultados obtidos por MA <i>et al.</i> (2013), na reação de reforma seca do metano utilizando catalisadores de níquel suportado internamente (I-Ni/CNTs) ou externamente (O-Ni/CNTs) à nanotubos de carbono. ....	30
Figura 2.8 – A esquerda, imagem de MET de nanotubos de carbono com partículas de paládio posicionadas no interior dos canais dos nanotubos. À direita, imagem de MET de catalisadores com partículas de paládio posicionadas externamente aos nanotubos.)	32
Figura 2.9 – Correlação entre TOF e tamanho de partícula obtidos por Da SILVA <i>et al.</i> , (2013)) .....	33
Figura 2.10 – Imagens dos catalisadores Ni-Pt suportados em nanotubos de carbono preparados por ROSADO <i>et al.</i> , (2016) .....	34
Figura 2.11 – Rendimento para H <sub>2</sub> na reação de reforma a vapor do etanol (razão água/etanol igual a 3). Adaptado de SEELAM <i>et al.</i> (2010).....	35
Figura 2.12 – Esquema ilustrativo de uma imagem obtida por microscopia eletrônica por transmissão em 2D de um MWCNT(a) e vista axial do mesmo MWCNT (b) (WANG <i>et al.</i> , 2013).)	36

Figura 2.13 – Etapas para a reconstrução de uma tomografia 3D: (a) projeções; (b) reconstrução tomográfica 2D e 3D (GODOI, 2012).)	37
Figura 2.14 – Reconstrução 3D de nanotubos de TiO <sub>2</sub> obtidos por HUNGRÍA <i>et al.</i> , (2009)	38
Figura 2.15 – Morfologia 3D de um MWCNT mostrando seções transversais hexagonais. (a) visualização em 3D de uma tomografia reconstruída de um MWCNT crescido num catalisador de Ferro; (b) seção transversal hexagonal observada em diferentes posições do MWCNT e (c) representação esquemática de um MWCNT com superfície hexagonal mas com canal cilíndrico (HE <i>et al.</i> , 2012).	39
Figura 2.16 – Etapas da reconstrução em 3D por tomografia eletrônica: (a) imagem em 2D; (B)-(E) diferentes seções transversais paralelas ao eixo dos nanotubos; e (G) seção transversal perpendicular ao eixo do nanotubo (ERSEN <i>et al.</i> , 2007).	40
Figura 2.17 – Modelo da reconstrução em 3D do catalisador de Pd/MWCNT (ERSEN <i>et al.</i> , 2007).	42
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental e nomenclatura adotada para os materiais preparados que serão apresentados nos resultados.)	47
Figura 3.2 – Unidade experimental que foi utilizada nos testes catalíticos.	51
Figura 4.1 – Imagens de MET obtidas para os suportes utilizados: (A) nanotubos de carbono, (B) nanofibras de carbono e (C) carbono amorfo	54
Figura 4.2 – Difratogramas dos catalisadores: (A) 1%Co/C, (B) 1%Co/CNT e (C) 1%Co/CNF.	55
Figura 4.3 – Espectro Raman das amostras preparadas.	56
Figura 4.4 – Imagens de MET obtidas para os catalisadores: (A) 1%Co/C, (B) 1%Co/CNF e (C) 1 % Co/CNT.	59
Figura 4.5. Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K sobre o catalisador 1% Co/C.	60
Figura 4.6. Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K sobre o catalisador 1% Co/CNT.	61
Figura 4.7. Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K sobre o catalisador 1% Co/CNF.	61
Figura 4.8. Análise termogravimétrica dos resíduos de reação.	62
Figura 4.9. Variação da perda de massa dos catalisadores usados comparada com seu respectivo branco.	63

Figura 4.10. Resultados do TPSR com água da temperatura ambiente até a temperatura de 773 K dos catalisadores preparados.....	64
Figura 4.11. Espectros de XANES na borda K do cobalto da amostra 1% Co/CNT após diferentes tratamentos.....	66
Figura 4.12. Combinação linear dos espectros de XANES na borda K do cobalto para a amostra 1% Co/CNT após diferentes tratamentos.....	67
Figura 4.13. Espectro EXAFS da amostra 1% Co/CNT após reação e resfriamento a temperatura ambiente).....	69
Figura 4.14. Imagens de MET após reação de reforma a vapor do etanol nas amostras: (A) 1% Co/CNT, (B) 1% Co/CNF e (C) 1% Co/C. ....	70
Figura 4.15 - Difratogramas dos catalisadores contendo 10 % de cobalto.....	72
Figura 4.16 Espectros de Raman dos catalisadores contendo 10 % de cobalto. ....	73
Figura 4.17 – Imagens de MET obtidas para a amostra 10% Co/C .....	75
Figura 4.18 – Imagens de MET obtidas para a amostra 10% Co/CNF .....	75
Figura 4.19 – Imagens de MET obtidas para a amostra 10% Co/CNT .....	76
Figura 4.20 - Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K para o catalisador 10 %Co/C.....	77
Figura 4.21 - Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K para o catalisador 10 %Co/CNF.....	77
Figura 4.22 - Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K para o catalisador 10 %Co/CNT. ....	78
Figura 4.23 - Perda de massa do resíduo de reação comparado com seu respectivo branco durante a análise de TPO para a amostra 10%Co/CNT.....	80
Figura 4.24 - Perda de massa do resíduo de reação comparado com seu respectivo branco durante a análise de TPO para a amostra 10%Co/CNF.....	80
Figura 4.25 - Perda de massa do resíduo de reação comparado com seu respectivo branco durante a análise de TPO para a amostra 10%Co/C .....	81
Figura 4.26 - Perfis de TPO dos resíduos de reação comparados com seu respectivo branco.. .....	82
Figura 4.27 - Espectros de XANES na borda K do cobalto para as amostras 10 % Co/CNT, 10 % Co/CNF e 10% Co/C.....	84

Figura 4.28. Combinação linear dos espectros de XANES para as amostras 10 % Co/CNT, 10 % Co/CNF e 10% Co/C.....	86
Figura 4.29 - Imagens de microscopia eletrônica por transmissão dos catalisadores após 28 horas de reação: (A) 10%Co/CNT, (B)10%Co/CNF e (C) 10%Co/C. ....	88
Figura 4.30 – Espectros Raman das amostras 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT-OUT ...	93
Figura 4.31 – Imagens de MET do catalisador 10%Co/CNT-OUT .....	94
Figura 4.32 – Imagens de MET do catalisador 10%Co/CNT-IN .....	94
Figura 4.33 – Imagens de MET da superfície do catalisador 10%Co/CNT-IN. A área delimitada pelo quadrado amarelo, corresponde a área escolhida para a análise tomográfica.....	97
Figura 4.34 – Reconstrução 3D da área selecionada onde se observam as partículas localizadas na superfície externa dos tubos .....	98
Figura 4.35 – Reconstrução 3D onde os tubos foram esmaecidos para se observar as partículas localizadas na superfície interna dos tubos. ....	99
Figura 4.36 – Teste catalítico da amostra 10%Co/CNT-OUT. ....	101
Figura 4.37 – Teste catalítico da amostra 10%Co/CNT-IN. ....	101
Figura 4.38 – Gráfico com as perdas de massa observadas durante análise de ATG para as amostras 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT-OUT. ....	102
Figura 4.39 – Gráfico com as perdas de massa observadas durante análise de ATG para as amostras 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT-OUT. ....	104

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipos de células a combustível, temperatura de operação e aplicações (WENDT <i>et al.</i> , 2000). .....	9
Tabela 2.2 - Tipos de célula a combustível, vantagens e desvantagens (WENDT <i>et al.</i> , 2000). .....	10
Tabela 2.3 - Reações envolvidas nos processos de reforma do etanol. ....	12
Tabela 4.1. Razões ID/IG obtidos através das análises de RAMAN nos catalisadores preparados.....	57
Tabela 4.2 - Quantidade de carbono oxidado pela água calculado através da análise de TPSR.....	65
Tabela 4.3 – Ajustes de EXAFS para a amostra 1%Co/CNT após reação e resfriamento a temperatura ambiente. ....	69
Tabela 4.4 Razões ID/IG obtidos através das análises de RAMAN nos catalisadores com 10 % de cobalto. ....	74
Tabela 4.5 – Diâmetro de partícula de cobalto obtido nos catalisadores antes e depois da reação.....	89

# CAPÍTULO 1

## – Introdução –

A crescente demanda energética mundial tem despertado enorme interesse da comunidade científica no desenvolvimento de tecnologias capazes de produzir energia através de combustíveis renováveis. O hidrogênio tem se mostrado uma alternativa interessante, visto que sua combustão libera apenas água como subproduto. Portanto, desde que o hidrogênio seja produzido a partir de uma fonte renovável, como o etanol, consegue-se produzir energia de forma sustentável.

A maior parte do hidrogênio produzido atualmente é proveniente da reforma do gás natural, sendo que a utilização desta tecnologia gera problemas relacionados à emissão de poluentes (AHMED e KRUMPELT, 2001). Neste contexto, a utilização de combustíveis renováveis (como o etanol produzido a partir da biomassa) mostra-se uma alternativa promissora para se produzir  $H_2$ . Isto permitiria diminuir a dependência global dos combustíveis fósseis e contribuir para a redução do efeito estufa, já que o  $CO_2$  emitido é absorvido pelas plantas durante o seu crescimento, fechando o ciclo de carbono.

O uso do etanol produzido a partir da biomassa (bio-etanol), como combustível para geração de hidrogênio, se destaca pelo fato do etanol ser um combustível renovável. Especialmente no caso do Brasil, o uso de etanol é muito importante, já que o país é um dos maiores produtores mundiais de etanol e possui domínio sobre a tecnologia de produção. Além disso, já existe toda uma infra-estrutura bem estabelecida para a sua distribuição (BENITO *et al.*, 2005). Sendo assim, torna-se interessante a

pesquisa de catalisadores para serem utilizados na reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio.

Os processos que utilizam etanol para geração de  $H_2$  baseiam-se, principalmente, em três tecnologias: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma oxidativa do etanol. Devido ao alto rendimento de hidrogênio obtido durante a reforma a vapor do etanol, esse tipo de reação foi a mais investigada nos últimos anos (MATTOS *et al.*, 2012). De forma geral, os grandes desafios dessa tecnologia são a formação de subprodutos e a desativação catalítica devido à deposição de carbono. Assim sendo, o desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis, resistentes à formação de carbono, torna-se um grande desafio para viabilizar a comercialização desta tecnologia.

Metais nobres como ródio, rutênio, platina e irídio são ativos na reação da reforma a vapor do etanol e apresentam alta seletividade ao hidrogênio (KARIM *et al.*, 2010; LIGURAS *et al.*, 2003). No entanto, a produção em larga escala de catalisadores baseados em metais nobres se torna inviável devido ao seu elevado custo de produção. Os catalisadores baseados nos metais níquel e cobalto possuem um custo de produção bem inferior, quando comparado ao dos metais nobres. Por isso, esses catalisadores têm sido alvo de inúmeras pesquisas de modo a se obter um desempenho similar ao observado nos catalisadores que utilizam metais nobres (SUN *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2010). No entanto, apesar dos catalisadores a base de níquel e cobalto exibirem elevada atividade na reação da reforma a vapor do etanol, o problema da estabilidade destes materiais continua sendo um grande obstáculo.

Desta maneira, algumas estratégias têm sido adotadas a fim de minimizar a formação de carbono nos catalisadores durante a reação de reforma a vapor do etanol,

como: (i) a utilização de suportes com propriedades redox; (ii) modificação das condições reacionais e (iii) controle do tamanho da partícula metálica.

Recentemente, muitos trabalhos na literatura relatam a utilização de óxido de cério e óxidos mistos contendo cério como suportes para a reforma a vapor do etanol (LIMA *et al.*, 2009; CAI *et al.*, 2008; FIERRO *et al.*, 2002). Suportes com propriedades redox, como o CeO<sub>2</sub>, podem melhorar a estabilidade dos catalisadores devido a sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e à mobilidade do oxigênio.

Além do tipo do suporte utilizado, alguns estudos mostram que variações nas condições reacionais, como o aumento da razão molar água/etanol, a adição de oxigênio à corrente de alimentação e o aumento da temperatura de reação podem contribuir significativamente para melhoria da estabilidade do catalisador (MATTOS *et al.*, 2012).

Outra estratégia que tem sido adotada para evitar a deposição de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol é o controle do tamanho de partícula metálica. De acordo com a literatura, existe um número mínimo de átomos na superfície da partícula metálica abaixo do qual não ocorre a formação de carbono (MATTOS *et al.*, 2012). O controle do tamanho de partícula do metal pode, portanto, dificultar o mecanismo que leva à formação de carbono. Por isso, a preparação de catalisadores com diâmetros de partícula metálica muito pequenos pode contribuir para aumentar a estabilidade do catalisador (MATTOS *et al.*, 2012). Uma maneira de se obter um melhor controle do tamanho de partícula é através do uso de nanotubos de carbono como suporte.

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas com dimensões nanométricas obtidos através do enrolamento de folhas de grafeno, onde os átomos de carbono apresentam hibridização sp<sup>2</sup>. Contudo, a existência de defeitos é praticamente inevitável, e é caracterizada ou pela presença de outros elementos ou por átomos de

carbono com hibridização  $sp^3$ . Esses cilindros grafiticos podem se apresentar sob duas formas: como paredes simples (SWCNT – Single-wall carbon nanotubes) ou como cilindros concêntricos formando nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT – Multi-wall carbon nanotubes) (BELIN, 2005).

Nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) têm sido mais pesquisados em virtude de sua elevada área específica e sua mesoporosidade que minimizam, consideravelmente, as limitações impostas pela transferência de massa como é observado, por exemplo, no carbono ativado. Além do controle do tamanho de partícula, pela limitação do diâmetro do nanotubo, pode ocorrer também a modificação das propriedades eletrônicas das partículas inseridas no interior dos nanotubos, o que pode provocar mudanças nas propriedades de adsorção e catalíticas.

De forma geral, os trabalhos usando nanotubos de carbono como suporte mostram que para se atingir uma boa dispersão das partículas metálicas, é necessária a ativação ou a funcionalização da superfície do suporte de modo a criar pontos de ancoragem (MELECHKO *et al.*, 2005). Essa funcionalização é feita a partir de um tratamento químico oxidativo. Esses tratamentos podem levar à abertura das extremidades dos tubos, o que permite o acesso de moléculas reagentes ao seu interior, mas também pode conduzir ao rompimento lateral das paredes.

Estudos mais recentes (GUAN *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2013) indicam que a localização da partícula metálica nos nanotubos de carbono pode influenciar no seu desempenho catalítico. Catalisadores suportados em nanotubos de carbono com partículas metálicas posicionadas no interior dos canais dos nanotubos, obtiveram um melhor desempenho quando comparados aos nanotubos com partículas metálicas posicionadas fora dos nanotubos. No entanto, para saber o exato posicionamento das partículas metálicas seria necessário o uso da técnica de tomografia eletrônica.

A tomografia, consiste na representação gráfica de um conjunto de imagens de seções transversais de um objeto (imagens 2D) como uma imagem em 3D, que permitiria determinar o posicionamento das partículas metálicas nos nanotubos de carbono. Esta técnica de caracterização, não é muito usada na catálise. Sendo que, no Brasil, ainda não existem grupos que a utilizem.

A utilização de catalisadores suportados em nanotubos de carbono foi muito pouco estudada para a reação de reforma a vapor do etanol. Poucos estudos foram encontrados na literatura, como o de SEELAM *et al.* (2010), que compara o uso de diferentes metais suportados em nanotubos de carbono. E o de MAI (2011), que compara o efeito do tratamento oxidativo em nanotubos de carbono comerciais.

Desta maneira, o uso de nanotubos de carbono como suporte para catalisadores de cobalto na reação de reforma a vapor do etanol, pode ser eficaz no controle do tamanho da partícula metálica, o que minimizaria a formação de espécies carbonáceas e poderia contribuir para melhorar a estabilidade do catalisador.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é a produção de catalisadores de cobalto suportado em nanotubos de carbono para serem avaliados na reação de reforma a vapor do etanol. Para fins de comparação, serão utilizadas outras estruturas de carbono, como as nanofibras de carbono e o carvão ativado. Além disso, será avaliado o método de preparo dos catalisadores suportados em nanotubos a fim de verificar qual método proporcionará um catalisador com mais partículas depositadas no interior dos tubos.

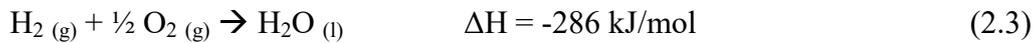
# CAPÍTULO 2

## – Revisão Bibliográfica –

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam continuamente energia química diretamente em eletricidade. Para realizar essa conversão de energia, se faz necessário a utilização de um combustível (hidrogênio, hidrocarbonetos ou alcoóis) e um comburente (oxigênio), fornecidos de forma contínua. Esse fato as diferencia das baterias comuns, onde os reagentes são armazenados em seu próprio interior (SUN e STIMMING, 2007; FLORIO *et al.*, 2007; AMADO *et al.*, 2007).

O hidrogênio utilizado pode ser produzido a partir de vários combustíveis (gasolina, metano, metanol, etanol, biomassa), utilizando-se diferentes tecnologias, como a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma oxidativa. O oxigênio pode ser obtido do próprio ar ou até mesmo da eletrólise da água.

As células a combustível são constituídas, basicamente, por dois eletrodos (anodo e catodo) e um eletrólito. O anodo é o eletrodo no qual ocorre a reação de oxidação (eq. 2.1); constitui a interface entre o combustível e o eletrólito e conduz os elétrons para o circuito externo. O catodo, eletrodo onde ocorre a reação de redução (eq. 2.2), tem a função de fornecer a interface entre o oxigênio e o eletrólito e conduzir os elétrons do circuito externo até a reação. A reação global da célula libera água e calor (eq. 2.1.3).



O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor ou um sólido e tem a finalidade de permitir a passagem das espécies iônicas geradas através das reações, fechando o circuito (FLORIO *et al.*, 2007; WENDT *et al.*, 2000).

O princípio de funcionamento de uma célula a combustível, com eletrólito constituído de material cerâmico e alimentada com hidrogênio/oxigênio está ilustrado na Figura 2.1. Os íons  $\text{O}^{2-}$ , produzidos na reação de redução do oxigênio alimentado no catodo, são conduzidos pelo eletrólito até o anodo, onde reagem com o combustível produzindo água e elétrons, que por sua vez são conduzidos até um circuito elétrico externo (SUN e STIMMING, 2007; FLORIO *et al.*, 2007).

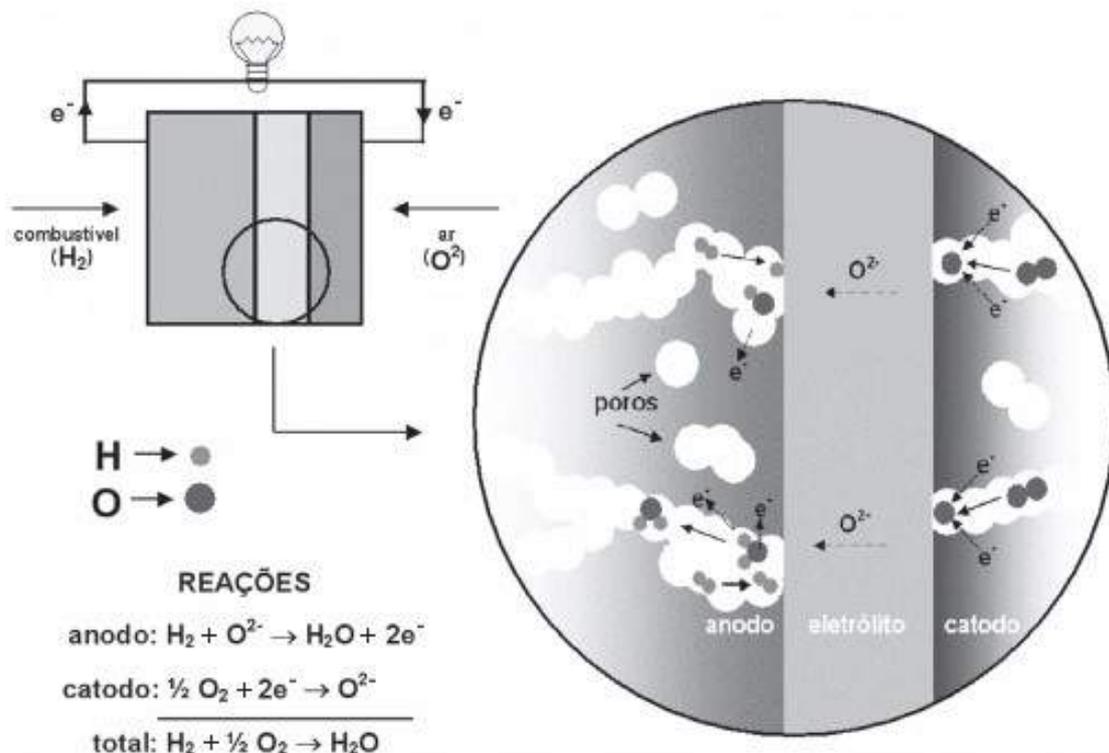


Figura 2.1 - Princípio de operação de uma célula a combustível constituída de eletrólito cerâmico (FLORIO *et al.*, 2007).

A geração de energia a partir das células a combustíveis apresenta uma série de vantagens. A utilização de células a combustível alimentadas por hidrogênio ou por outros combustíveis produzidos por fontes renováveis não contribui para a emissão de gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa, como no caso da queima de combustíveis fósseis em veículos, por exemplo (AMADO *et al.*, 2000).

Outro ponto positivo é a simplicidade de seu funcionamento. A energia química das reações é transformada diretamente em corrente elétrica. Não há outros tipos de transformações, fato que proporciona um maior rendimento em comparação com as tecnologias convencionais, que são limitadas pelo ciclo de Carnot. Além disso, as células a combustível dispensam os longos sistemas de transmissão, pois gera energia elétrica junto à carga, o que contribui para reduzir as perdas elétricas (WENDT *et al.*, 2000).

Estas características permitem a sua utilização em uma grande variedade de aplicações, tanto em unidades estacionárias (hospitais, residências e qualquer outro tipo de instalação) como em unidades móveis (veículos) (WENDT *et al.*, 2000).

Existem vários tipos de células a combustível e estas são geralmente classificadas pelo tipo de eletrólito bem como pela temperatura de operação. Nas Tabelas 2.1 e 2.2, estão relacionados os diferentes tipos de células a combustível assim como suas principais vantagens e desvantagens (WENDT *et al.*, 2000).

Tabela 2.1 - Tipos de células a combustível, temperatura de operação e aplicações (WENDT *et al.*, 2000).

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Temperatura de Operação (K)	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	333-363	-Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	353-363	-Automóveis -Espaçonaves -Mobilidade -Unidades estacionárias
Ácido Fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	433-473	-Unidades estacionárias -Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	923-973	-Unidades estacionárias -Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	1073-1273	-Unidades estacionárias -Cogeração eletricidade/calor

Tabela 2.2 - Tipos de célula a combustível, vantagens e desvantagens (WENDT *et al.*, 2000).

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Alcalina (AFC)	-Alta eficiência	-Sensível a CO <sub>2</sub> -Gases ultra puros
Membrana (PEMFC)	-Alta densidade de potência -Operação flexível	-Alto custo da membrana -Sensível a CO
Ácido Fosfórico (PAFC)	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle de porosidade do eletrodo -Sensível a CO -Eficiência limitada pela corrosão
Carbonatos Fundidos (MCFC)	-Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> -Eletrodos à base de Ni	- Problema na estabilidade dos materiais causada pelas altas temperaturas de operação -Necessidade de reciclagem de CO <sub>2</sub> -Interface trifásica de difícil controle
Cerâmicas (SOFC)	-Alta eficiência (cinética favorável) -Reforma de combustível na própria célula	-Problema na estabilidade dos materiais causada pelas altas temperaturas de operação -Expansão térmica -Degradação dos anodos devido a formação de carbono quando utilizados como combustíveis hidrocarbonetos ou álcoois; necessidade de pré-reforma

## 2.2 – Produção de Hidrogênio a partir do etanol

A utilização do etanol obtido a partir da fermentação da biomassa (bio-etanol) como combustível para células a combustível vem sendo considerada como uma alternativa bastante promissora e vem sendo estudado em diversos grupos de pesquisa. Este processo é capaz de resolver duas importantes questões: a redução da dependência do país de combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) e a diminuição do efeito estufa, pois o CO<sub>2</sub> gerado na reforma do etanol é consumido durante o crescimento da cana-de-açúcar (BENITO *et al.*, 2005). Além do baixo impacto ambiental, o etanol também apresenta vantagens do ponto de vista de manipulação, estocagem e, particularmente no Brasil, apresenta facilidade de distribuição ao consumidor final, tendo em vista a ampla rede já instalada de pontos de distribuição desse combustível (HOTZA e COSTA, 2008).

A produção de hidrogênio a partir do etanol pode ocorrer através de várias rotas, como a reforma a vapor do etanol (equação 2.4), a oxidação parcial do etanol (equação 2.5) e a reforma oxidativa do etanol (equação 2.6) (HOLLADAY *et al.*, 2009).



Uma das vantagens da reação de reforma a vapor do etanol é que ela possibilita altos rendimentos para a produção de H<sub>2</sub> (ARTEAGA-PEREZ *et al.*, 2009).

No caso da oxidação parcial, por se tratar de uma reação exotérmica, são necessárias menores temperaturas de operação. Além disso, a adição de oxigênio na

carga ajuda a prevenir a formação de carbono nos catalisadores (LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2008), conforme será discutido mais adiante.

A reforma oxidativa do etanol é uma combinação entre a reforma a vapor e a oxidação parcial, que permite fornecer o calor necessário da reação de reforma a vapor (endotérmica) a partir da reação de oxidação parcial (exotérmica).

As diversas rotas para produção de H<sub>2</sub> a partir do etanol possuem um grande problema, pois envolvem um complexo sistema de múltiplas reações, o que pode levar a formação de carbono e outros subprodutos, diminuindo a seletividade para hidrogênio e contribuindo para a degradação do desempenho dos catalisadores utilizados no processo. (DE LIMA *et al.*, 2008).

Na Tabela 2.3, estão listadas as possíveis reações que podem ocorrer durante as reações de conversão do etanol.

Tabela 2.3 - Reações envolvidas nos processos de reforma do etanol.

Reações	Equação
Decomposição do etanol	$C_2H_5OH_{(v)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} + CH_{4(g)}$ (2.7)
Desidrogenação do etanol	$C_2H_5OH_{(v)} \rightarrow C_2H_4O_{(v)} + H_{2(g)}$ (2.8)
Desidratação do etanol	$C_2H_5OH_{(v)} \rightarrow C_2H_4_{(g)} + H_2O_{(v)}$ (2.9)
Hidrogenólise do Etanol	$C_2H_5OH_{(v)} + 2H_{2(g)} \rightarrow 2CH_{4(g)} + H_2O_{(v)}$ (2.10)
Decomposição do Eteno	$C_2H_{4(g)} \rightarrow 2C_{(s)} + 2H_{2(g)}$ (2.11)
Decomposição do acetaldeído	$C_2H_4O_{(v)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)}$ (2.12)
Reforma a vapor do acetaldeído	$C_2H_4O_{(v)} + H_2O_{(v)} \rightarrow 2CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ (2.13)
Reforma a vapor do metano	$CH_{4(g)} + H_2O_{(v)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ (2.14)
Reforma seca do metano	$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$ (2.15)
Decomposição do metano	$CH_{4(g)} \rightarrow 2H_{2(g)} + C_{(s)}$ (2.16)
Reação de Boudouard	$2CO_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + C_{(s)}$ (2.17)
Reação de deslocamento de água	$CO_{(g)} + H_2O_{(v)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)}$ (2.18)

A viabilidade econômica do uso do etanol como combustível para produção de hidrogênio depende do desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta atividade para a conversão do etanol, alta seletividade para a produção de hidrogênio e alta estabilidade nas condições de reação utilizadas.

## 2.2.1 - Formação de carbono durante as reações de reforma do etanol

As reações de conversão do etanol (eq. 2.4 - 2.6) muitas vezes ocorrem em paralelo com reações que podem levar à desativação do catalisador. As principais reações que podem contribuir para a formação de coque durante as reações com etanol são: (i) desidratação do etanol à eteno (eq. 2.8), seguido da sua polimerização e formação de coque (eq. 2.19); (ii) reação de Boudouard (eq. 2.17); (iii) reação reversa de gaseificação do carbono (eq. 2.20); e (iv) decomposição do metano, formado pela reações decomposição do etanol e do acetaldeído (eq. 2.7 e 2.12);

Polimerização do eteno formando coque



Reação reversa da gaseificação do carbono



A ocorrência ou não de cada reação depende das condições de reação (como temperatura e composição da carga), assim como do catalisador utilizado. Em baixas temperaturas de reação, a formação de carbono acontece através das reações (2.17) e (2.20); enquanto que em temperaturas mais altas o carbono é formado preferencialmente através das reações (2.11) e (2.16) (LIU *et al.*, 2008; TRIMM, 1999).

Alguns estudos termodinâmicos indicam que a região onde há formação de carbono depende de alguns aspectos, como: temperatura de reação e razão molar

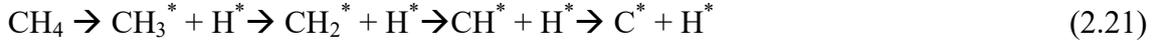
água/etanol (GARCIA e LABORDE, 1991; VASUDEVA *et al.*, 1996). A quantidade de carbono formado nas reações de reforma a vapor do etanol diminui à medida que há um aumento na temperatura de reação e na razão molar água/etanol. Para razões molares de água/etanol menores que 1, há formação de carbono independente da temperatura de reação utilizada. Porém, não é detectada a formação de carbono para razões molares água/etanol igual a 3 em temperaturas de reação acima de 550 K, dependendo do catalisador utilizado. Para a reação de oxidação parcial do etanol, há uma maior formação de H<sub>2</sub> para razões molares O<sub>2</sub>/etanol abaixo de 0,5. Entretanto, nestas condições há uma significativa formação de carbono, independente da temperatura de reação (RABENSTEIN e HACKER, 2008).

Além disso, também foi comprovada a influência da temperatura de reação na quantidade de carbono formado. Foi observada uma significativa formação de carbono durante a reforma a vapor a 773 K (razão H<sub>2</sub>O/etanol igual a 3,0) sobre catalisadores de Pt/CeZrO<sub>2</sub>. Porém, quando esta reação foi realizada a 1073 K não foi detectada a formação de carbono (DE LIMA *et al.*, 2009a).

Além do carbono formado através das reações de polimerização do etileno, o coque pode ser gerado a partir das espécies CH<sub>x</sub>, que são formadas através das seguintes reações: (i) decomposição de hidrocarbonetos (por exemplo, metano e eteno); (ii) a decomposição das espécies desidrogenadas (por exemplo, etóxi e acetaldeído) e das espécies acetato (DE LIMA *et al.*, 2009a).

A reforma a vapor de hidrocarbonetos se dá através da adsorção dissociativa dos hidrocarbonetos na superfície do catalisador e envolve a quebra das ligações C-H, que por sua vez produzem as espécies CH<sub>x</sub>. Essas espécies finalmente se adsorvem irreversivelmente gerando carbono (Eqs. 2.21 e 2.22) (TRIMM, 1999; ROSTRUP-NIELSEN, 1993, 2002). Hidrocarbonetos pesados adsorvem dissociativamente muito

mais rápido do que o metano e, conseqüentemente, a formação de carbono é mais pronunciada (TAKEHIRA *et al.*, 2004; SAVVA *et al.*, 2010).



De acordo com o mecanismo proposto para a reforma a vapor do etanol, o etanol se adsorve dissociativamente na superfície do suporte na forma de espécies etóxi. As espécies etóxi podem sofrer desidrogenações sucessivas, formando o acetaldeído e espécies acetil. A oxidação destas espécies acetil leva a formação das espécies acetato (ZANCHET *et al.*, 2015, DE LIMA *et al.*, 2009b).

A decomposição das espécies desidrogenadas (por exemplo, etóxi, acetaldeído, acetil) e das espécies acetato produzem  $\text{H}_2$ , CO e espécies  $\text{CH}_x$ , que por sua vez, pode resultar na formação de carbono dependendo da taxa de recombinação do hidrogênio. Portanto, quando a taxa de formação das espécies  $\text{CH}_x$  é maior do que a taxa de dessorção das espécies  $\text{CH}_x$ , como por exemplo  $\text{CH}_4$ , o catalisador deve desativar. Isso acontece porque as espécies  $\text{CH}_x$  formadas podem ainda sofrer desidrogenação e formar H e C (DE LIMA *et al.*, 2009b).

## 2.2.2 Natureza do carbono formado durante a reforma do etanol

De maneira geral, três tipos de depósitos de carbono foram reportados na literatura: carbono grafitico, carbono filamentar e carbono amorfo, que pode recobrir tanto a superfície metálica quanto o suporte. A natureza dos depósitos de carbono formado depende tanto da temperatura de reação utilizada quanto da natureza do metal utilizado no catalisador (GALETTI *et al.*, 2008a; WANG *et al.*, 2008).

Para os catalisadores a base de metais não-nobres (como Ni e Co), o carbono formado pode encapsular as partículas metálicas, levando à desativação do catalisador pelo bloqueio da fase ativa. Este carbono pode, também, se difundir através da partícula metálica, provocando a nucleação e o crescimento de filamentos de carbono. Nesse caso, a superfície metálica fica livre para a reação, fazendo com que o material permaneça ativo, apesar da formação de carbono.

O mecanismo de formação de carbono e do crescimento dos filamentos de carbono encontra-se bem descrito na literatura para a reação de reforma a vapor e decomposição do metano sobre catalisadores de Ni suportados (ROSTRUP-NIELSEN, 1993; ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002). Há uma dissociação do metano na superfície do níquel, produzindo uma espécie de carbono altamente reativa (ROSTRUP-NIELSEN, 1993). Este carbono formado pode: (i) reagir com a água; (ii) encapsular as partículas de níquel; ou (iii) se difundir através do cristalito de Ni e nuclear o crescimento de filamentos de carbono. Porém, poucos estudos na literatura são dedicados ao mecanismo de desativação na reforma a vapor do etanol.

De acordo com o mecanismo proposto para a reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Co, o carbono formado tem as seguintes opções: (i) reagir com  $O_2$  (ou  $H_2O$ ) produzindo espécies  $CO_x$ ; (ii) encapsular as partículas de Co; ou (iii) se difundir através do cristalito de Co e nuclear o crescimento dos filamentos de carbono (DE LIMA *et al.*, 2009b).

O tipo de carbono formado sobre catalisadores de Ni e Co depende de algumas condições de reação, como: temperatura de reação, razão molar  $H_2O$ /etanol e razão molar  $O_2$ /Etanol. A extensão e a natureza do carbono formado dependem do tipo de suporte utilizado e da temperatura de reação.

WANG *et al.* (2008) investigaram a deposição de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisador Co/CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas de reação. Os autores verificaram que entre 623 e 723 K, onde foi observada uma intensa desativação do catalisador, as partículas de Co foram completamente encapsuladas por coque. Quando a reação foi realizada entre 773 e 823 K, foi detectada a formação de filamentos de carbono, mas o catalisador se manteve estável durante 8 h de reação. Acima de 873 K, os depósitos de carbono não foram observados por análises de MET.

GALETTI *et al.* (2008) também estudaram o efeito da temperatura de reação no desempenho de catalisadores CuCoZnAl durante a reação de reforma a vapor do etanol. O catalisador CuCoZnAl desativou rapidamente durante as reações a 673 e 773 K, enquanto que o catalisador se manteve estável durante a reação a 873 K. Análises de MEV confirmaram a presença de filamentos de carbono após a reação a 773 K, não sendo detectado carbono após a reação a 873 K. Foi proposto que o carbono foi removido da superfície do catalisador pela reação reversa de Boudouard, o que aumentou a estabilidade do catalisador em temperaturas mais altas.

O aumento da razão molar H<sub>2</sub>O/etanol também contribui para melhorar a estabilidade na reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisador de CoCeZr, porém houve uma maior formação de filamentos de carbono (VIRGINIE *et al.*, 2008). Esses resultados indicam que o carbono filamentar não é responsável pela desativação do catalisador. No entanto, a formação de carbono filamentar em excesso, pode acarretar no entupimento do reator.

## 2.3 - Estratégias para evitar o depósito de carbono nos catalisadores

Diferentes abordagens têm sido propostas para desenvolver catalisadores resistentes à deposição de carbono. (MATTOS *et al.*, 2012). As principais são: (i) uso de suportes com propriedades redox; (ii) adição de água e/ou oxigênio na corrente de alimentação e (iii) controle do tamanho de partícula metálica.

### 2.3.1 - Uso de suportes com propriedades redox

A natureza do suporte utilizado pode influenciar significativamente na estabilidade dos catalisadores durante a reforma a vapor do etanol, uma vez que a maioria dos óxidos usados como suporte, independentemente do metal, exibe atividade para esta reação. O suporte pode desempenhar um importante papel durante a reforma do etanol pois pode auxiliar na remoção do carbono formado ou, até mesmo, suprimir sua formação.

Muitos trabalhos na literatura relatam a utilização de cério e óxidos mistos contendo cério como suportes para a reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol (FIERRO *et al.*, 2002; CAI *et al.*, 2008; DE LIMA *et al.*, 2008, 2009b; SONG e OZKAN, 2009; WANG *et al.*, 2008). Suportes com propriedades redox, como o CeO<sub>2</sub>, podem melhorar a estabilidade dos catalisadores devido a sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e à alta mobilidade do oxigênio. A alta mobilidade do oxigênio nos suportes de óxido de cério está relacionada à capacidade da céria de alterar reversivelmente seu estado de oxidação entre Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, armazenando/liberando oxigênio (KASPAR *et al.*, 1999). Este oxigênio pode reagir com as espécies de carbono,

assim que ele é formado, mantendo a superfície metálica livre de depósitos de carbono, inibindo assim sua desativação.

DA SILVA *et al.* (2011b) realizaram a reação de reforma a vapor do etanol sobre suportes de  $\text{CeO}_2$  com baixa área superficial ( $\text{CeO}_2$ -LS) e com alta área superficial ( $\text{CeO}_2$ -HS) e observaram que ambos os suportes foram muito ativos durante a reforma a vapor do etanol (Figura 2.2). Além disso, ambos apresentaram elevada seletividade para hidrogênio, porém o suporte com menor área superficial apresentou uma maior seletividade para sub-produtos indesejados, como o eteno; e uma menor conversão do etanol. Este resultado foi atribuído a uma maior mobilidade do oxigênio no catalisador com maior área específica, o que favoreceu a reação de reforma do etanol e inibiu sua desidratação para formar eteno.

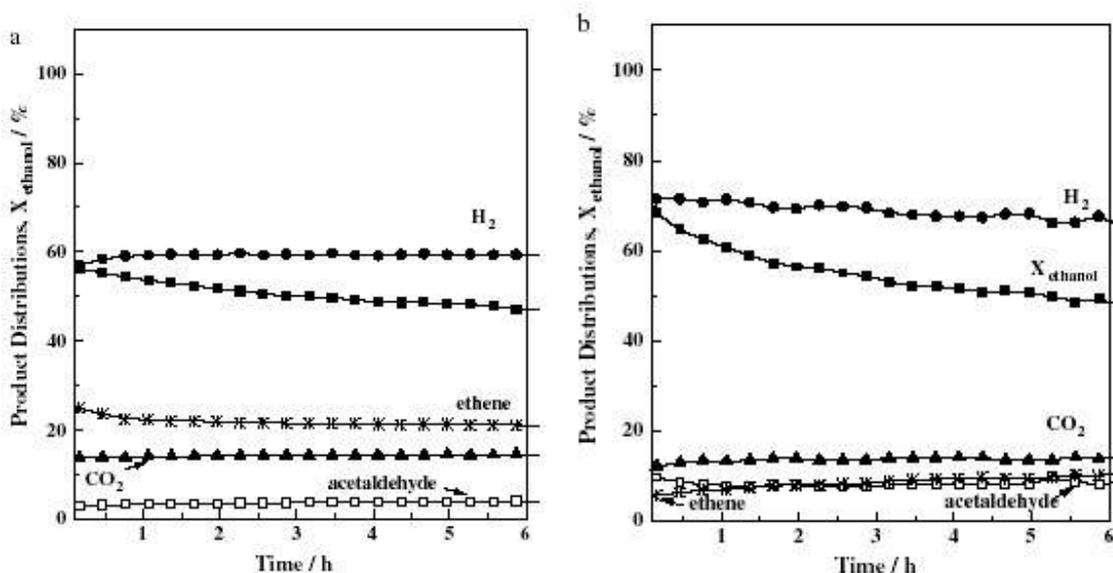


Figura 2.2 - Conversão do etanol e distribuição dos produtos na reação de reforma a vapor do etanol em função do tempo de reação para: (a)  $\text{CeO}_2$ -LS e (b)  $\text{CeO}_2$ -HS. Condições de reação: Massa de catalisador=20mg;  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}=3,0$ ; Temperatura de reação = 773 K e  $\text{W}/\text{F}=0,02\text{g.s/mL}$ . (DA SILVA *et al.*, 2011 b.)

LAOSIRIPOJANA *et al.* (2007) também sugeriram que catalisadores a base de óxido de cério de alta área específica (HSA) seriam mais resistentes a deposição de carbono durante a reforma a vapor do etanol a altas temperaturas (973 – 1273 K) devido a alta capacidade de armazenamento de oxigênio deste suporte. Em altas temperaturas, a taxa de reação entre o oxigênio do suporte e o carbono formado aumenta, aumentando a taxa de gaseificação do carbono.

Além disso, catalisadores suportados em óxidos de cério têm exibido excelente desempenho na reforma a vapor do etanol. O catalisador Ir/CeO<sub>2</sub> permaneceu estável durante as reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do etanol a 923 K. Não foi observada desativação em nenhuma das condições reacionais utilizadas. A estabilidade do catalisador foi atribuída ao mecanismo de remoção do carbono que ocorre na interface metal-suporte. A capacidade de armazenar oxigênio do CeO<sub>2</sub> promoveu a reação de gaseificação do carbono, inibindo a desativação do catalisador (CAI *et al.*, 2008).

### 2.3.2 - Adição de água e/ou oxigênio na corrente de alimentação

O aumento da razão molar água/etanol nos processos de reforma a vapor do etanol diminui a taxa de formação de carbono, contribuindo assim para uma maior estabilidade do catalisador. O aumento da razão molar H<sub>2</sub>O/etanol na alimentação tem como objetivo promover a gaseificação do carbono através da adição de um excesso de água (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002; KLOUZ *et al.*, 2002).

Existem estudos na literatura que comparam o efeito da razão molar H<sub>2</sub>O/etanol numa faixa entre 0 e 15. Porém, um excesso de água aumenta os custos operacionais do processo, pois grande parte da energia é utilizada para transformar a água em vapor, diminuindo assim, a eficiência do sistema. Além disso, a eficácia dessa estratégia

depende da taxa em que o carbono é gaseificado na superfície do catalisador, que alguns estudos já comprovaram ser lenta (TRIMM, 1997). Por exemplo, o efeito da razão molar  $H_2O/etanol$  no desempenho do catalisador  $Pt/CeZrO_2$  durante a reação de reforma a vapor do etanol foi investigado. O aumento da razão molar de  $H_2O/etanol$  numa faixa entre 2,0 e 10,0 contribuiu para diminuir a taxa de desativação do catalisador, mas não a inibiu completamente (DE LIMA *et al.*, 2009a). Foi observada também uma diminuição na quantidade de carbono formado durante a reação de reforma a vapor do etanol a 773 K sobre catalisador de  $Co/CeO_2$  ao aumentar-se a razão molar  $H_2O/etanol$  de 3,0 para 10,0 (DE LIMA *et al.*, 2009b).

Outra técnica que tem sido adotada para evitar a deposição de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol é a adição de oxigênio na alimentação, como por exemplo, a oxidação parcial do etanol (eq .2.5). De acordo com a literatura, a adição de oxigênio na alimentação aumenta a taxa de gaseificação dos depósitos de carbono formados, melhorando assim a sua estabilidade (MATTOS e NORONHA, 2005ab; DA SILVA *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2008).

Comparando a quantidade de carbono formado durante as reações de reforma a vapor e reforma oxidativa do etanol sobre catalisadores  $Ni/MgO$  e  $Ni/CeO_2$ , observou-se que houve uma redução na taxa de formação de carbono na presença de oxigênio (FRUSTERI *et al.*, 2006). Além disso, a natureza dos depósitos de carbono também foi afetada pelas condições de reação. Na reação de reforma a vapor do etanol foi observada a presença de carbono filamental e amorfo; enquanto que na reforma oxidativa do etanol não foi observada a presença de carbono filamental. Os autores sugeriram que o carbono formado foi rapidamente oxidado para espécies  $CO_x$ , o que impediu sua difusão através das partículas de níquel, o que por sua vez, dificultou a nucleação dos filamentos de carbono.

DE LIMA *et al.* (2008, 2009b) realizaram um estudo comparativo entre as reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do etanol sobre catalisadores de Pt/CeZrO<sub>2</sub> e Co/CeO<sub>2</sub>, incluindo o efeito das condições reacionais sobre as taxas de desativação dos catalisadores. Em ambos os catalisadores foi observada uma considerável perda de atividade durante a reforma a vapor do etanol, enquanto que houve uma melhora significativa na estabilidade durante a reação de oxidação parcial. No catalisador Co/CeO<sub>2</sub>, a quantidade de carbono formada após a reação de reforma a vapor do etanol ( $4,3 \text{ mg}_{\text{carbono}}/(\text{g}_{\text{catalisador}} \cdot \text{h})$ ) foi maior do que a observada durante a reação de oxidação parcial ( $1,8 \text{ mg}_{\text{carbono}}/(\text{g}_{\text{catalisador}} \cdot \text{h})$ ). Este carbono formado pode: (a) se difundir através da partícula de Co e auxiliar o crescimento dos filamentos de carbono; ou (b) reagir com o O<sub>2</sub> para produzir espécies CO<sub>x</sub>. Este oxigênio pode ser proveniente: (i) do suporte que está perto da partícula metálica, sendo que este oxigênio é repostado pelo oxigênio da fase gasosa após ser consumido; ou (ii) diretamente da corrente de alimentação. Sendo assim, o oxigênio da corrente de alimentação contribui diretamente para a gaseificação do carbono, aumentando a estabilidade dos catalisadores.

### 2.3.3 – Controle do tamanho de partícula metálica

O controle do tamanho da partícula metálica pode diminuir a deposição de coque pois dificulta o mecanismo reacional que leva à formação de carbono durante a reforma a vapor do etanol. As espécies CH<sub>x</sub> provenientes da decomposição das diferentes espécies intermediárias podem se dissociar e formar C e H. De acordo com TRIMM (1997), a dissociação do metano em C e H requer um número mínimo de átomos expostos. ROSTRUP-NIELSEN (1984) propôs um número crítico de átomos expostos abaixo do qual não ocorre formação de carbono. Para a reação de reforma a

vapor, esse número seria entre 3-4 átomos, enquanto que para a formação de carbono seria necessário entre 6-7 átomos. Desta maneira, controlando-se o número de átomos expostos em um catalisador, pode-se inibir a formação de carbono. No entanto, apesar de um menor tamanho de partícula contribuir para uma maior estabilidade do catalisador, a síntese de catalisadores com pequenos tamanhos de partícula continua sendo um desafio (MATTOS *et al.*, 2012).

DA SILVA *et al.* (2011) avaliaram o efeito do tamanho de partícula metálica na reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de cobalto suportado em nanofibras de carbono. A diminuição do tamanho da partícula de cobalto conduziu a uma melhoria significativa na estabilidade do catalisador na reação de reforma oxidativa do etanol. Essa maior estabilidade foi causada por uma menor deposição de carbono no catalisador com menor tamanho de partícula (3 nm) em relação aos maiores. A taxa de deposição de carbono mais baixa foi atribuída a uma menor fração de átomos localizados em terraços, que são os sítios responsáveis pela deposição excessiva de carbono. Este resultado abre novas oportunidades para o uso da nanotecnologia para controlar o tamanho das partículas de metal e, portanto, suprimir desativação do catalisador. O controle do tamanho de partícula pode ser obtido através da adição de um segundo metal, como o estanho ou rênio, que tem sido usados comercialmente para evitar a formação de carbono na reforma da nafta. A adição de um segundo metal pode induzir alterações nas propriedades catalíticas e de adsorção, devido tanto à diluição do metal ou ao recobrimento do metal hospedeiro. Em ambos os casos, consegue-se uma diminuição do tamanho da partícula com consequente diminuição da formação de carbono.

Óxidos mistos do tipo perovskita ( $ABO_3$ ) também são capazes de produzir e estabilizar pequenas partículas metálicas após a redução (MATTOS *et al.*, 2012 ). De

acordo com o mecanismo de desativação proposto, consegue-se minimizar ou até mesmo inibir a formação de carbono nas partículas metálicas altamente dispersas. DE LIMA *et al.* (2010) compararam o desempenho de catalisadores de níquel obtidos a partir da perovskita  $\text{LaNiO}_3$  e de um catalisador de Ni suportado em  $\text{La}_2\text{O}_3$  preparado por uma técnica convencional de impregnação na reação de reforma oxidativa do etanol a 773 K. A quantidade de carbono depositada no catalisador Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  preparado pela técnica convencional foi 6 vezes maior do que aquela obtida utilizando a perovskita como precursor do catalisador. O resultado foi atribuído a uma maior dispersão metálica obtida com a utilização da perovskita.

## 2.4 – Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono e possuem algumas propriedades nobres que os tornam potencialmente úteis em uma ampla variedade de aplicações em nanotecnologia, eletrônica, ótica e outros campos da ciência dos materiais. São formados a partir de enrolamentos de folhas de grafeno, e podem se apresentar na forma de nanotubos de paredes simples ou nanotubos de paredes múltiplas (Figura 2.3).

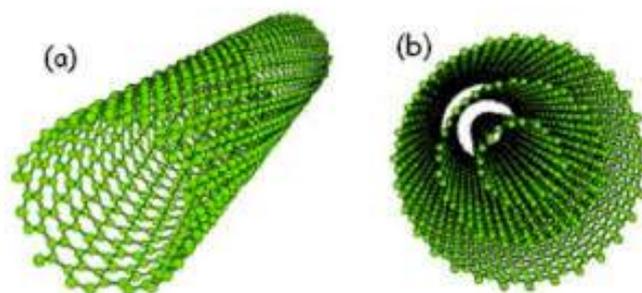


Figura 2.3– (a) Nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT – *Single-wall carbon nanotubes*) e (b) nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT – *Multi-wall carbon nanotubes*).

As ligações entre os átomos de carbono em um nanotubo de carbono são do tipo  $sp^2$ . Porém, é comum a existência de defeitos nas paredes dos nanotubos, que são caracterizadas ou pela presença de outros elementos (grupamentos superficiais) ou por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ .

Os nanotubos de carbono exibem elevada resistência mecânica e propriedades elétricas únicas, proporcionando propriedades redox diferenciadas a um catalisador, além de serem eficientes condutores de calor.

Os resultados mais recentes obtidos com a aplicação de nanotubos de carbono como suporte para partículas metálicas reportam que uma melhor dispersão das partículas é obtida através da ativação ou funcionalização da superfície do suporte, através da criação de pontos de ancoragem para a partícula metálica.

Essa funcionalização citada anteriormente é feita a partir de tratamentos químicos oxidativos que podem levar à abertura das extremidades (Figura 2.4. A) dos tubos, o que permite o acesso dos reagentes ao seu interior, mas também pode conduzir ao rompimento lateral das paredes (Figura 2.4 B) .

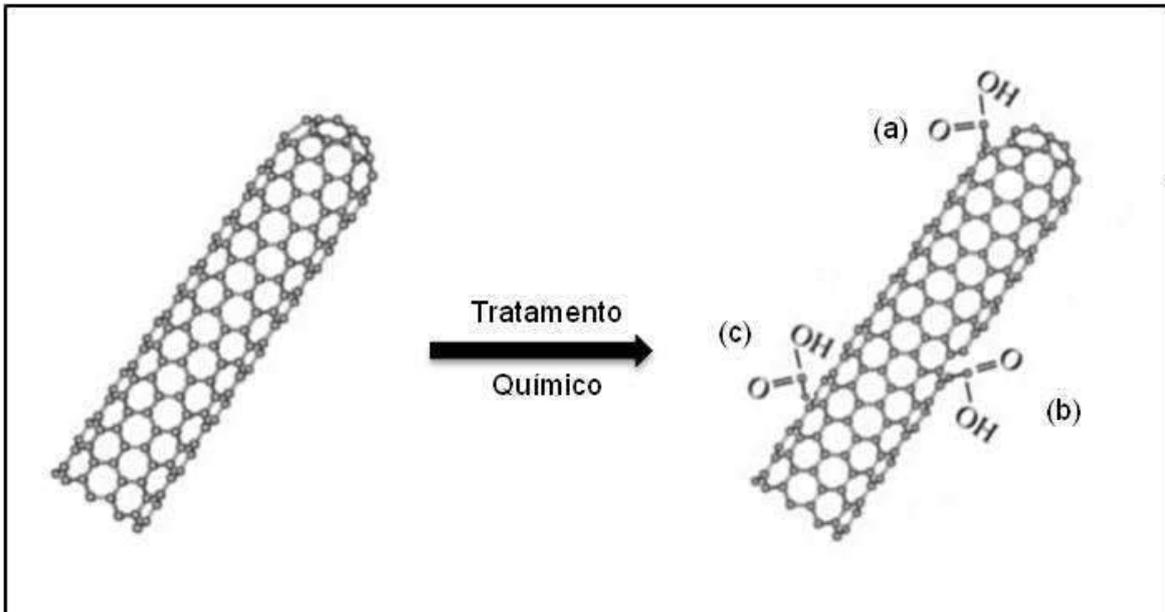


Figura 2.4 – Defeitos criados na estrutura de um nanotubo após sua funcionalização: (a) abertura da extremidade; (b) rompimento da parede lateral e (c) surgimento de grupos funcionais (MAI, 2011)

Para a funcionalização dos nanotubos, na maioria das vezes são utilizados ácidos inorgânicos como o ácido nítrico, ácido sulfúrico e, às vezes, uma mistura de ambos. Sendo que esta última proporciona um ataque bastante severo aos nanotubos ocasionando uma quantidade acentuada de defeitos na sua estrutura.

MAI (2011) investigou a influência do tratamento oxidativo em nanotubos de carbono utilizados como suporte para catalisadores de cobalto na reação de reforma a vapor do etanol a 773 K. Foram comparados o desempenho de nanotubos comerciais (Co/CNT), com o de nanotubos funcionalizados com  $\text{HNO}_3$  (Co/CNT\_ $\text{HNO}_3$ ) ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Co/CNT\_ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Observou-se que nanotubos funcionalizados com  $\text{HNO}_3$  exibiram uma maior estabilidade do que os funcionalizados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 2.5). Quando comparados aos catalisadores suportados em nanotubos comerciais, observou-se que o tratamento oxidativo com  $\text{HNO}_3$  promoveu as reações de reforma do etanol, enquanto que no suporte comercial foi favorecida a reação de desidrogenação do etanol. Desta

maneira, a utilização de  $\text{HNO}_3$  para a funcionalização de nanotubos de carbono para serem utilizados na reação de reforma a vapor do etanol mostrou-se a mais interessante dentre as testadas.

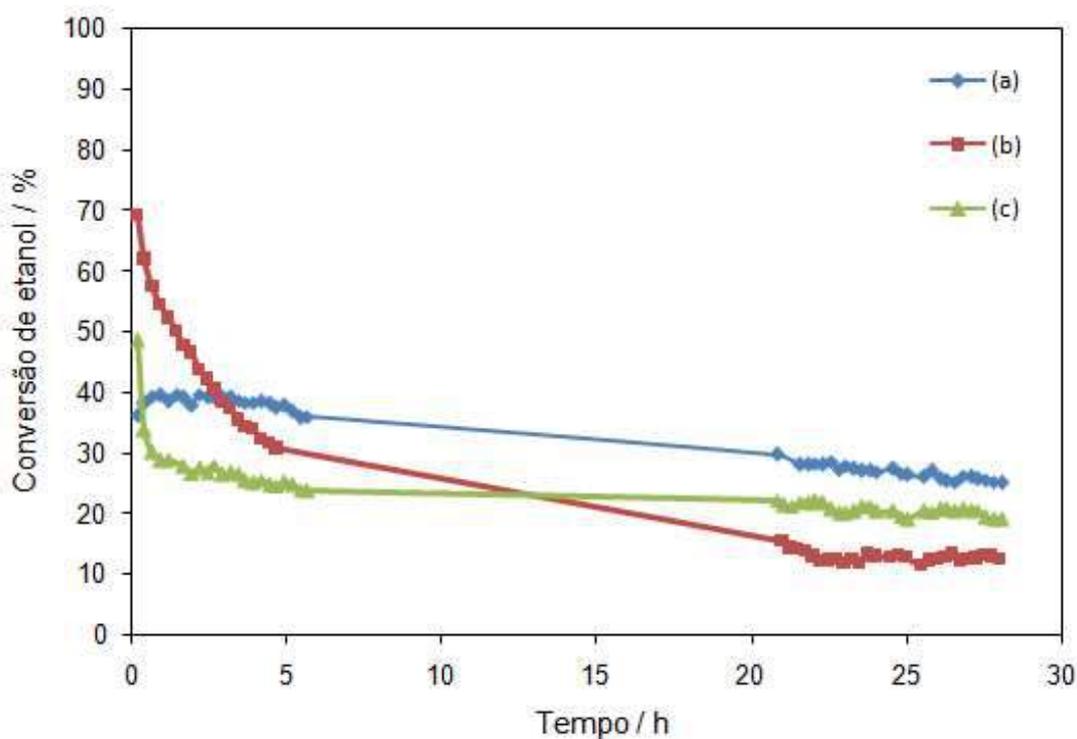


Figura 2.5 – Conversão de etanol para os catalisadores Co/NTC (a), Co/NTC\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) e Co/NTC\_HNO<sub>3</sub> (c) para a reação de reforma a vapor do etanol a 773 K (MAI, 2011).

Recentemente, alguns autores (MA *et al.*, 2013; GUAN *et al.*, 2014) relataram que a localização das partículas metálicas exerce forte influência no desempenho de catalisadores suportados em nanotubos de carbono. Catalisadores com partículas metálicas posicionadas no interior dos canais dos nanotubos de carbono exibiram maior conversão e seletividade nas reações de reforma seca do metano e hidrogenação do ácido carboxílico, do que catalisadores com partículas metálicas posicionadas no exterior dos nanotubos de carbono.

XING *et al.* (2013) preparam catalisadores de cobalto suportado em nanotubos de carbono comercial para serem utilizados na reação de Fischer-Tropsch. Os autores

conseguiram depositar as partículas metálicas dentro dos nanotubos de carbono (diâmetro:  $8 < d < 15$  nm) utilizando a técnica de impregnação com excesso de solução (impregnação úmida) utilizando uma solução aquosa de nitrato de cobalto como precursor metálico.

A técnica de impregnação com excesso de solução também foi utilizada por outros autores (SEELAM *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2013) para a obtenção de partículas metálicas confinadas no interior dos nanotubos de carbono, segundo os autores, este método seria eficaz para obter partículas completamente confinadas no interior dos nanotubos de carbono.

Outros autores (GUAN *et al.*, 2014, PAN *et al.*, 2007)) utilizaram métodos mais específicos para a obtenção das partículas metálicas no interior dos nanotubos. Os autores compararam o desempenho de catalisadores com partículas metálicas posicionadas dentro ou fora dos nanotubos de carbono. Nos catalisadores com partículas metálicas posicionadas fora dos nanotubos de carbono, primeiramente o volume de poros dos nanotubos de carbono foi preenchido com xileno, com posterior impregnação com excesso de solução contendo o precursor metálico. Para o preparo dos catalisadores com partículas metálicas posicionadas dentro dos nanotubos de carbono, o sal precursor do nitrato foi dissolvido em acetona devido à sua baixa tensão superficial, o que poderia facilitar a introdução do sal precursor no interior dos canais dos nanotubos de carbono, seguido de um tratamento com ultrassom e agitação prolongada.

PAN *et al.* (2007) utilizaram uma técnica parecida para sintetizar catalisadores de Rh em nanotubos de carbono (Figura 2.6), posicionando as partículas metálicas nas paredes externas e nas internas dos nanotubos. Para o preparo dos catalisadores de Rh suportado externamente aos nanotubos, os autores utilizaram nanotubos comerciais com extremidades fechadas e realizaram uma funcionalização branda com  $\text{HNO}_3$  (para

remoção do carbono amorfo) para em seguida impregnar com o sal precursor. Para depositar as partículas de Rh no interior dos nanotubos, foi empregado  $\text{HNO}_3$  68% v/v para que as extremidades dos NTCs fossem rompidas permitindo o acesso das partículas de ródio às paredes internas dos nanotubos, que foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica por transmissão (MET).

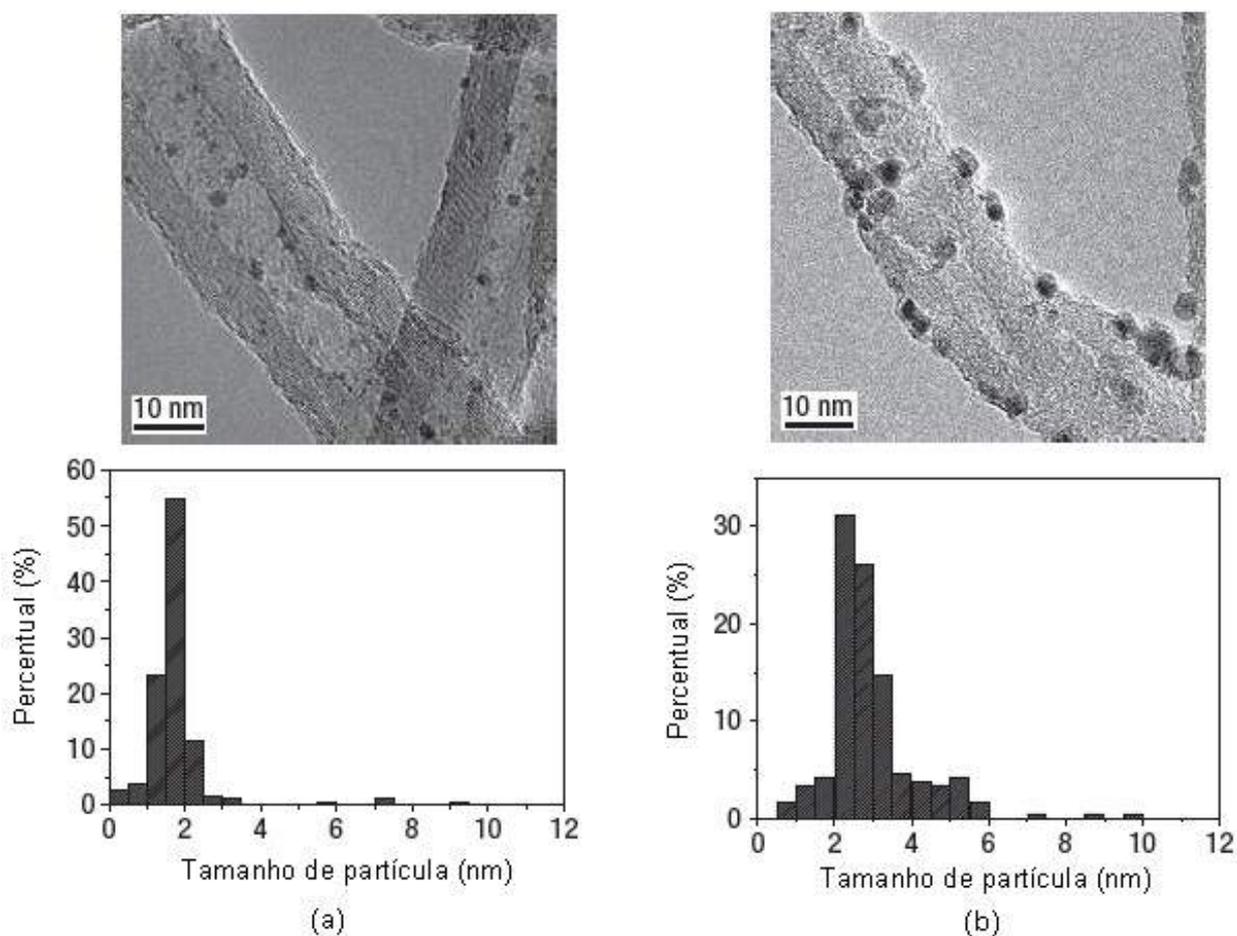


Figura 2.6 – Imagens de MET e distribuição de tamanho de partículas do catalisador de Rh/NTC. Partículas internas aos NTCs (a) e partículas externas aos NTCs (b). Adaptado de PAN *et al.* (2007).

De acordo com os trabalhos anteriormente apresentados, excelentes propriedades catalíticas são obtidas quando as partículas metálicas são posicionadas no interior dos nanotubos de carbono, o que pode tornar o uso destes materiais vantajoso

em uma ampla gama de reações catalíticas. No entanto, para saber o exato posicionamento das partículas metálicas seria necessário o uso da técnica de tomografia eletrônica.

## 2.6 – Utilização de nanotubos de carbono como suporte para catalisadores

Recentemente, o número de trabalhos utilizando nanotubos de carbono como suporte vem aumentando, mostrando bons resultados em diversos tipos de reações catalíticas.

MA *et al.* (2013) investigaram o efeito de catalisadores de níquel suportados internamente (I-Ni/CNT) ou externamente (O-Ni/CNTs) à nanotubos de carbono funcionalizados com HNO<sub>3</sub> na reação de reforma seca do metano (Figura 2.7). Os autores observaram que o catalisador onde as partículas foram posicionadas internamente aos nanotubos de carbono exibiram uma maior atividade e uma maior estabilidade quando comparado ao catalisador com partículas posicionadas externamente aos tubos. Este resultado foi atribuído a uma diferença de densidade elétrica entre as paredes interna e externa dos nanotubos e ao fenômeno de confinamento do CNT. Outro fato importante observado pelos autores ao analisar os resíduos de reação foi que no catalisador I-Ni/CNT houve formação de carbono amorfo enquanto que no catalisador O-Ni/CNT formou-se preferencialmente carbono grafitico.

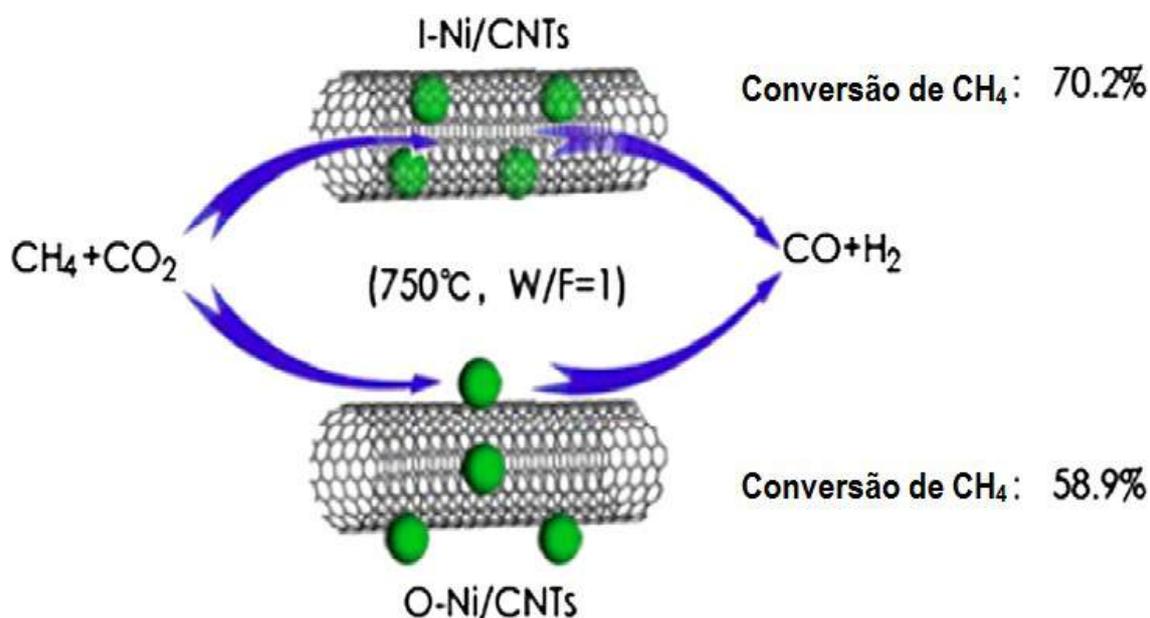


Figura 2.7 – Resultados obtidos por MA *et al.* (2013), na reação de reforma seca do metano utilizando catalisadores de níquel suportado internamente (I-Ni/CNTs) ou externamente (O-Ni/CNTs) à nanotubos de carbono.

Comparação semelhante foi feita por GUAN *et al.* (2014) na reação de hidrogenação do ácido carboxílico sobre partículas de paládio (1%) (Figura 2.8). Os resultados obtidos mostraram uma maior conversão nos catalisadores onde as partículas metálicas estavam confinadas no interior dos nanotubos. Os autores concluíram que nos catalisadores com partículas posicionadas dentro dos nanotubos havia uma melhor adsorção dos reagentes, sendo que os canais dos nanotubos funcionavam como “nanoreatores” para a reação, o que contribuiu para aumentar a estabilidade dos mesmos.

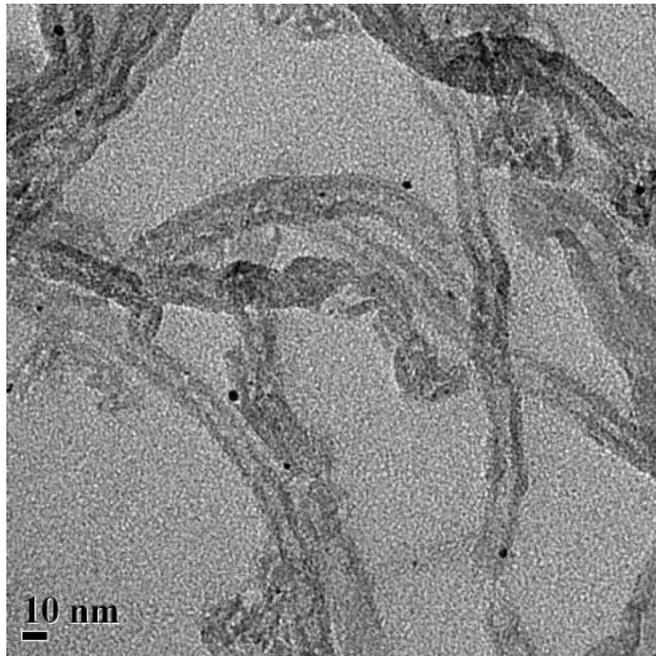
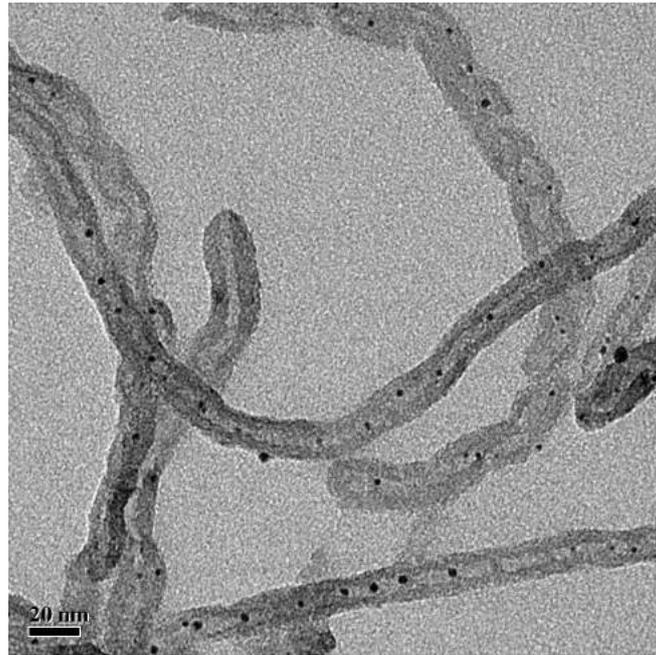


Figura 2.8 – A esquerda, imagem de MET de nanotubos de carbono com partículas de paládio posicionadas no interior dos canais dos nanotubos. À direita, imagem de MET de catalisadores com partículas de paládio posicionadas externamente aos nanotubos.

XIONG *et al.* (2013) preparam catalisadores de cobalto suportados em diferentes nanoestruturas de carbono preparados por deposição catalítica (nanotubos, nanofibras e carvão); além disso nas amostras de nanotubos de carbono foram

depositadas partículas dentro e fora dos nanotubos para avaliar o efeito do confinamento na síntese de Fischer-Tropsch. Foi observado que as diferentes estruturas de carbono afetam a redutibilidade do cobalto. A amostra de nanotubos preparada por impregnação úmida obteve o melhor desempenho, que foi atribuído a uma maior redutibilidade do metal e a uma maior dispersão das partículas resultante da interação do metal com os grupos funcionais introduzidos após a funcionalização. A amostra com partículas confinadas no interior dos tubos obteve uma maior atividade do que aquelas onde a partícula foi depositada no área externa dos tubos; no entanto a seletividade permaneceu inalterada.

DA SILVA *et al.* (2013) preparam catalisadores de cobalto com diferentes tamanhos de partículas suportados em nanotubos de carbono para avaliar o desempenho na reação de reforma a vapor do etanol. Foi observado que catalisadores com menores de tamanho de partícula obtiveram uma maior atividade para esta reação, que foi atribuído a um maior número de átomos de cobalto expostos na superfície. Foram plotados gráficos de TOF em função do tamanho de partícula (Figura 2.9) onde se pode observar que os valores de TOF foram maiores para partículas com menores diâmetros.

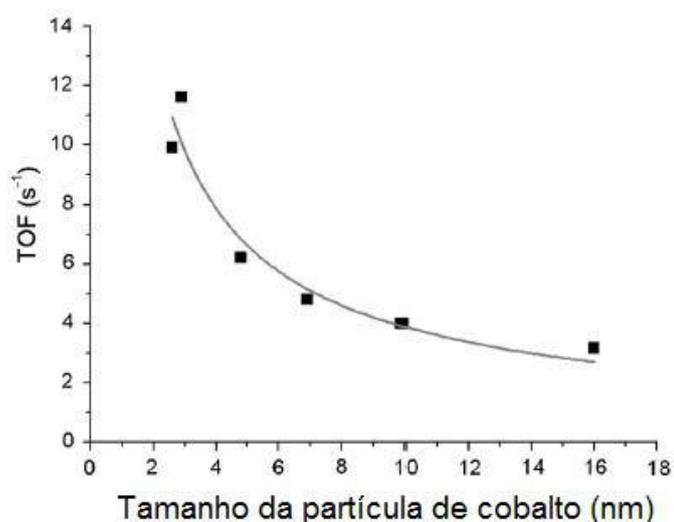


Figura 2.9 – Correlação entre TOF e tamanho de partícula obtidos por DA SILVA *et al.*, (2013)

Recentemente, ROSADO *et al.* (2016) prepararam amostras de Ni-Pt suportados em nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico para serem utilizados na reação de redução do oxigênio como eletrocatalisadores em células a combustível do tipo PEM. Foram preparadas amostras com três diferentes proporções de Ni-Pt: Ni-Pt31 (Figura 2.10-a), Ni-Pt11 (Figura 2.10-b) e Ni-Pt17 (Figura 2.10 - c). A amostra Ni-Pt31 foi a que apresentou um menor tamanho de partícula (3 nm) quando comparada com as outras amostras, o que proporcionou um ganho na atividade eletrocatalítica desta amostra em relação as demais.

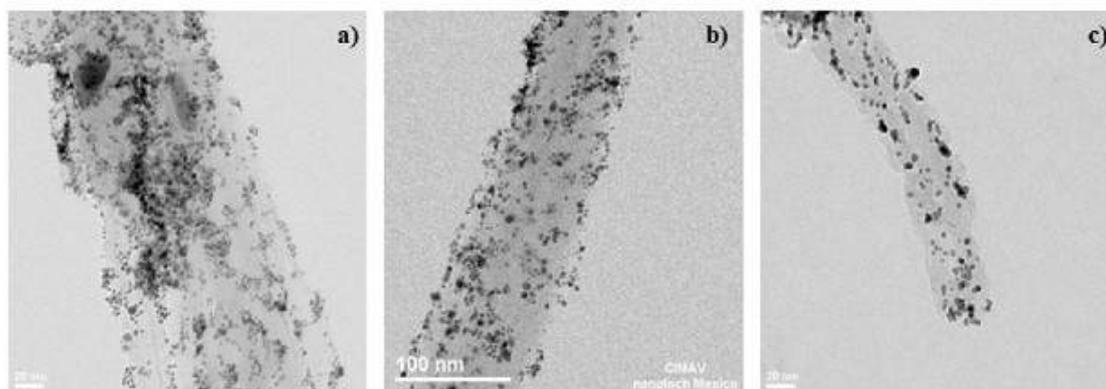


Figura 2.10 – Imagens dos catalisadores Ni-Pt suportados em nanotubos de carbono preparados por ROSADO *et al.*, (2016)

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor do etanol foi investigada por SEELAM *et al.* (2010) em catalisadores suportados em nanotubos de carbono funcionalizados com  $\text{HNO}_3$  (Co, Ni, Rh e Pt). Os autores compararam o desempenho com um catalisador comercial de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os catalisadores de Ni/NTC e Co/NTC exibiram as maiores atividades e as maiores seletividades para hidrogênio entre os catalisadores estudados, sendo que o catalisador Co/CNT apresentou maior rendimento para  $\text{H}_2$  na temperatura de 450 °C (Figura 2.11), e baixa concentração de  $\text{CH}_4$  e CO

dentre todos os outros catalisadores testados, o que torna esse material aplicável para produção de hidrogênio para ser utilizado em células a combustível.

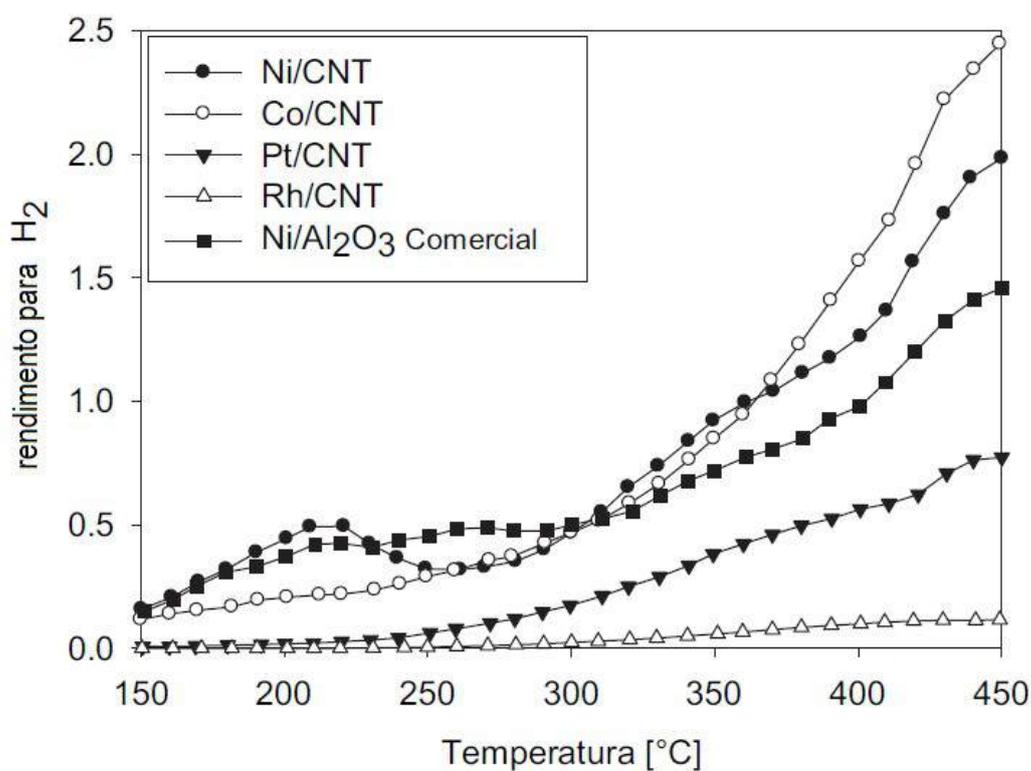


Figura 2.11 – Rendimento para H<sub>2</sub> na reação de reforma a vapor do etanol (razão água/etanol igual a 3). Adaptado de SEELAM *et al.* (2010).

## 2.6– Tomografia eletrônica

A técnica de microscopia eletrônica por transmissão vem sendo bastante utilizada para a visualização de nanotubos de carbono. No entanto, por se tratar de uma imagem em 2D (Figura 2.12), não permite determinar precisamente se as partículas metálicas estão localizadas interna ou externamente aos nanotubos de carbono (WANG *et al.*, 2013).

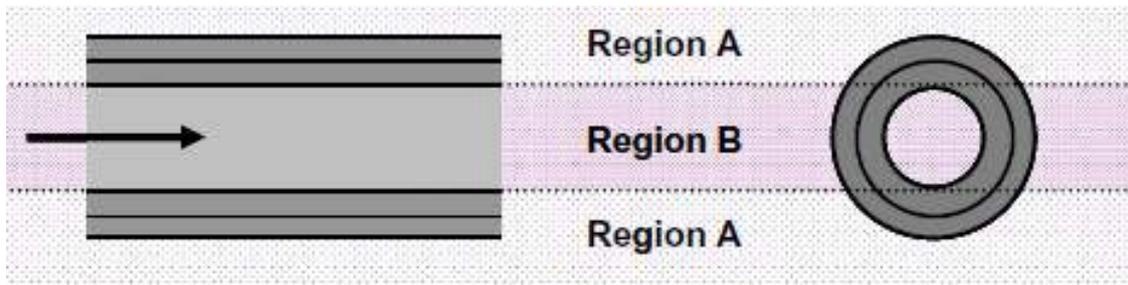


Figura 2.12 – Esquema ilustrativo de uma imagem obtida por microscopia eletrônica por transmissão em 2D de um MWCNT(a) e vista axial do mesmo MWCNT (b) (WANG *et al.*, 2013).

A tomografia, nada mais é do que um modo de apresentar um conjunto de seções transversais (imagens 2D) de um objeto 3D, reconstruí-lo por meio do empilhamento dessas fatias e interpretá-las como um objeto tridimensional (Figura 2.13). Assim, um volume é formado a partir do empilhamento dessas fatias. O algoritmo de reconstrução deverá conectar corretamente os pontos de mesma densidade das fatias adjacentes. Isso é feito a partir de técnicas de computação gráfica para a criação de imagens pela projeção em uma superfície bidimensional tal como a tela do computador (GODOI, 2012).

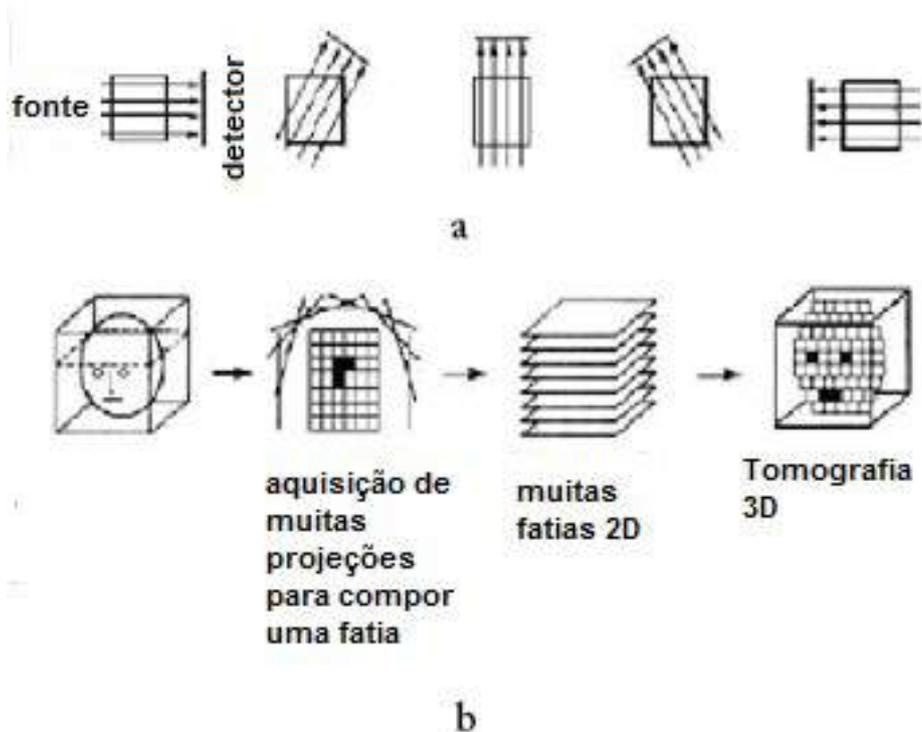


Figura 2.13 – Etapas para a reconstrução de uma tomografia 3D: (a) projeções; (b) reconstrução tomográfica 2D e 3D (GODOI, 2012).

A reconstrução de imagens tomográficas 3D consiste das seguintes etapas:

1. aquisição dos dados, onde são obtidas múltiplas fatias 2D (slices).
2. processamento digital de imagens, onde encontram-se estruturas na imagem 3D.
3. possibilidade de usar filtros tridimensionais com o objetivo de suavizar a superfície reconstruída.
4. construção da superfície, onde é criado um modelo de superfície a partir dos dados 3D, especificando a superfície desejada por um parâmetro de densidade que caracteriza o material pelo usuário.
5. visualização, que consiste em mostrar a superfície criada com cor, textura e iluminação.

A utilização da técnica de tomografia eletrônica não é muito usada na catálise. Em particular, no Brasil não existem grupos que utilizem esta técnica para caracterização de catalisadores.

HUNGRIA *et al.* (2009) analisaram a microestrutura de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  através da técnica de tomografia eletrônica. Na Figura 2.14 podem ser observadas a reconstrução 3D da amostra preparada (Figura 2.14-A) e a imagem de microscopia por transmissão do eixo longitudinal (Figura 2.14-b) e eixos transversais (Fig 2.14 – c a e). O volume reconstruído foi usado para estudar tanto a estrutura da cavidade interna dos tubos quanto a superfície externa. Segundo os autores, este tipo de informação é extremamente importante para entender as propriedades físicas e químicas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  quando comparados aos materiais de  $\text{TiO}_2$  em pó.

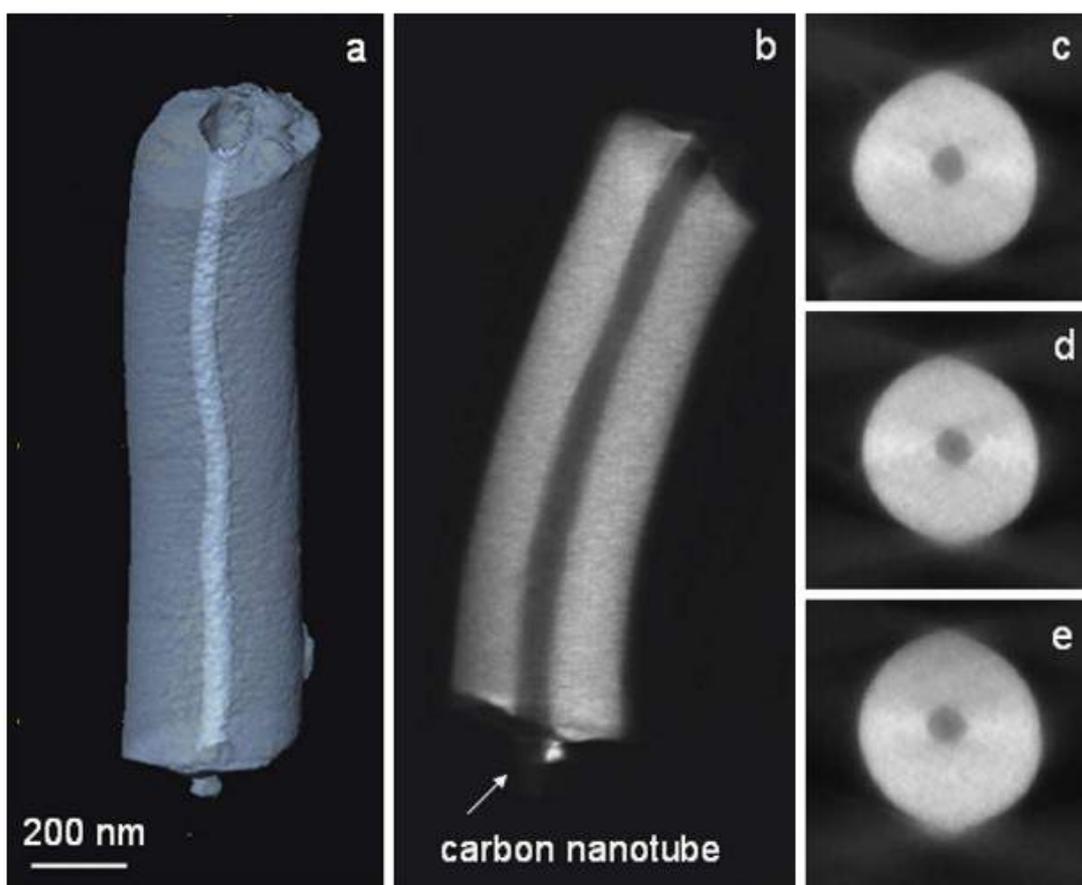


Figura 2.14 – Reconstrução 3D de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos por HUNGRIA *et al.*, (2009)

Recentemente, alguns autores (HE *et al.*, 2012) utilizaram a técnica de tomografia (Figura 2.5.3) a partir de imagens de microscopia eletrônica por transmissão para investigar a morfologia de nanotubos obtidos a partir de catalisadores de ferro. Com a técnica de tomografia foi possível verificar que os nanotubos possuíam a forma externa de um hexágono, mas que o canal interno possuía a forma cilíndrica. Segundo os autores, a modificação da forma externa permitiria a modificação das propriedades dos nanotubos de carbono para uma ampla gama de aplicações.

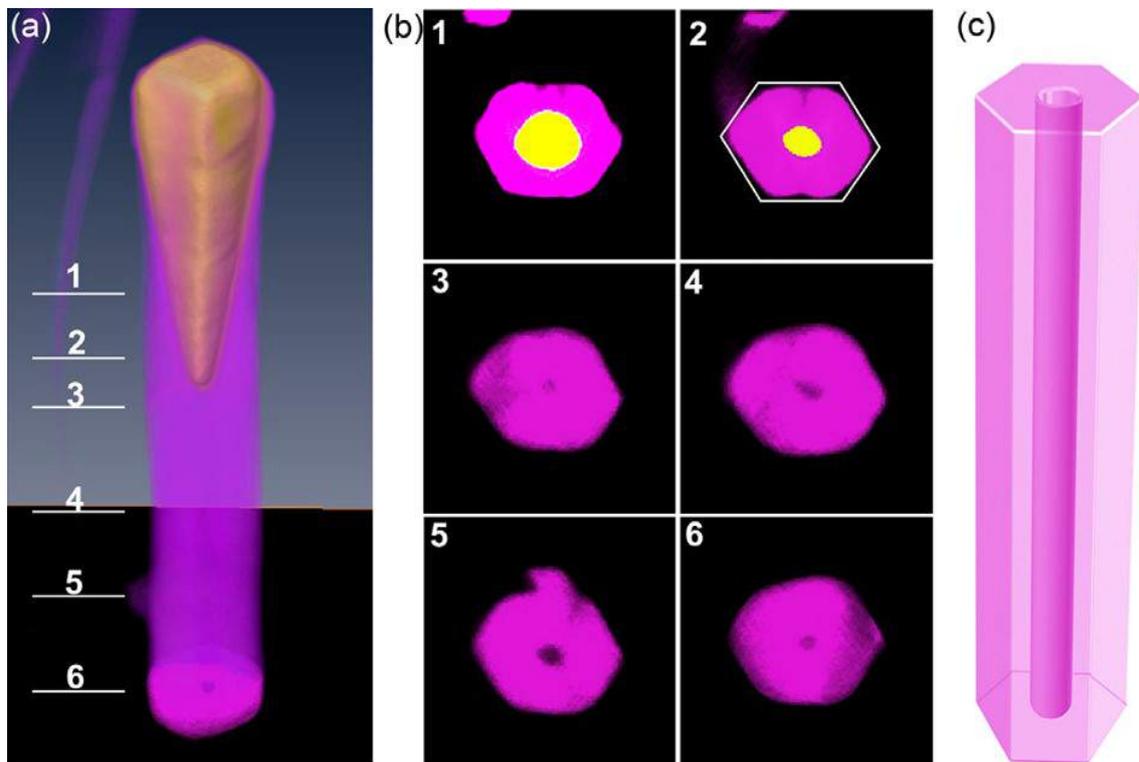


Figura 2.15 – Morfologia 3D de um MWCNT mostrando seções transversais hexagonais. (a) visualização em 3D de uma tomografia reconstruída de um MWCNT crescido num catalisador de ferro; (b) seção transversal hexagonal observada em diferentes posições do MWCNT e (c) representação esquemática de um MWCNT com superfície hexagonal mas com canal cilíndrico (HE *et al.*, 2012).

Apesar da crescente utilização da tomografia como técnica para caracterizar catalisadores, são poucos os trabalhos que usam a tomografia para avaliar as partículas depositadas dentro dos nanotubos de carbono.

Ersen *et al.* (2007) utilizaram a tomografia eletrônica para avaliar a morfologia de catalisadores de paládio suportado em nanotubos de carbono. Na Figura 2.16 são mostrados os passos para a reconstrução da imagem em 3D. A captura de muitas imagens da seção transversal, tanto no eixo paralelo (Figura 2.16 B-E) quanto no eixo perpendicular (Figura 2.16 G) aos nanotubos de carbono, possibilitou aos autores construir um modelo em 3D dos catalisadores estudados (Figura 2.16). Eles observaram que as partículas de paládio estavam homogeneamente distribuídas no interior dos nanotubos de carbono, sendo que as partículas localizadas na parte externa, foram padrões de nanopartículas de ouro com tamanho de partículas específicos para determinar mais facilmente os tamanhos das partículas de paládio.

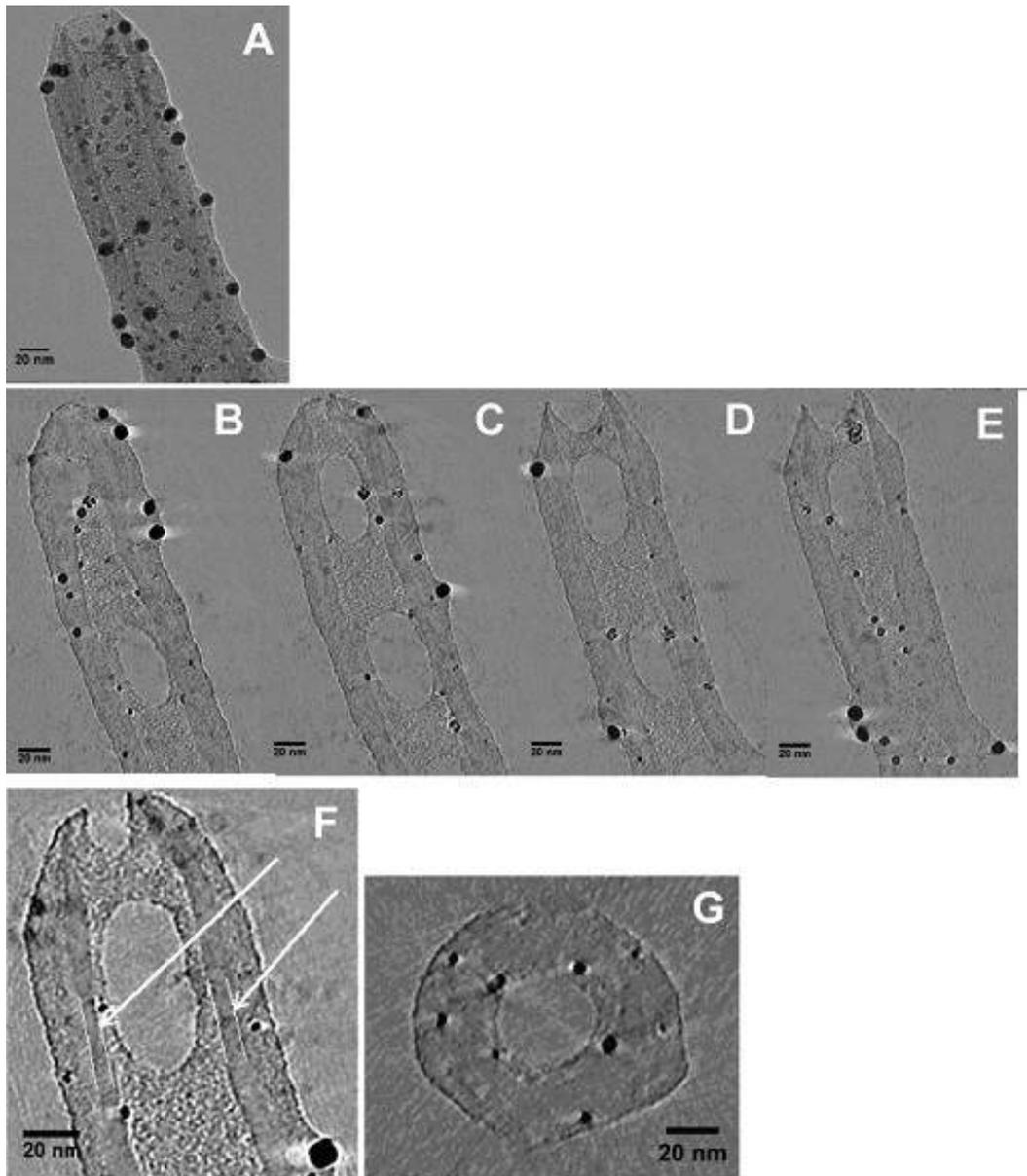


Figura 2.16 – Etapas da reconstrução em 3D por tomografia eletrônica: (a) imagem em 2D; (B)-(E) diferentes seções transversais paralelas ao eixo dos nanotubos; e (G) seção transversal perpendicular ao eixo do nanotubo (ERSEN *et al.*, 2007).

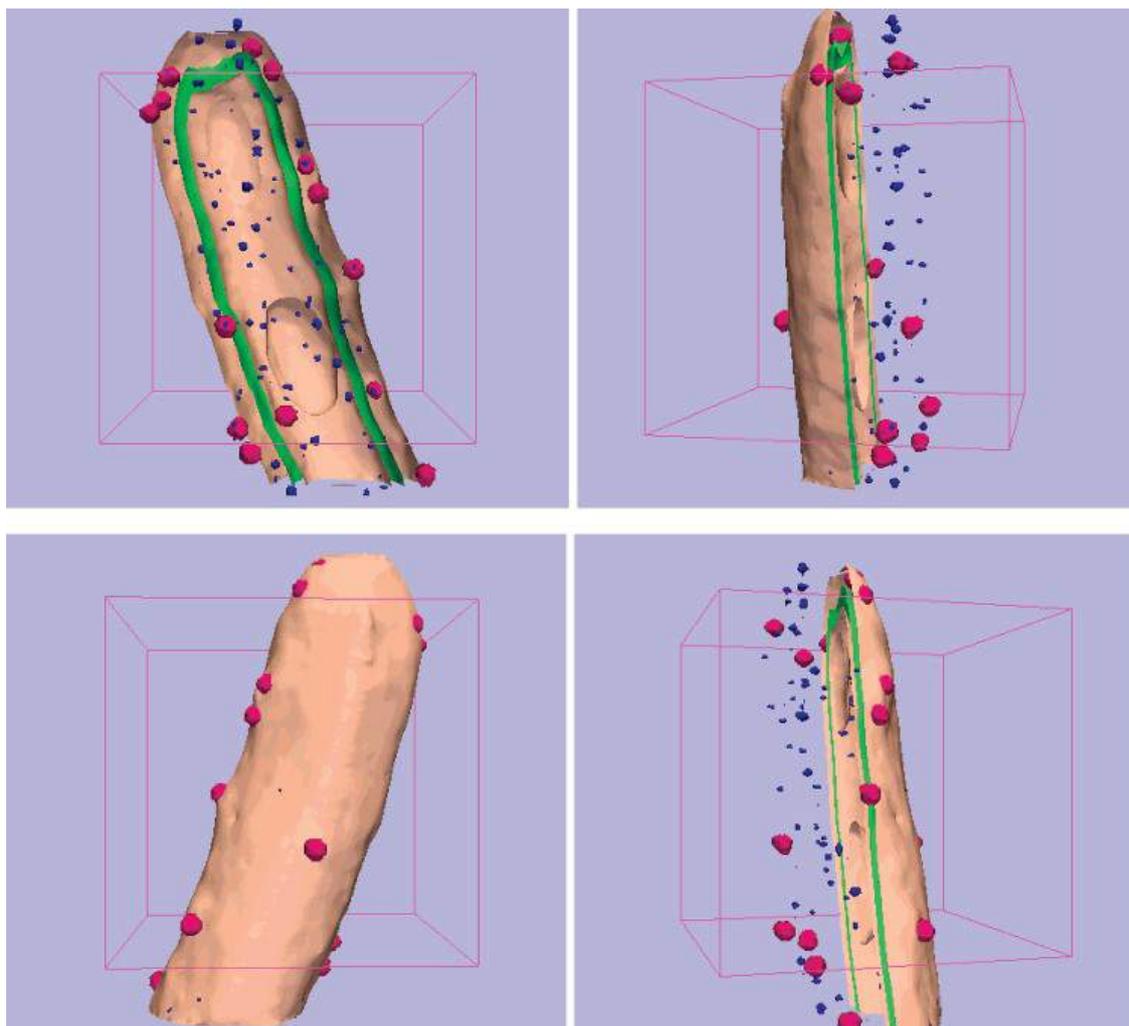


Figura 2.17 – Modelo da reconstrução em 3D do catalisador de Pd/MWCNT (ERSEN *et al.*, 2007).

Ao longo desta revisão bibliográfica foi reportado como o tamanho da partícula metálica pode influenciar no desempenho de um catalisador na reação de reforma a vapor do etanol, alterando propriedades como estabilidade, atividade, acúmulo de carbono e oxidação das partículas metálicas.

De forma geral, o que se observa é que a obtenção de menores tamanhos de partícula pode diminuir a deposição de coque dificultando o mecanismo reacional que leva à formação de carbono durante a reforma a vapor do etanol. No entanto, apesar de um menor tamanho de partícula contribuir para uma maior estabilidade do catalisador, a

síntese de catalisadores com pequenos tamanhos de partícula continua sendo um desafio.

A utilização de nanotubos de carbono pode ser eficaz no controle do tamanho da partícula metálica, visto que, se conseguirmos confinar as partículas no interior dos nanotubos, pode-se conseguir controlar o tamanho da partícula metálica durante a reação, pois, mesmo que ocorra sinterização, seu crescimento estará limitado pelo diâmetro interno dos nanotubos.

Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a produção de catalisadores de cobalto suportado em nanotubos de carbono para serem avaliados na reação de reforma a vapor do etanol. Para fins de comparação, serão utilizadas outras estruturas de carbono, como as nanofibras de carbono e o carvão ativado. Além disso, será avaliado o método de preparo dos catalisadores suportados em nanotubos a fim de verificar qual método proporcionará um catalisador com mais partículas depositadas no interior dos tubos.

# CAPÍTULO 3

## – Materiais e Métodos –

### 3.1 – Preparo dos Materiais

#### 3.1.2 – Suportes

Foram utilizados nanotubos de paredes múltiplas (NTC) comerciais da marca Nanocyl (NANOCYL™ NC3150) com teor de carbono superior a 95 % e diâmetro externo médio de 9,5 nm e diâmetro interno médio de 5 nm.

Para o preparo dos catalisadores suportados em carvão ativado, foi utilizado um carvão comercial (Carbon Nanopowder – Sigma Aldrich).

A nanofibra de carbono utilizada como suporte foi obtida a partir do gás de síntese utilizando um catalisador de 5% Ni/SiO<sub>2</sub> para o crescimento das nanopartículas. O material obtido foi purificado com subseqüentes tratamentos utilizando soluções de KOH (1 M) e HNO<sub>3</sub> concentrado (TOEBE, 2002).

#### 3.1.2 – Funcionalização dos suportes

A funcionalização dos suportes com HNO<sub>3</sub> foi baseada nos trabalhos de WANG *et al.* (2007). Nessa metodologia, os suportes foram submetidos a um tratamento oxidativo com ácido nítrico 65% a uma temperatura de 363 K durante 6 horas, empregando-se uma razão volume de ácido nítrico/massa de suporte igual a 50 mL HNO<sub>3</sub>/1g de suporte. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento com refluxo a 363 K em banho de silicone, por 6 horas. Após esta etapa, foi adicionada água deionizada ao sistema, para diluir a mistura, seguida de filtração e sucessivas lavagens

com água deionizada (cerca de 2 L) até se obter um pH constante. Por fim, o material foi levado à estufa por 383 K durante 24 horas para secagem.

### **3.1.3 – Preparo dos catalisadores**

Para a comparação entre as diferentes nanoestruras de carbono (nanotubos, nanofibras e carvão ativado) e o efeito do teor metálico a incorporação da partícula metálica foi feita através da técnica de impregnação com excesso de solução.

Primeiramente, 5 g dos suportes após o pré-tratamento oxidativo foram adicionados a 80 mL de água e submetidos a um tratamento com ultrassom por 30 minutos. O uso do ultrassom visou melhorar a dispersão dos suportes na solução.

Uma solução aquosa de nitrato de cobalto foi previamente preparada de modo a se obter o teor metálico desejado (1 e 10% em peso). Esta solução foi adicionada à solução aquosa contendo os suportes. A mistura foi mantida sob agitação em um rotaevaporador por 12 horas, à temperatura ambiente. Depois, o solvente foi evaporado a 363 K. O material obtido foi seco a 373 K, por 24 horas, em estufa.

Após a secagem, o material foi reduzido utilizando-se  $H_2$  puro (30 mL/min) (com rampa de aquecimento com taxa de 5 K/min partindo-se da temperatura ambiente até 623 K, mantendo-se a temperatura final constante por 2 horas). O material reduzido foi, então, resfriado sob uma corrente de  $N_2$  (50 mL/min) até à temperatura ambiente e finalmente passivado com uma mistura 0,5%(v/v)  $O_2/N_2$  por 2 horas. Inicialmente, o reator foi mergulhado em um banho contendo uma mistura de  $N_2$  líquido e álcool isopropílico de forma a atingir 200 K, e foi mantido nesta temperatura por 1 h. Depois, o banho foi removido e depois que a temperatura atingiu 298 K o material foi removido do reator.

Para comparar o efeito das partículas metálicas posicionadas dentro ou fora dos nanotubos de carbono, foi utilizada a metodologia descrita por GUAN *et al.* (2014).

Em ambas as amostras, foi utilizado o suporte Nanocyl após o tratamento oxidativo. Para o preparo das amostras com partícula metálica posicionada externamente ao nanotubo de carbono, o volume de poros do suporte funcionalizado foi preenchido com xileno. A este suporte foi adicionada a solução contendo o precursor metálico que permaneceu sob agitação por 1 hora, com posterior secagem a 383 K para evaporação da solução de nitrato. A amostra passou por um novo processo de secagem em estufa a 423 K, por 48 h, para remoção do xileno.

Para o preparo das amostras onde as partículas metálicas foram posicionadas internamente aos nanotubos de carbono, primeiramente, foi preparada a solução contendo o precursor metálico. A esta solução foram adicionados os nanotubos de carbono funcionalizados. Esta mistura foi mantida em ultrassom por 3 h com posterior agitação a temperatura ambiente por 48 h. Foi feita uma secagem lenta do material a 373 K (taxa de aquecimento 1 K/min) até completa evaporação do solvente. Segundo a literatura (GUAN *et al.*, 2014) a secagem lenta favorece o posicionamento das partículas metálicas dentro dos nanotubos de carbono.

No fluxograma a seguir encontram-se descritos resumidamente os procedimentos adotados e a nomenclatura adotada para os catalisadores que serão utilizados ao longo da tese.

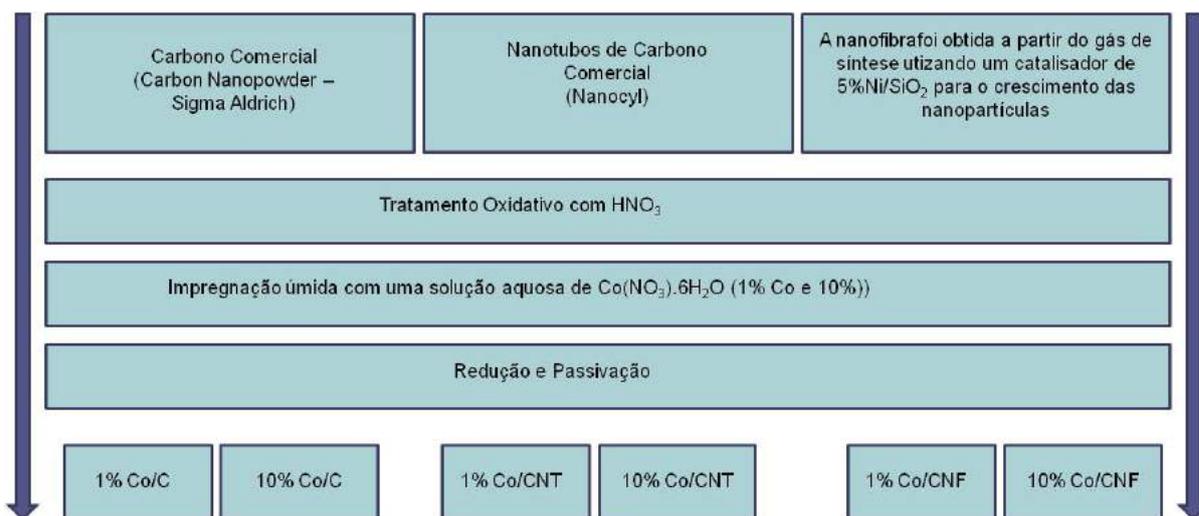


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental e nomenclatura adotada para os materiais preparados que serão apresentados nos resultados.

## 3.2 – Caracterização dos materiais preparados

### 3.2.1 – Adsorção de N<sub>2</sub>

A área específica dos materiais preparados foi obtida através do método BET, pela adsorção física de nitrogênio a 77 K, utilizando um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

A amostra foi submetida a pré-tratamento, no próprio aparelho, que consistiu no aquecimento de 200 mg de amostra a 623 K, permanecendo nessa temperatura até que fosse atingido o vácuo de 9  $\mu$ mHg. Após o tratamento, a amostra foi novamente pesada para a determinação de sua massa real.

### **3.2.2 – Difração de Raios X (DRX)**

As análises de DRX foram utilizadas com o objetivo de avaliar as fases cristalinas do material após os diversos tratamentos.

Foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Os dados foram coletados numa faixa de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ , usando-se uma varredura de  $0,02^\circ/\text{passo}$  e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

### **3.2.3 – Espectroscopia RAMAN**

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba/Jobin Yvon, modelo LabRAM 800 equipado com microscópio confocal Olympus, modelo BX40, acoplado a um detector CCD, utilizando como fonte de excitação um laser He-Ne ( $\lambda = 632\text{nm}$ ).

### **3.2.4 – Análise Termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica foi feita em um equipamento TA Instruments (SDT Q600) a fim de determinar a natureza e a quantidade de carbono formada na superfície do catalisador após as reações. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 1273 K, com taxa de aquecimento de 20 K/min e a variação de massa foi monitorada. Para comparar a natureza do carbono formado após a reação, com a do carbono proveniente do suporte, foram preparadas amostras com uma mistura física do catalisador fresco com carvão de silício na mesma proporção utilizada nos testes catalíticos, que ao longo da tese será definida como amostra em “branco”.

### **3.2.5 – Reação a Temperatura Programada (TPSR)**

A reação à temperatura programada (TPSR) foi realizada através da passagem de uma corrente composta por hélio saturado com água pelo leito catalítico contendo 50 mg de amostra. A mistura He/água foi obtida pela passagem de uma corrente de hélio por um saturador contendo água mantido à temperatura ambiente. A reação foi conduzida sob fluxo da mistura hélio/água (60 mL/min) e uma taxa de aquecimento de 10 K/min partindo da temperatura ambiente até 773 K, e permanecendo por 1 hora na temperatura de 773 K. A análise dos gases efluentes do reator foi realizada por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) que monitorou os seguintes sinais:  $m/z = 2$  ( $H_2$ ), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 ( $CH_4$ ), 17 e 18 ( $H_2O$ ), 28 (CO), 44 ( $CO_2$ ) através de um computador acoplado ao espectrômetro.

### **3.2.6 – Microscopia Eletrônica por Transmissão (MET)**

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada para determinar os tamanhos de partícula metálica das amostras antes e depois da reação, foram contadas pelo menos 200 partículas de cada amostra a fim de se determinar o tamanho de partícula médio. Primeiramente, as amostras foram suspensas em etanol e posteriormente transferidas para um porta amostra que consistia de um filme de carbono suportado em uma grelha de cobre. As medidas de MET foram realizadas num microscópio JEOL JEM 2010 operando a 200 kV e equipado de um canhão de elétrons  $LaB_6$ , de uma peça polar UHR (resolução 0.196 nm) e de um espectrómetro EDX (energy-dispersive X-ray) Pentafet LinK-Isis Si(Li) da Oxford Instruments.

### 3.2.7 – Tomografia Eletrônica

A tomografia eletrônica é uma ferramenta muito eficaz para explorar objetos nanométricos em três dimensões. Em nossas amostras, foi realizada a tomografia de campo claro com intervalo de inclinação de  $-70^\circ$  a  $73^\circ$ , com incremento angular de  $1^\circ$ . A série de inclinação foi alinhada com a ajuda de ETOMO. O software TomoJ foi usado para a reconstrução tomográfica com base no método ART de reconstrução. O software 3Dslicer foi usado para fazer modelos 3D para uma melhor representação das imagens obtidas. Estas medidas foram realizadas durante o período de doutorado sanduíche no “*Institut des Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon*” com um microscópio eletrônico ETEM Titan 80-300kV de FEI corrigido das aberrações na lente imagem (resolução 0.085 nm) pertencente ao CLYM (Consortium Lyon–Saint Etienne de Microscopie)

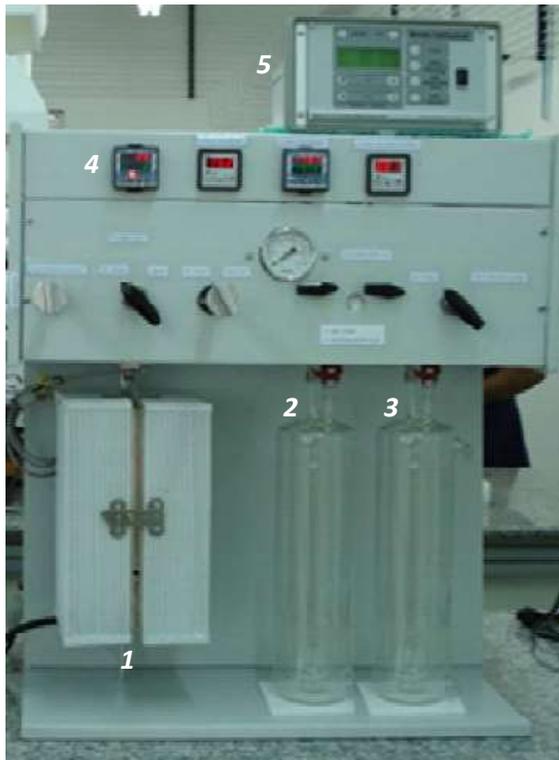
### 3.2.8 Espectroscopia por análises de absorção de raios X

Análises de absorção de raios-X foram realizadas para avaliar o grau de oxidação do Co pela mistura reacional durante a reação de reforma a vapor do etanol nos catalisadores preparados. Os estudos de absorção de raios X foram realizados na linha D04B-XAFS-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram feitas no modo de transmissão na borda K do Co. As amostras (pastilha de 2 mm com 20 mg amostra e 100 mg de nitreto de boro) foram posicionadas em um reator de quartzo, acoplado a um forno. As medidas de XANES foram realizadas durante a redução a 623 K por 1 h sob fluxo de uma mistura de 5%  $H_2/He$  e a reação de reforma do etanol a 773 K sob fluxo da mistura reacional com uma razão  $H_2O/etanol = 3$  (com composição de 5 % diluídas em He). Os espectros de XANES foram normalizados na borda K do Co usando uma função linear de primeira ordem e cortados em uma faixa de

energia adequada. As composições das fases contendo Co foram monitoradas durante a ativação da amostra e durante a reação por combinação linear dos espectros de XANES normalizados na borda K do Co (LC-XANES) dentro da faixa de energia, usando folha de Co e óxidos de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ ) como referências. O tratamento de dados foi realizado utilizando o software WinXAS

### **3.3 – Testes Catalíticos**

As reações de reforma a vapor do etanol foram realizadas em reator de quartzo à pressão atmosférica para todos os catalisadores estudados. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos a 623 K sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro (30 mL/min) por 1 h. Em seguida, foi feita uma purga sob  $\text{N}_2$  na mesma temperatura por 30 minutos. As reações foram realizadas na temperatura de 773 K. Foi utilizada uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}$ /etanol igual a 3,0. A mistura dos reagentes foi obtida através da passagem de duas correntes de  $\text{N}_2$  (30 ml/min cada) que foram passadas através de dois saturadores contendo água e etanol separadamente, que foram mantidos na temperatura necessária para obter a razão molar  $\text{H}_2\text{O}$ /etanol desejada. Na Figura 3.2 encontra-se uma imagem da unidade experimental que foi utilizada nos testes catalíticos.



- 1 – Forno
- 2 – Saturador contendo Água
- 3 – Saturador contendo Etanol
- 4 – Controlador de temperatura do forno
- 5 – Controlador de vazão dos gases

Figura 3.2 – Unidade experimental que foi utilizada nos testes catalíticos.

A fim de se observar a desativação dos catalisadores num curto espaço de tempo, foi utilizada uma pequena massa de catalisador (20 mg). As amostras foram diluídas com SiC (massa de SiC/massa de catalisador = 3,0). Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Micro GC Agilent 3000 A, equipado com três canais, com três detectores de condutividade térmica (TCD) e três colunas: uma peneira molecular, uma Poraplot Q e uma coluna OV-1.

A conversão do etanol e a distribuição dos produtos foram calculadas através das seguintes fórmulas:

$$X_{\text{etanol}} = \frac{(n_{\text{Etanol}})_{\text{entra}} - (n_{\text{etanol}})_{\text{sat}}}{(n_{\text{etanol}})_{\text{entra}}} \times 100$$

(equação 3.1)

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

(equação 3.2)

onde  $(n_x)_{\text{produzido}}$  = nº de mols produzidos de x (x = H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, metano, acetaldeído ou eteno) e  $(n_{\text{total}})_{\text{produzido}}$  = nº de mols de H<sub>2</sub> + nº de mols de CO + nº de mols de CO<sub>2</sub> + nº de mols de metano + nº de mols de acetaldeído + nº de mols de eteno (o nº de mols de H<sub>2</sub>O produzidos não estão incluídos).

Para a determinação do TOF (“*turnover frequency*”) foram utilizadas diferentes massas de catalisador (2,5-5,0 mg) a fim de se obter uma baixa conversão de etanol (iso-conversão). O TOF (mol<sub>EtOH</sub>/(mol C<sub>superfície</sub>.s)) foi calculado considerando a conversão inicial do etanol após 10 minutos de reação. Para o cálculo do TOF foi utilizado o tamanho de partícula metálica determinado através das análises de MET.

# CAPÍTULO 4

## – Resultados e discussões –

### 4.1 – Catalisadores contendo 1 % de cobalto

As imagens de MET obtidas para os suportes utilizados são apresentadas na Figura 4.1. Pode-se observar que a principal diferença entre os nanotubos de carbono (Figura 4.1 A) e as nanofibras de carbono (Figura 4.1 B) consiste na ausência da cavidade interna nas amostras de nanofibras de carbono devido a orientação das folhas de grafeno. Para os nanotubos de carbono as folhas de grafeno são paralelas ao eixo dos tubos. Já para a amostra de carbono amorfo observa-se a presença de folhas de grafeno não ordenadas (Figura 4.1 C).

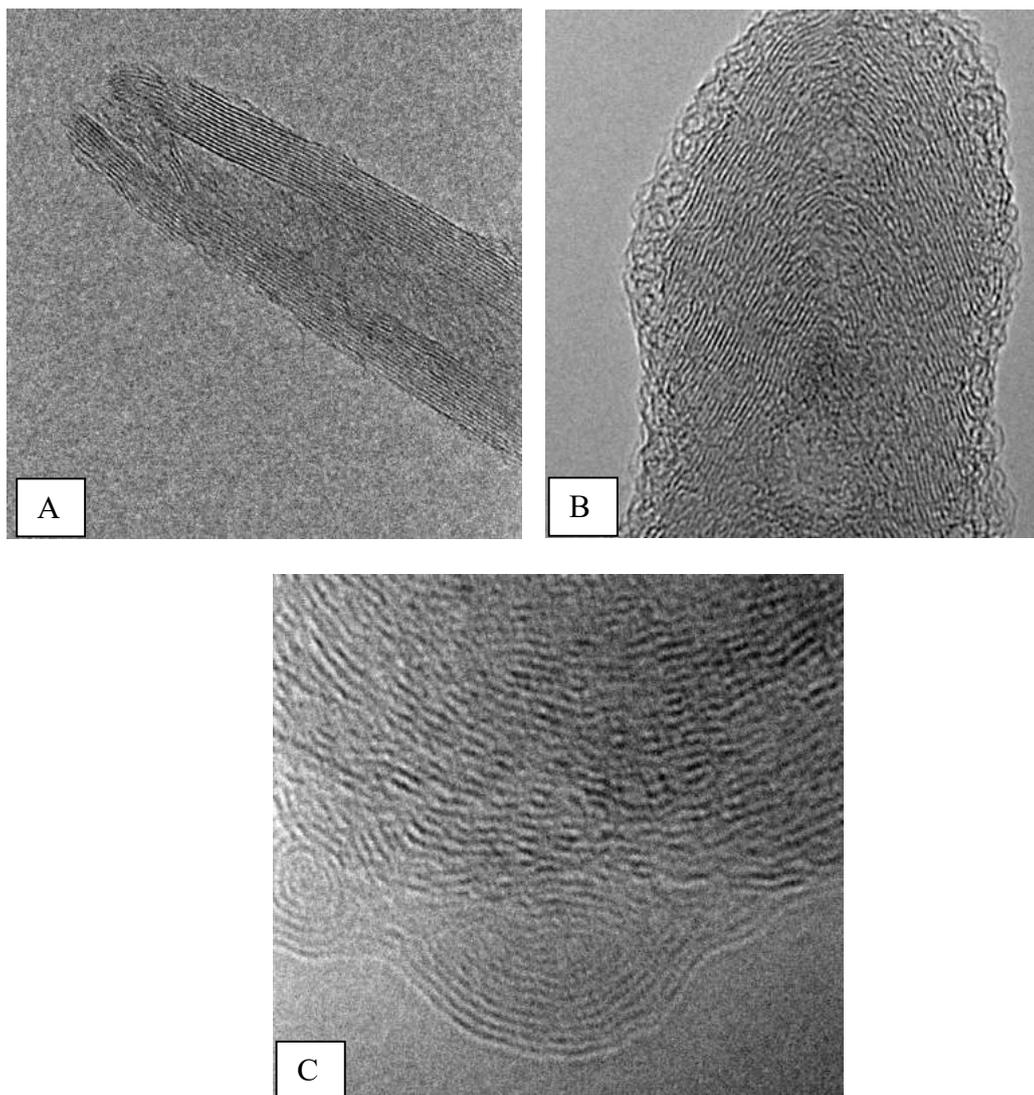


Figura 4.1 – Imagens de MET obtidas para os suportes utilizados: (A) nanotubos de carbono, (B) nanofibras de carbono e (C) carbono amorfo

Na Figura 4.2 estão representados os difratogramas obtidos das amostras 1 % Co/C, 1 % Co/CNF e 1 % Co/CNT. Todas as amostras apresentaram as linhas de difração características do carbono grafite (JCPDS 41-1478). Observa-se que o material 1% Co/CNF apresenta linhas de difração de maior intensidade, o que está possivelmente relacionado ao maior número de folhas de grafeno “empilhadas”, como é possível observar através das análises de MET dos suportes (Figura 4.1), conferindo às nanofibras de carbono uma maior cristalinidade que os demais materiais. Em nenhum

dos difratogramas foi possível observar as linhas de difração referentes ao cobalto metálico, o que provavelmente está relacionado ao baixo teor de Co utilizado, dificultando assim sua visualização através desta técnica de caracterização.

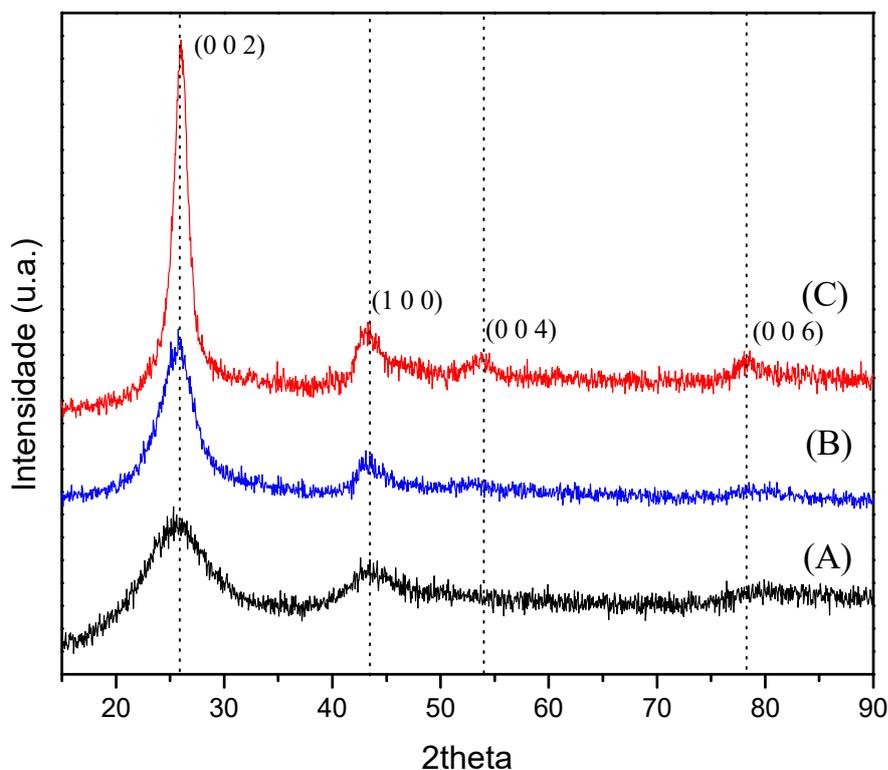


Figura 4.2 – Difratogramas dos catalisadores: (A) 1%Co/C, (B) 1%Co/CNT e (C) 1%Co/CNF.

Os espectros de Raman das amostras preparadas são apresentados na Figura 4.3. Pode-se observar a presença de duas bandas: uma em torno de  $1330\text{ cm}^{-1}$  e outra entre  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ . A banda localizada em  $1330\text{ cm}^{-1}$ , chamada de banda D, está relacionada à desordem da estrutura cristalina do material (carbono com hibridização  $sp^3$ ) (WU *et al.*, 2013). Já a banda localizada entre  $1570\text{ – }1600\text{ cm}^{-1}$ , apresenta dois componentes; a banda localizada a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , chamada de banda G, está relacionada ao carbono não defeituoso (hibridização  $sp^2$ ); já a banda localizada  $1600\text{ cm}^{-1}$  (também chamada de banda  $G^+$ ) segundo a literatura apresenta uma relação com o diâmetro dos

nanotubos, o que explicaria o fato desta banda não aparecer na amostra suportada em carvão (DRESSELHAUS *et al.*, 2007).

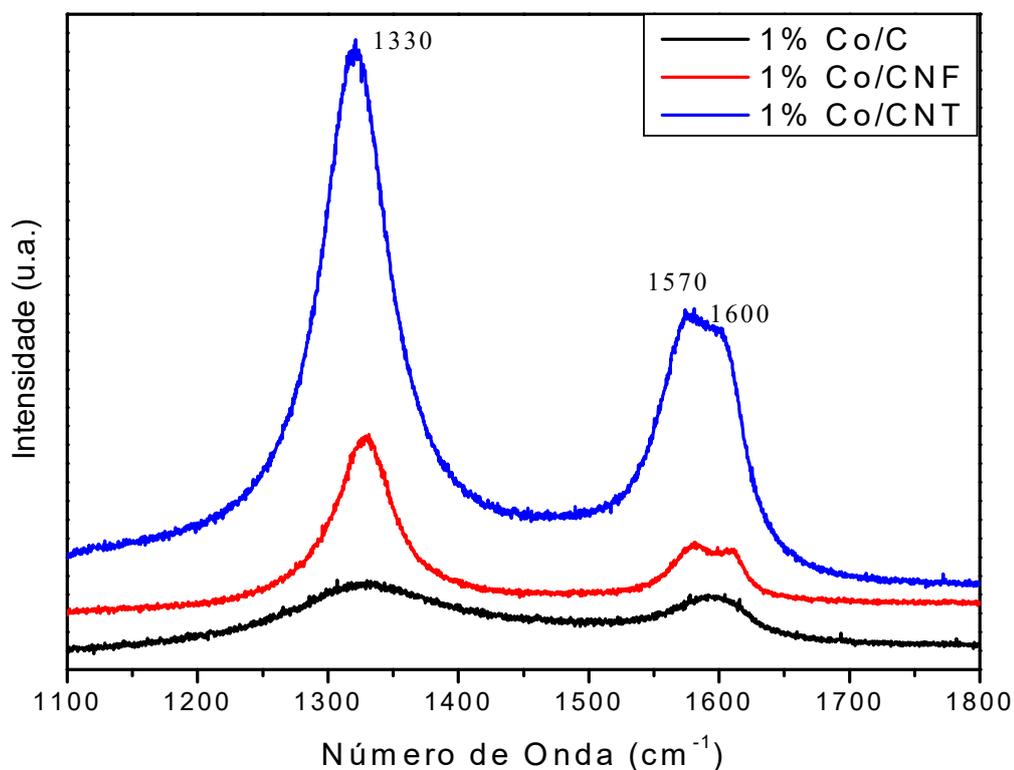


Figura 4.3 – Espectro Raman das amostras preparadas

Segundo a literatura, a posição e a largura da banda D também pode fornecer informações a respeito da forma do carvão utilizado (BELIN *et al.*, 2005). Por exemplo, o carbono amorfo apresenta uma banda com elevada largura ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ). Já a banda D no intervalo entre  $1285 - 1330 \text{ cm}^{-1}$  e com largura de linha entre  $10 - 30 \text{ cm}^{-1}$  são características de nanotubos de carbono de parede simples. Formas mais cristalinas como o grafite e nanotubos de carbono de paredes múltiplas mostram uma banda D em torno de  $1305 - 1330 \text{ cm}^{-1}$  e largura entre  $30 - 60 \text{ cm}^{-1}$ . Nesta tese, a amostra 1 % Co/C apresentou largura da banda D de  $135 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que as amostras suportadas em nanotubos e nanofibras de carbono apresentaram respectivamente,  $45$  e  $53 \text{ cm}^{-1}$ . Estes

resultados indicam a presença de carbono amorfo (Co/C) e grafite e nanotubos de carbono (Co/CNT e Co/CNF).

Uma relação entre as intensidades das bandas D e G pode ser obtida por meio da seguinte expressão:

$$\frac{\text{Banda D}}{\text{Banda G}} = \text{Grau de Desordem} \equiv \frac{I_D}{I_G}$$

A razão  $I_D/I_G$  permite calcular o grau de desordem. Por exemplo, no caso de nanotubos “perfeitos”, esta razão assume um valor nulo, enquanto que nos nanotubos de carbono contendo imperfeições, como aqueles que passaram por tratamentos oxidativos, tendem a apresentar valores superiores a um. Os dados apresentados na Tabela 4.1 mostram as razões  $I_D/I_G$  para os catalisadores preparados. Em nosso trabalho, os catalisadores suportados na nanofibra de carbono apresentaram o maior valor para a razão  $I_D/I_G$ , o que pode ser atribuído ao maior número de folhas de grafeno deste material como visto nas imagens de MET.

Tabela 4.1. Razões  $I_D/I_G$  obtidos através das análises de RAMAN nos catalisadores preparados

Catalisador	$I_D/I_G$
1% Co/C	1,27
1% Co/CNF	3,24
1% Co/CNT	2,13

Recentemente, foi reportado na literatura (MOSQUERA *et al.*, 2014) que a razão  $I_D/I_G$  também seria um indicativo da cristalinidade em materiais de carbono. Quanto maior a razão, maior a cristalinidade do material, o que iria de acordo com os resultados de DRX e MET, onde as amostras suportadas em nanofibras apresentaram maior intensidade que as demais e também maior razão  $I_D/I_G$ .

Imagens de MET (Figura 4.4) foram utilizadas para determinar o tamanho das partículas de cobalto em cada catalisador (mais imagens dos catalisadores, assim como o histograma de partículas, podem ser encontrados no Anexo II). Na amostra suportada em nanotubos de carbono observa-se a presença da partícula metálica dentro e fora dos nanotubos de carbono (Figura 4.4 C). Para as amostras suportadas em nanofibras de carbono e carvão ativado, observa-se a presença das partículas metálicas suportadas na superfícies dos materiais de carbono. As amostras 1%Co/CNT apresentaram os maiores diâmetros de partícula de cobalto, 4,6 nm; enquanto que as amostras 1%Co/CNF e 1%Co/C exibiram, respectivamente, 2,6 e 2,9 nm.

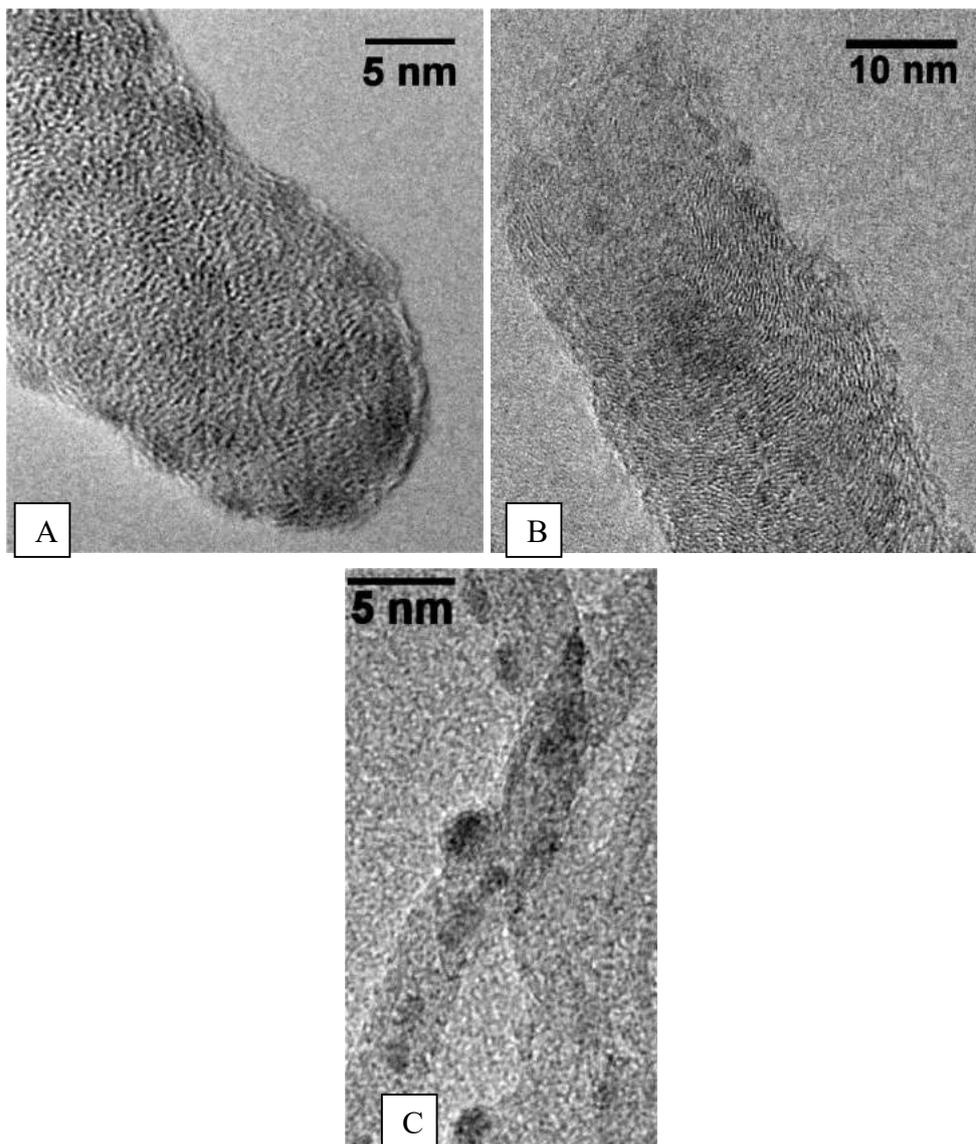


Figura 4.4 – Imagens de MET obtidas para os catalisadores: (A) 1%Co/C, (B) 1%Co/CNF e (C) 1 % Co/CNT.

Nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentados os resultados de conversão do etanol e distribuição de produtos na reação de reforma a vapor do etanol para os catalisadores 1% Co/C, 1% Co/CNT e 1% Co/CNF, respectivamente.

Foram realizados testes catalíticos para os suportes puros (sem metal) e todos apresentaram uma conversão muito baixa (em torno de 5%) e aproximadamente igual ao experimento realizado com SiC (reação em fase homogênea). Estes resultados indicam que os diferentes suportes utilizados não apresentam atividade para a reação de

reforma a vapor do etanol. Sendo assim, podemos concluir que a reação de reforma a vapor do etanol ocorre exclusivamente nas partículas metálicas de cobalto.

Os catalisadores 1% Co/C (Figura 4.5) e 1% Co/CNF (Figura 4.7) apresentaram conversão inicial de aproximadamente 60%, enquanto que o catalisador 1% Co/CNT (Figura 4.6) apresentou conversão inicial de aproximadamente 40%. Em todas as amostras houve perda de atividade com o decorrer da reação, sendo que essa perda foi mais acentuada nos catalisadores 1% Co/C e 1% Co/CNT. O catalisador 1% Co/CNF apresentou uma pequena queda de conversão, mostrando-se mais estável do que os demais catalisadores testados.

Com relação à distribuição de produtos, foi observada a formação de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e acetaldeído em todos os testes realizados. O hidrogênio foi o principal produto da reação em todos os testes. Nos catalisadores 1% Co/C e 1% Co/CNT foi detectada uma grande quantidade de acetaldeído. Já no catalisador 1% Co/CNF, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foram os principais produtos formados.

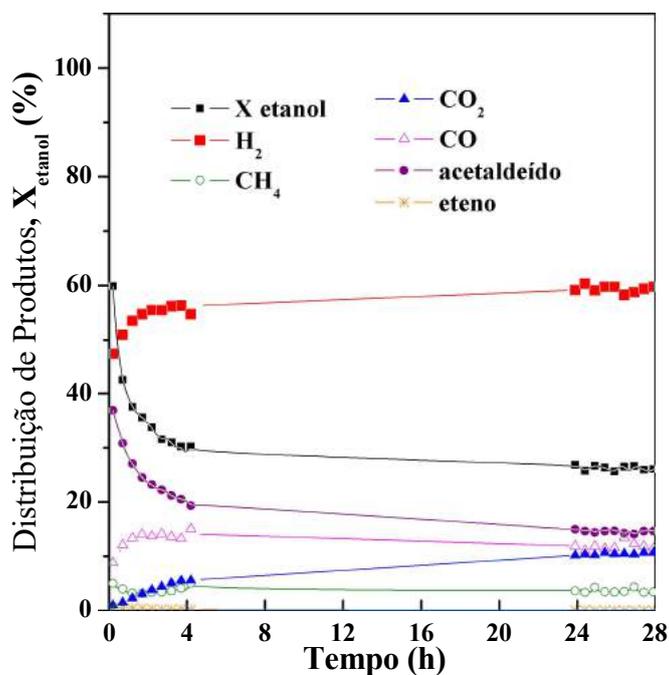


Figura 4.5. Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K sobre o catalisador 1% Co/C.

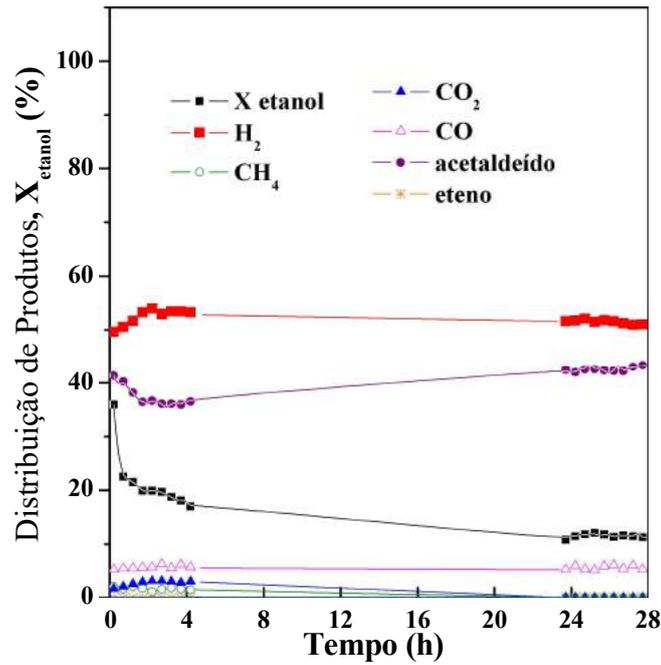


Figura 4.6. Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K sobre o catalisador 1% Co/CNT.

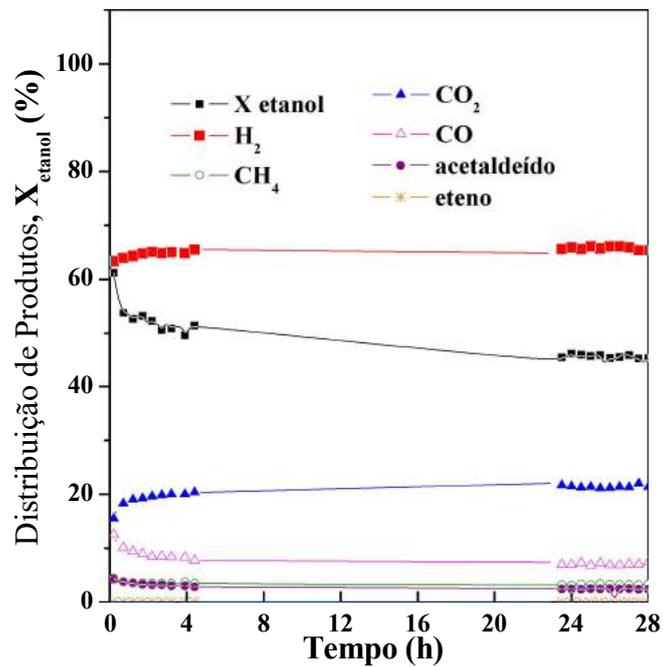


Figura 4.7. Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K sobre o catalisador 1% Co/CNF.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, o mecanismo da reação de reforma a vapor do etanol é bastante complexo, podendo ocorrer várias reações em paralelo (MATTOS *et al.*, 2012; ZANCHET *et al.*, 2015). A partir dos produtos obtidos, nota-se que a reação de desidrogenação do etanol a H<sub>2</sub> e acetaldeído foi favorecida nos catalisadores 1% Co/C e 1% Co/CNT.

Com o objetivo de avaliar a causa da desativação dos catalisadores durante a reação, foram realizadas análises termogravimétricas dos catalisadores usados. Os perfis de TPO apresentados na Figura 4.8 mostram a oxidação dos suportes carbonáceos. Pode-se observar que os catalisadores 1% Co/C e 1% Co/CNF apresentaram um pico de oxidação a 728 K, com um ombro a 775 K. Já no catalisador 1% Co/CNT, a oxidação aconteceu em uma temperatura superior (903 K), o que evidencia uma maior resistência térmica característica dos nanotubos de carbono.

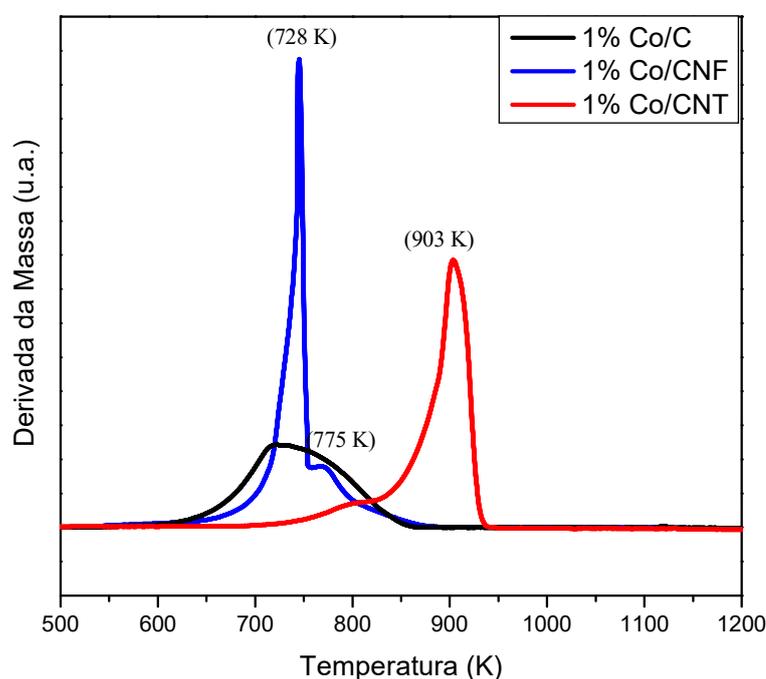


Figura 4.8. Análise termogravimétrica dos resíduos de reação.

A fim de determinar a quantidade de carbono formado durante a reação, comparou-se a perda de massa dos resíduos com a perda de massa observada nos catalisadores frescos, antes da reação (Figura 4.9).

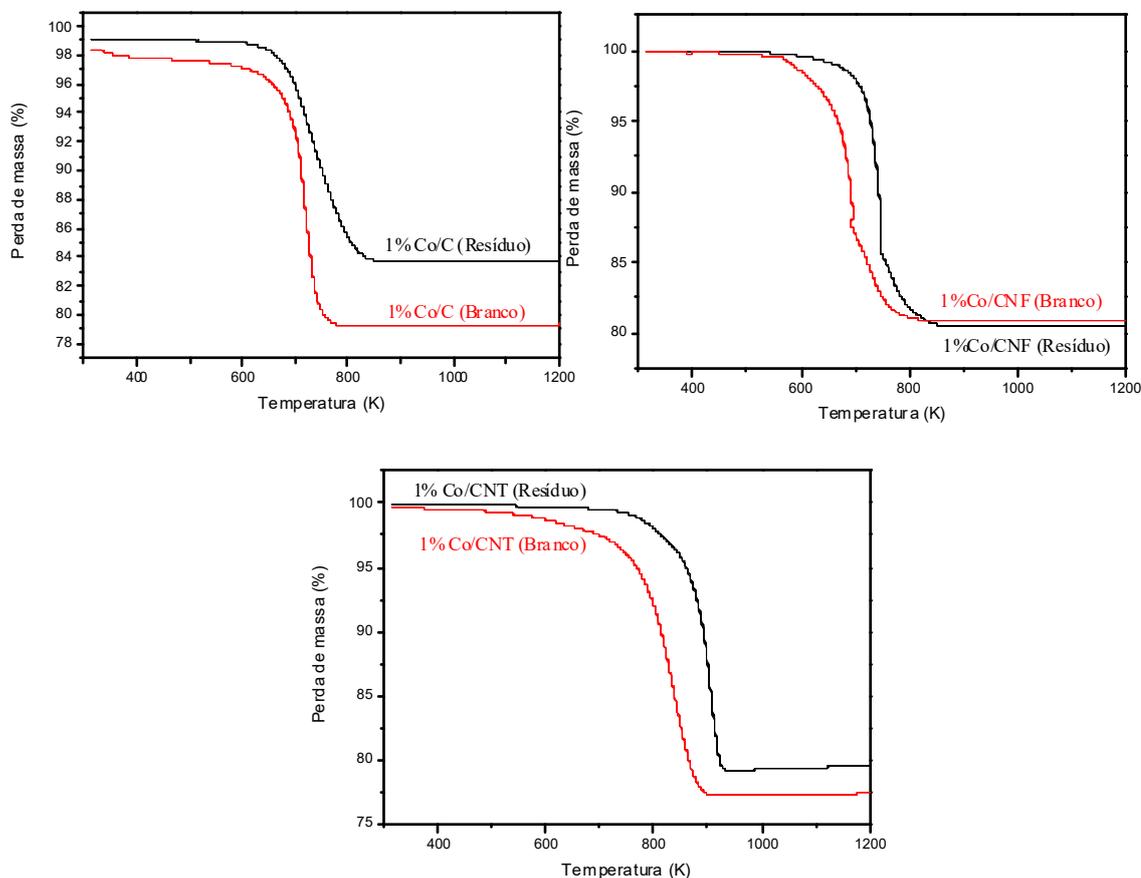


Figura 4.9. Variação da perda de massa dos catalisadores usados comparada com seu respectivo branco.

A variação da perda de massa nos catalisadores antes e depois da reação foi praticamente a mesma para o catalisador 1%Co/CNF, sendo que para as amostras 1%Co/CNT e 1%Co/C, observou-se que o resíduo de reação exibiu menos perda de massa que seu respectivo catalisador fresco, mas o que não foi significativo (menor que 2 %), o que indica que a desativação dos catalisadores não está relacionada à formação de filamentos de carbono nem ao bloqueio da fase ativa por formação de carbono amorfo.

A fim de verificar se a água proveniente da carga seria capaz de promover a degradação dos suportes utilizados durante a reação foram realizadas análises de TPSR com água, que são apresentadas na Figura 4.10.

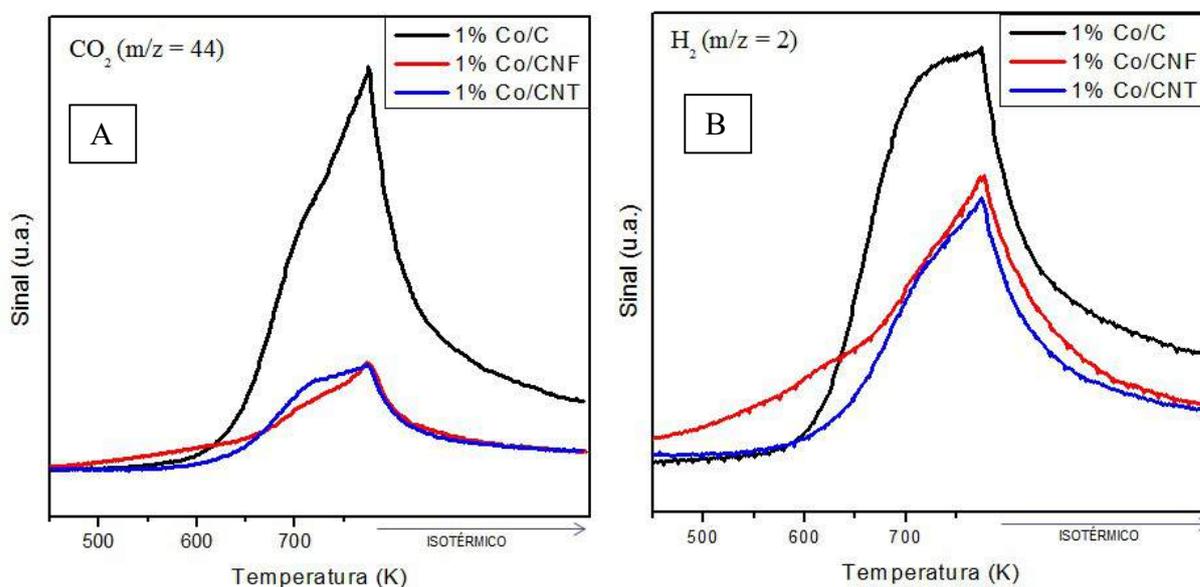
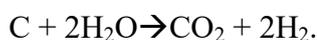


Figura 4.10. Resultados do TPSR com água da temperatura ambiente até a temperatura de 773 K dos catalisadores preparados.

Nas 3 amostras em que foram feitas as análises, os principais produtos observados foram CO<sub>2</sub> (Figura 4.10A) e H<sub>2</sub> (Figura 4.10B), que seriam provenientes da reação de gaseificação do carbono:



Na amostra 1%Co/CNT também foram detectados traços de CH<sub>4</sub>.

Estes resultados indicam que o carbono do suporte estaria sendo parcialmente oxidado pela água. A partir dos perfis de TPSR foi possível calcular a quantidade de carbono que estaria sendo oxidado em cada amostra, e esses resultados encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Quantidade de carbono oxidado pela água calculado através da análise de TPSR.

Amostra	M <sub>carbono</sub> (mg)	Perda de Massa (%)
1% Co/C	0,78	1,6
1% Co/CNF	0,28	0,56
1% Co/CNT	0,32	0,64

Apesar de ter ocorrido a oxidação do carbono do suporte em todas as amostras, os valores indicam que essa perda de massa não é significativa. Na amostra em que houve uma maior oxidação do suporte (1% Co/C), a perda de massa representa menos de 2% da massa total da amostra utilizada na análise. Portanto, pode-se considerar que não há destruição significativa do suporte durante a reação.

A oxidação da partícula metálica pela água da corrente de alimentação é uma outra possibilidade para explicar a desativação dos catalisadores durante a reação de reforma a vapor do etanol (ÁVILA-NETO *et al.*, 2012; PEREIRA *et al.*, 2008). Análises de in situ XANES de catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> com diferentes tamanhos de partícula revelaram que as partículas metálicas eram oxidadas quando expostas a uma corrente de H<sub>2</sub>O/He e aquecidas até 673 K (SAID *et al.*, 2006). Foi observado, também, que a extensão da oxidação era dependente do tamanho da partícula metálica, com partículas grandes sofrendo menor oxidação enquanto que partículas com menores tamanhos de partículas sofriam uma oxidação significativa. ÁVILA-NETO *et al.* (2012) também mostraram que as partículas metálicas de cobalto foram oxidadas pela água da alimentação no início da reação de reforma a vapor do etanol. Entretanto, o gás de síntese produzido durante a reação reduziu novamente as partículas de óxido de cobalto à cobalto metálico.

Desta maneira foram realizados estudos de XAS *in situ* a fim de determinar se a oxidação da partícula metálica poderia ser responsável pela desativação observada. A amostra 1 % Co/CNT foi a amostra que exibiu uma maior desativação e por isso foi selecionada para realização das análises de XAS *in situ*.

Na figura 4.11 são exibidos os espectros de XANES na borda K do cobalto da amostra 1 % Co/CNT sob diferentes tratamentos.

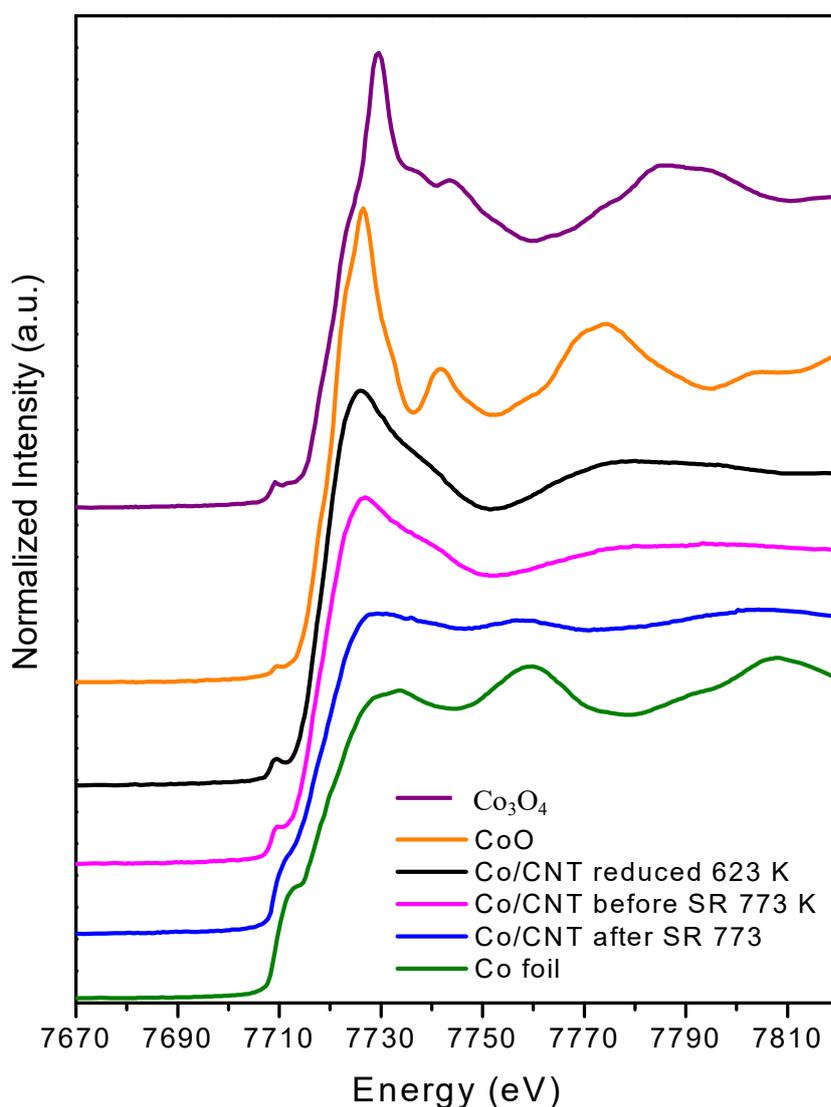


Figura 4.11. Espectros de XANES na borda K do cobalto da amostra 1% Co/CNT após diferentes tratamentos.

Após a redução a 623 K sob fluxo de uma mistura contendo 5 % H<sub>2</sub> em He, o espectro de XANES revelou que parte do cobalto ainda continua na forma de óxido. No entanto, após o início da reação de reforma a vapor do etanol a intensidade da linha branca do espectro indica que parte do óxido de cobalto foi reduzido a cobalto metálico pelo gás de síntese produzido na reação.

Através da combinação linear dos espectros de XANES na borda K (Figura 4.12) do cobalto foi possível determinar a quantidade de cobalto na forma metálica e/ou óxido após os diferentes tratamentos.

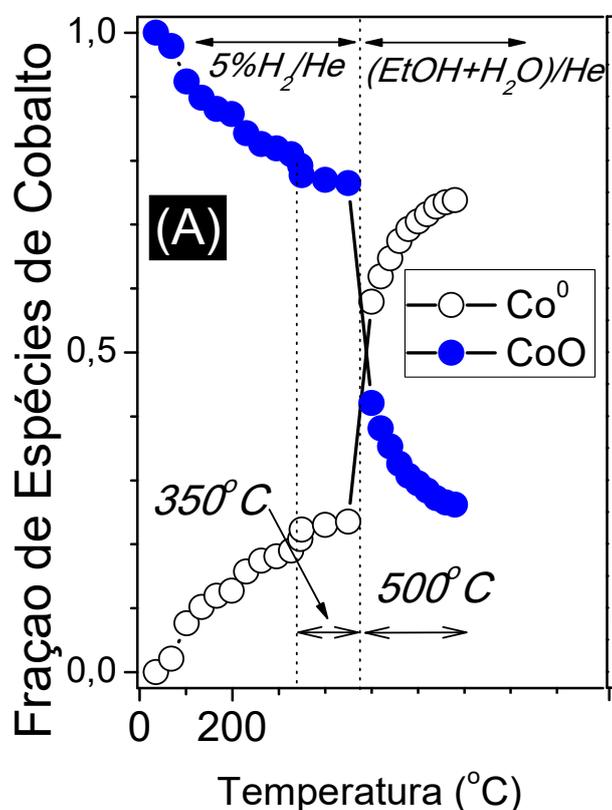


Figura 4.12. Combinação linear dos espectros de XANES na borda K do cobalto para a amostra 1% Co/CNT após diferentes tratamentos.

A amostra preparada, que havia sido previamente reduzida a 623 K e passivada, continha principalmente CoO, indicando que o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi apenas parcialmente reduzido a CoO. A redução in situ sob fluxo de H<sub>2</sub>/He a 623 K levou ao aparecimento de cobalto

metálico (em torno de 30%). No entanto, a fração de cobalto metálico aumentou significativamente quando a mistura reacional foi inserida no reator a 773 K. Após 1 hora de reação, o grau de redução do óxido aumentou significativamente (75%), o que demonstra que o óxido de cobalto é reduzido na presença do gás de síntese que é produzido durante a reação de reforma a vapor do etanol. Estes resultados estão de acordo com os testes catalíticos, onde se observa que no início da reação há um decaimento da seletividade para acetaldeído. Uma vez que a desidrogenação do etanol é promovida pelas partículas de óxido de cobalto (PEREIRA *et al.*, 2008), sua redução ocasiona uma diminuição na seletividade para acetaldeído. Paralelamente, observou-se um aumento na seletividade para H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, devido à reação de reforma a vapor do etanol que ocorre nas partículas metálicas. Este resultado, foi mais significativo nas amostras 1 % Co/C e 1 % Co/CNT, que exibiram uma maior quantidade de acetaldeído no início da reação. Levando em consideração que os sítios ativos para a reação de reforma a vapor do etanol (cobalto metálico) são restaurados durante a reação, pode-se eliminar a possibilidade de oxidação das partículas metálicas serem a causa da desativação dos catalisadores.

Foram registrados espectros de EXAFS após a reação da reforma a vapor do etanol durante 1 hora e resfriamento do catalisador até à temperatura ambiente sob fluxo de He para obter informação sobre o número de coordenação (N) e a distância da ligação Co-Co (R) para as partículas de cobalto presentes no catalisador. O espectro de EXAFS após a reação mostra dois picos, que podem ser atribuídos o primeiro ao Co-O e o segundo ao Co-Co (Fig 4.13). Os resultados de ajuste do EXAFS para a primeira esfera de coordenação são mostrados na Tabela 4.3 Os números médios de coordenação de Co-Co e Co-O foram 6 e 2, respectivamente, indicando que Co permanece parcialmente oxidado após a reação.

Tabela 4.3 – Ajustes de EXAFS para a amostra 1%Co/CNT após reação e resfriamento a temperatura ambiente.

Amostra	R (Å)	N	$\sigma^2$ ( $10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ )	$E_0$ (eV)	R(%)	$\Delta k$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\Delta r$ (Å)
1%CoCNT	Co-Co: 2.51±0.01	Co-Co: 6±2	8±5	Co- Co:4±3	0.6	2-7.5	1.2-2.6
	Co-O: 2.13±0.01	Co-O: 2.0±0.9		Co-O: 6±2			

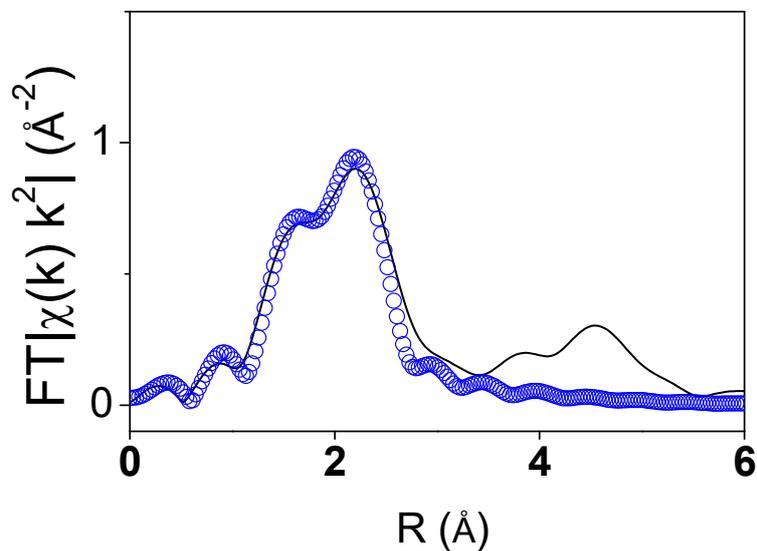


Figura 4.13. Espectro EXAFS da amostra 1% Co/CNT após reação e resfriamento a temperatura ambiente

Finalmente, foi avaliado o papel da sinterização das partículas metálicas na desativação dos catalisadores a base de Co na reação de reforma a vapor do etanol. As imagens MET dos catalisadores usados foram usadas para determinar o tamanho de partícula metálica após a reação de reforma a vapor do etanol durante 28 h (Figura 4.14). Para o catalisador 1 % Co/C, que antes da reação apresentou um diâmetro de 2,5 nm, foi encontrado um tamanho médio de partícula de 6,3 nm após a reação. O catalisador 1 % Co/CNT exibiu um aumento no tamanho de partícula de 4,9 para 8,1 nm

durante a reação. Estes resultados revelaram que houve uma significativa sinterização das partículas de Co durante a reação de reforma a vapor do etanol nestes catalisadores, o que poderia ser a principal causa de desativação dos catalisadores.

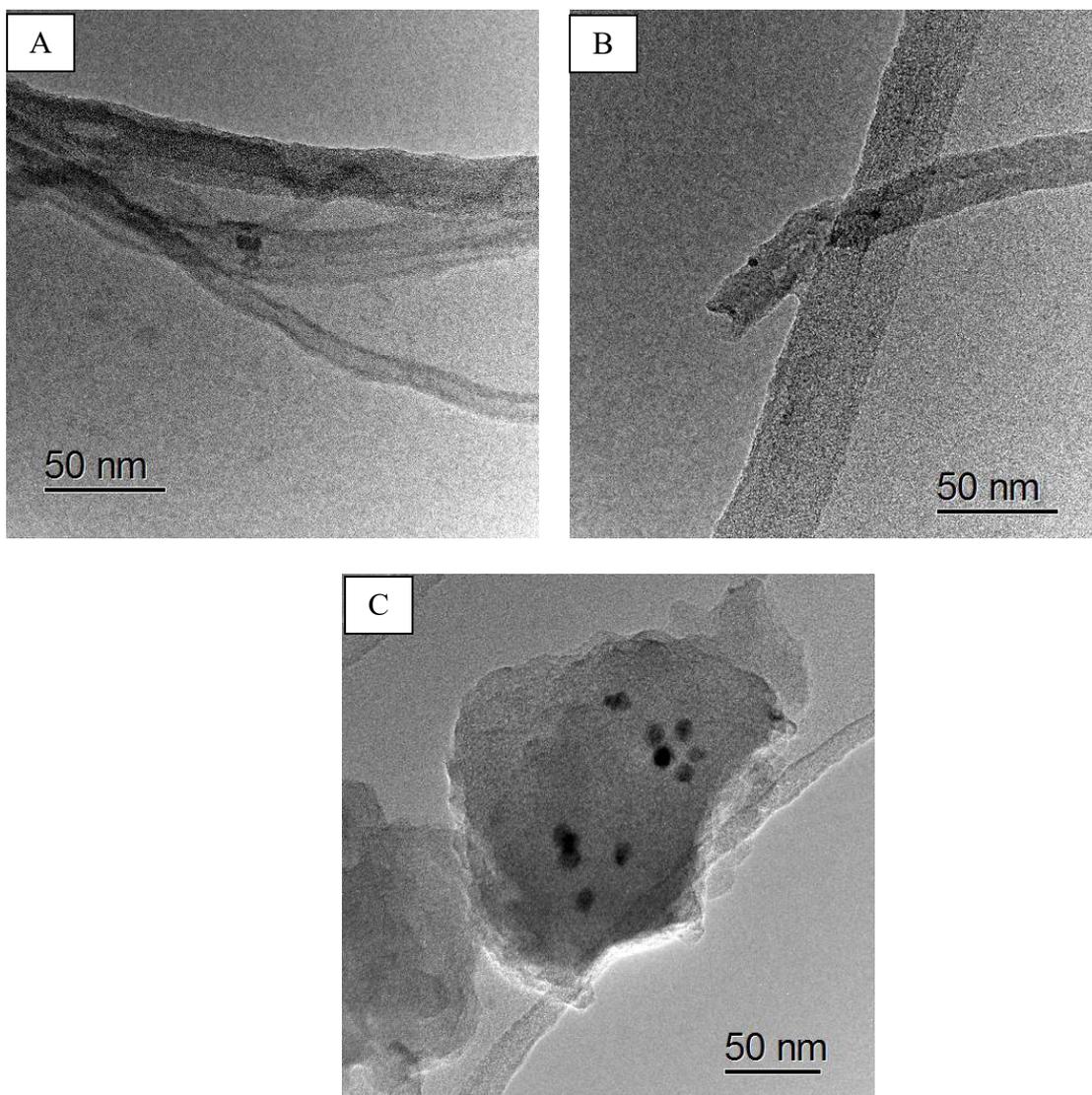


Figura 4.14. Imagens de MET após reação de reforma a vapor do etanol nas amostras:

(A) 1% Co/CNT, (B) 1% Co/CNF e (C) 1% Co/C.

DA SILVA *et al.* (2014) construíram um gráfico dos valores de TOF para a reação de reforma a vapor do etanol em função do tamanho de partícula de cobalto para catalisadores suportados em nanofibras de carbono. Foi observado que o TOF aumentou

à medida que o tamanho de partícula de Co diminuiu. Considerando esta curva, catalisadores com partículas de cobalto em torno de 2,5 nm apresentaram um TOF em torno de  $10 \text{ s}^{-1}$ , o que é bem próximo aos resultados encontrados para as amostras frescas de 1% Co/CNF e 1% Co/C em nosso trabalho com tamanhos de partícula de cobalto inicial de 2,9 nm e 2,6 nm, respectivamente. A amostra suportada em nanotubos de carbono, com tamanho inicial de partícula de 4,9 nm apresentou um valor de TOF de  $6,2 \text{ s}^{-1}$ . De acordo com esta curva proposta por DA SILVA *et al.* (2014), catalisadores com partículas de cobalto com diâmetro de 5 nm exibiram valores de TOF em torno de  $5 \text{ s}^{-1}$ , o que vai de acordo com os valores obtidos neste trabalho.

Levando em consideração a curva do tamanho de partícula versus TOF relatada por DA SILVA *et al.* (2014), foi possível estimar o TOF dos catalisadores do nosso trabalho após 28 h de reação para, em seguida, comparar com o grau de desativação exibido por cada catalisador. Após a reação, a amostra 1% Co/C exibiu tamanho de partícula de Co de 6,3 nm, que deveria corresponder a um TOF de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Esta queda no TOF durante a reação está de acordo com o grau de desativação observado para este catalisador, onde no teste catalítico se observa que a queda de atividade também foi de 50%. Isto também foi observado para a amostra 1% Co/CNT, cujo valor de TOF diminuiu de  $6,2 \text{ s}^{-1}$  no início para  $4,5 \text{ s}^{-1}$  no final da reação. Estes resultados sugerem que a desativação das amostras é principalmente devido à sinterização das partículas metálicas.

## 4.2 – Catalisadores contendo 10 % de cobalto

Foi preparada uma nova série de amostras utilizando os mesmos suportes das amostras apresentadas no item 4.1 porém aumentou-se o teor de cobalto de 1 para 10% afim de se avaliar o efeito do teor metálico na reação de reforma a vapor do etanol.

Na Figura 4.15 estão representados os difratogramas obtidos para as amostras 10%Co/CNT, 10%Co/CNF e 10%Co/C. Assim como nos catalisadores contendo 1% de cobalto, todas as amostras apresentaram linhas de difração características do carbono grafítico. A fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 43-1003) só foi observada nos catalisadores suportados em CNT e CNF. Observa-se que no material 10 %Co/CNF, as linhas de difração tanto do suporte quanto do óxido metálico aumentaram de intensidade, o que indica que houve um aumento da cristalinidade desses materiais.

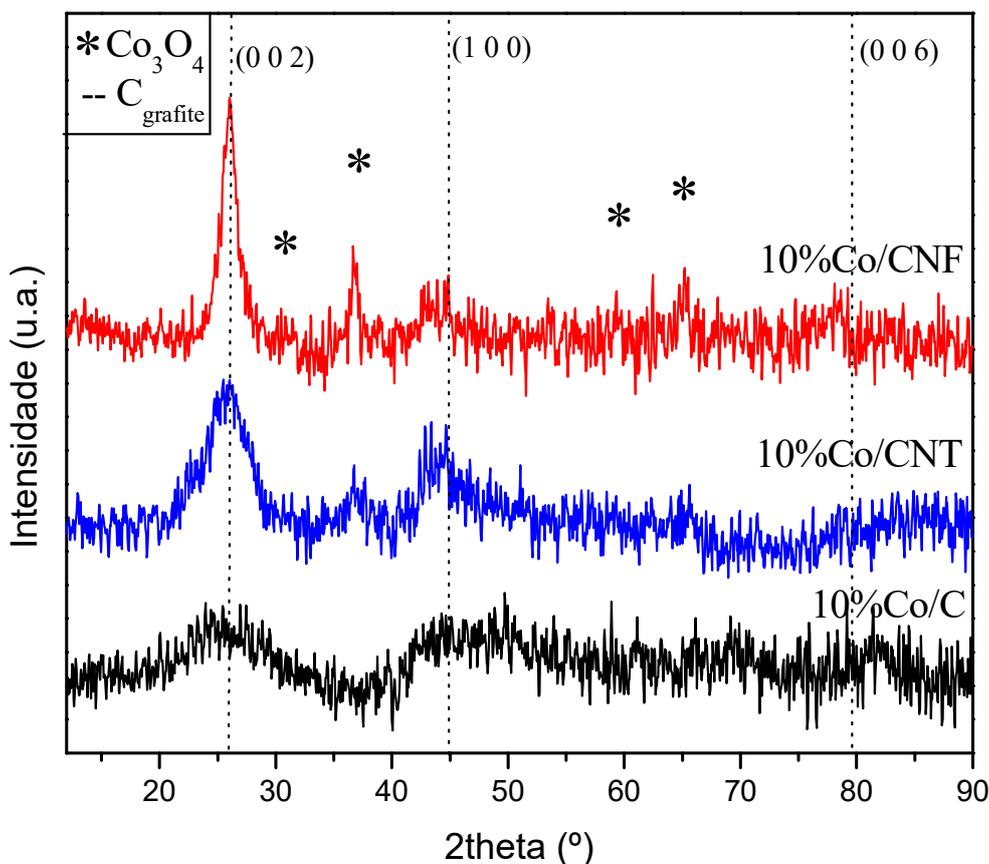


Figura 4.15 - Difratogramas dos catalisadores contendo 10 % de cobalto.

Os espectros de Raman das amostras preparadas são apresentados na Figura 4.16. Assim como nas amostras contendo 1 % de cobalto, observa-se a presença de duas bandas: uma em torno de  $1330\text{ cm}^{-1}$  (Banda D) e outra entre  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  (Banda G).

Assim como foi feito para as amostras contendo 1 % de cobalto, foi feita a comparação das larguras das bandas do espectro de RAMAN, que segundo a literatura podem fornecer informações a respeito da forma do carvão utilizado (BELIN *et al.*, 2005). A amostra 10 % Co/C apresentou largura da banda D de  $125\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que as amostras suportadas em nanotubos e nanofibras de carbono apresentaram larguras de  $42$  e  $57\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

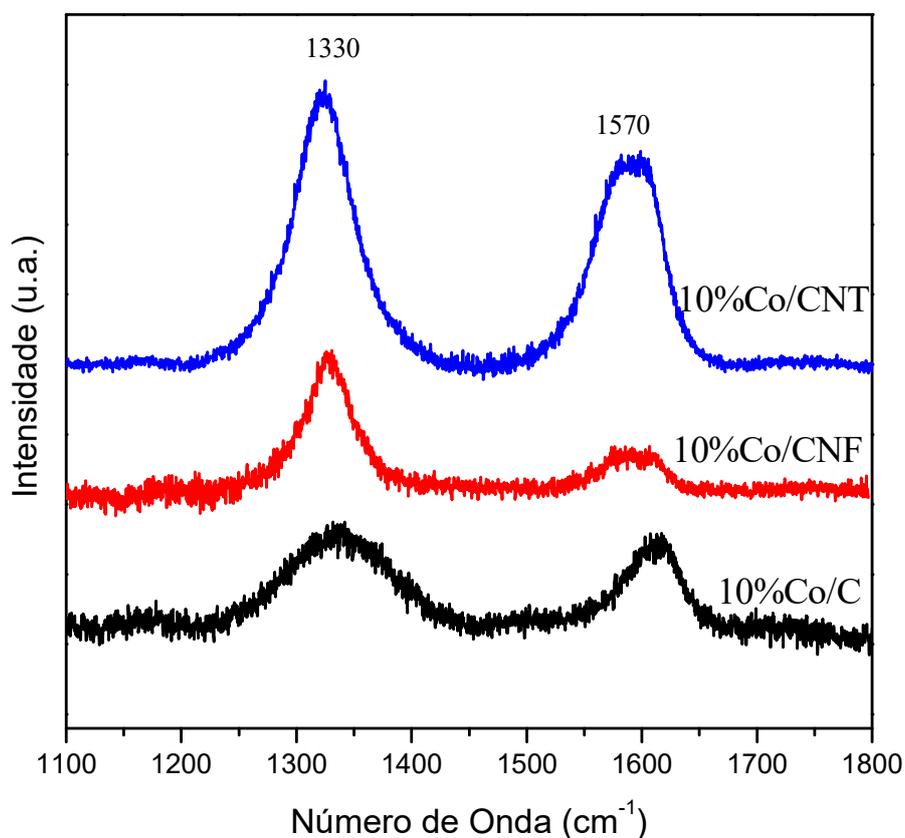


Figura 4.16 Espectros de Raman dos catalisadores contendo 10 % de cobalto.

As razões  $I_D/I_G$  calculadas para os catalisadores com 10% de cobalto, encontram-se na Tabela 4.4. Quando comparados aos catalisadores com 1 % de carvão, observa-se que não houve significativa variação da razão  $I_D/I_G$ , indicando que o aumento do teor metálico não alterou de maneira significativa as estruturas dos suportes.

Tabela 4.4 Razões  $I_D/I_G$  obtidos através das análises de RAMAN nos catalisadores com 10 % de cobalto.

Catalisador	$I_D/I_G$
10% Co/C	1,22
10% Co/CNF	3,47
10% Co/CNT	1,33

Imagens de MET foram utilizadas para determinar o tamanho da partícula de cobalto nas amostras preparadas. Para a amostra 10% Co/C (Figura 4.17), obteve-se um diâmetro de partícula médio de 7,9 nm e para a amostra 10% Co/CNF (Figura 4.18) o diâmetro de cobalto obtido foi de 8,6 nm. Na amostra 10 % Co/CNT (Figura 4.19) observa-se a presença de partículas metálicas dentro e fora dos nanotubos de carbono. Desta maneira, foram feitas duas contagens diferentes dos tamanhos de partícula: as partículas localizadas dentro dos tubos, tiveram diâmetro médio de partícula metálica de 4,9 nm, enquanto que as partículas localizadas na parte externa possuem diâmetro médio de 9,3 nm. Esses resultados reforçam a teoria de que a quando as partículas metálicas são posicionadas no interior dos tubos, obtem-se um menor tamanho de partícula. Além disso, foi feita estatística da quantidade de partículas que estão

posicionadas dentro dos tubos, onde observou-se que para este método de preparo, apenas 40% das partículas estão localizadas dentro dos tubos. Comparados aos catalisadores de 1 % de cobalto, observa-se que de forma geral obteve-se um tamanho significativamente maior nas amostras com maior teor metálico.

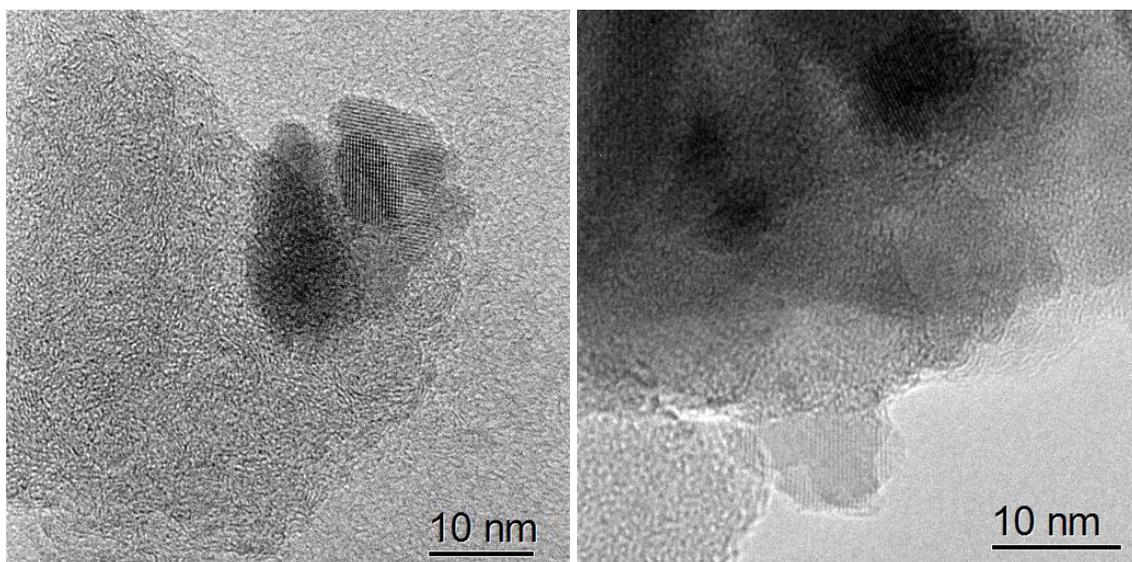


Figura 4.17 – Imagens de MET obtidas para a amostra 10% Co/C

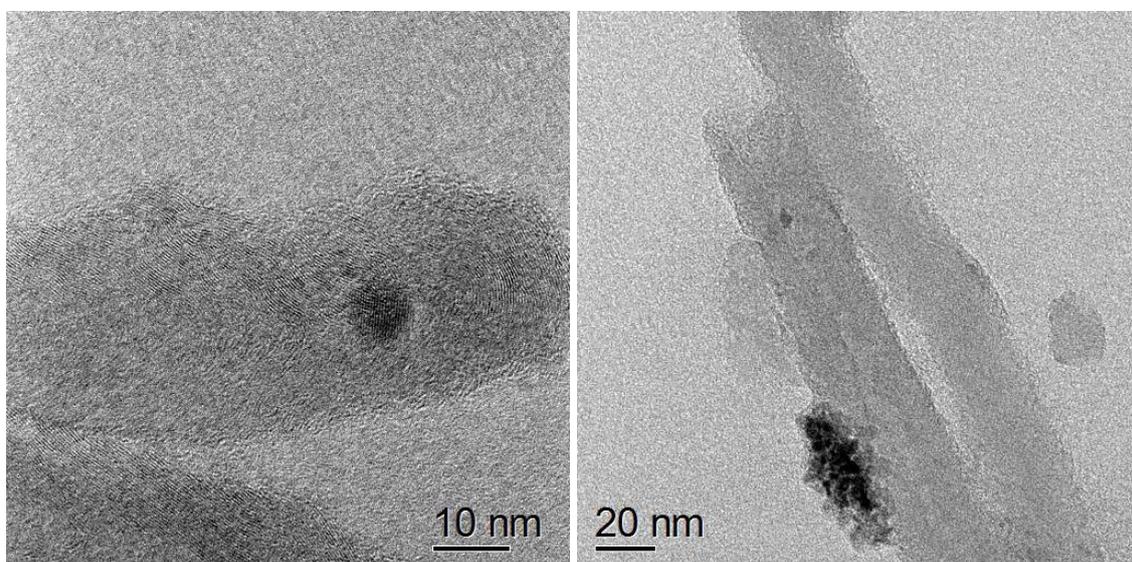


Figura 4.18 – Imagens de MET obtidas para a amostra 10% Co/CNF

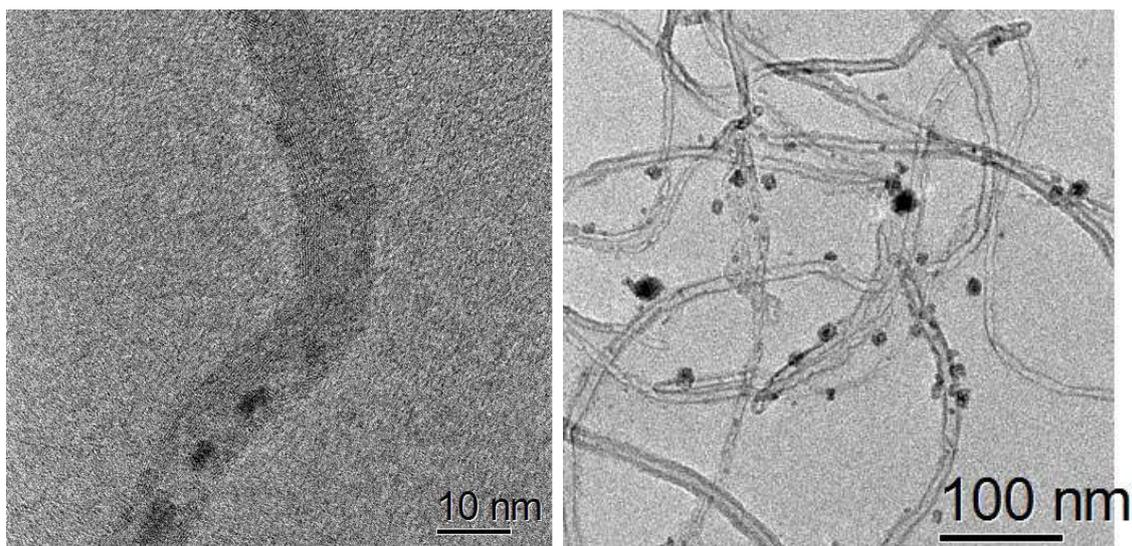


Figura 4.19 – Imagens de MET obtidas para a amostra 10% Co/CNT

Nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 estão apresentados os resultados de conversão do etanol e distribuição de produtos na reação de reforma a vapor do etanol para os catalisadores 10% Co/C, 10% Co/CNT e 10% Co/CNF.

Todos os catalisadores apresentaram conversão inicial entre 80-90 %. Em todas as amostras houve uma perda de atividade no decorrer da reação. Porém, o catalisador 10% Co/C apresentou uma maior estabilidade que os demais. Quanto à distribuição de produtos, em todas as amostras observou-se principalmente a formação de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e  $CH_4$ . Nas amostras 10%Co/CNT e 10%Co/CNF, também foram detectados traços de acetaldeído, entretanto a quantidade formada foi bem menor do que nos catalisadores com 1 % de cobalto.

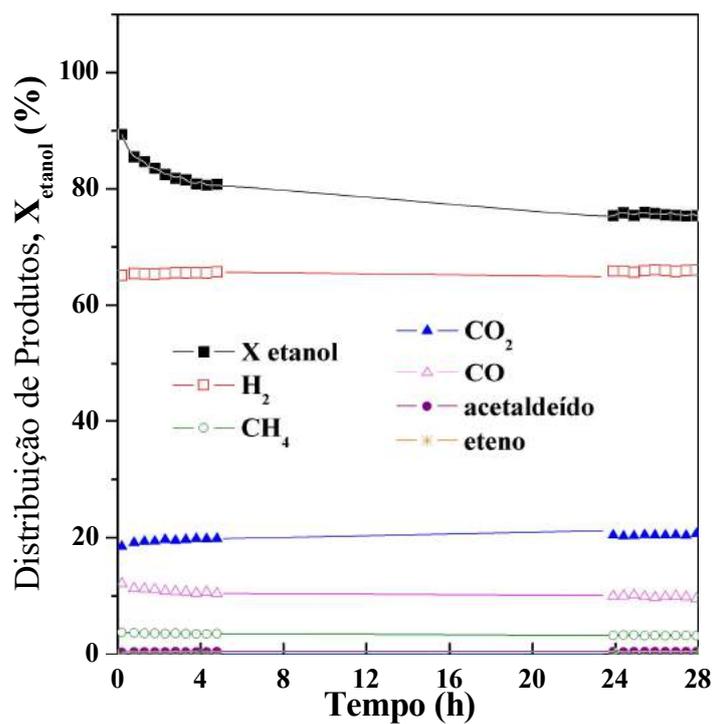


Figura 4.20 - Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K para o catalisador 10 %Co/C.

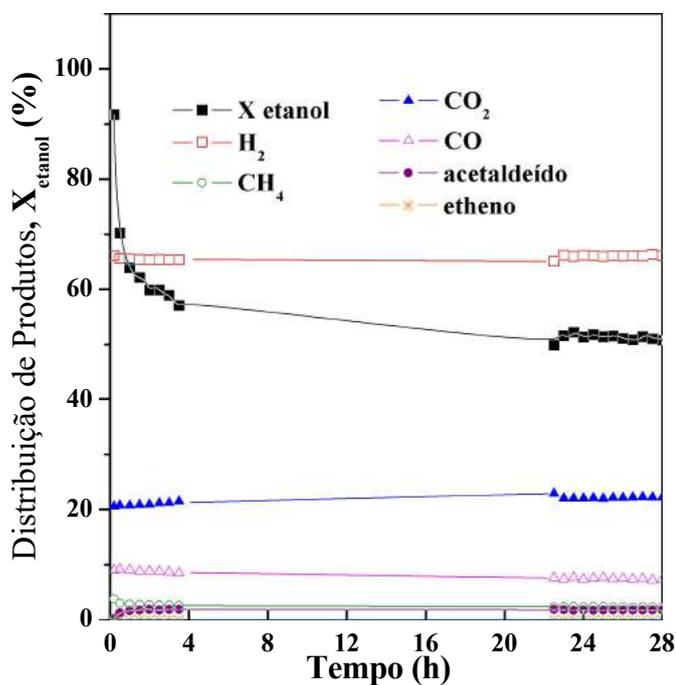


Figura 4.21 - Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K para o catalisador 10 %Co/CNF.

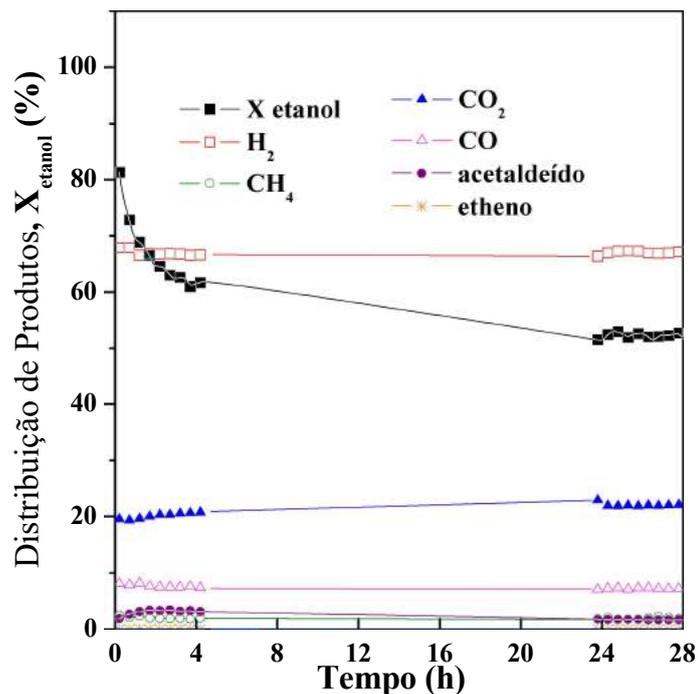


Figura 4.22 - Conversão de etanol e distribuição de produtos obtidas na reforma a vapor do etanol a 773 K para o catalisador 10 %Co/CNT.

Como mencionado na revisão bibliográfica, no mecanismo proposto para a reforma a vapor do etanol, a produção de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> sugere que as reações de decomposição das espécies desidrogenadas (acetaldeído e espécies acetil) e da reforma do etanol foram favorecidas em todos os catalisadores contendo 10% de Co.

Com o objetivo de avaliar a causa da desativação dos catalisadores durante a reação, foram realizadas análises termogravimétricas nos resíduos de reação. A fim de comparar a natureza do carbono detectado pela análise de ATG, comparou-se a perda de massa dos resíduos com a perda de massa observada nos catalisadores frescos, antes da reação (branco).

A partir dos gráficos da perda de massa (Figuras 4.23, 4.24 e 4.25) calculou-se a quantidade de carbono formado nos diferentes catalisadores fazendo-se a diferença da quantidade de carbono formada entre o resíduo reacional e o catalisador fresco (branco), foram obtidos os seguintes valores:  $2,1 \text{ mg}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}}*\text{h}$  na amostra 10%Co/C,  $7,6 \text{ mg}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}}*\text{h}$  na amostra 10%Co/CNT e  $3,4 \text{ mg}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}}*\text{h}$  na amostra 10%Co/CNF.

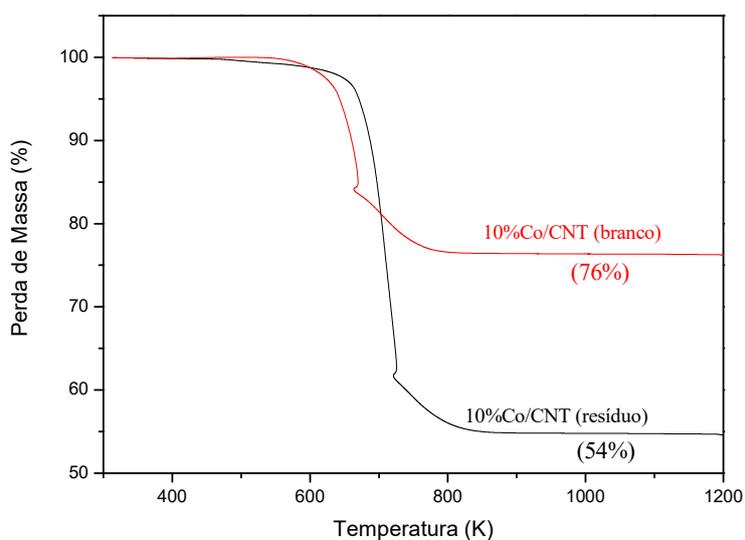


Figura 4.23 - Perda de massa do resíduo de reação comparado com seu respectivo branco durante a análise de TPO para a amostra 10%Co/CNT.

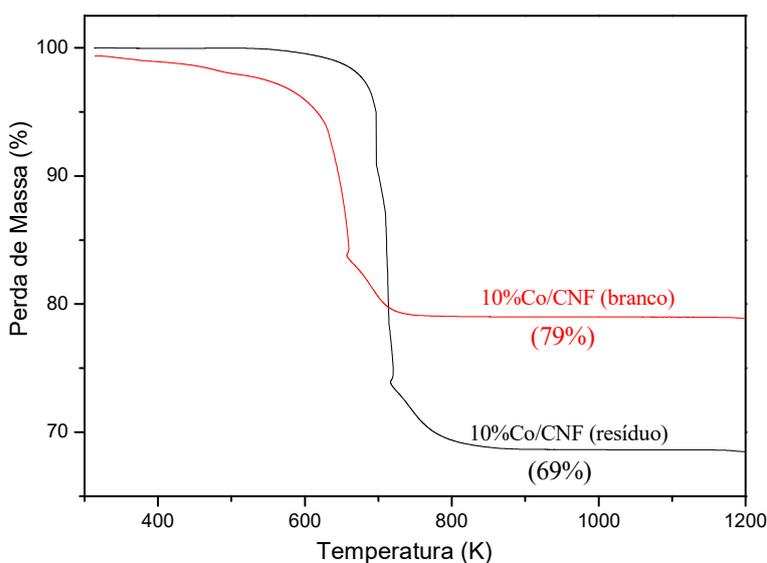


Figura 4.24 - Perda de massa do resíduo de reação comparado com seu respectivo branco durante a análise de TPO para a amostra 10%Co/CNF.

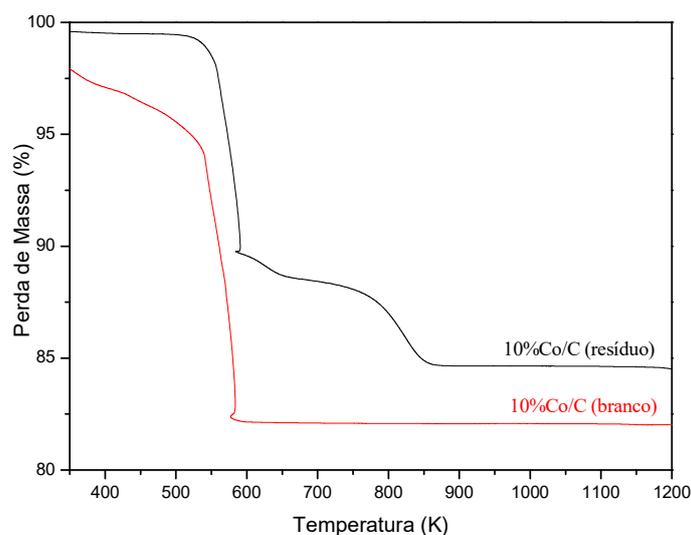


Figura 4.25 - Perda de massa do resíduo de reação comparado com seu respectivo branco durante a análise de TPO para a amostra 10%Co/C.

Analisando-se os perfis de TPO (Figuras 4.26) obtidos através da análise termogravimétrica, observou-se que nos catalisadores 10% Co/CNT e 10% Co/CNF, as intensidades dos picos de TPO dos resíduos foi maior do que nos catalisadores frescos, confirmando que houve formação de carbono durante a reação. No entanto, o carbono formado tem a mesma natureza do carbono dos suportes (filamentar). Já no catalisador 10%Co/C, os picos em torno de 586 K são atribuídos à presença do carbono ativado, utilizado como suporte. Além do pico característico do suporte, observou-se o surgimento de dois novos picos, um a 626 K, que segundo a literatura corresponde ao carbono filamentar e um outro a 839 K, correspondente ao carbono grafitico. O deslocamento observado nos perfis de TPO dos catalisadores usados em relação ao branco nas amostras 10%Co/CNT e 10% Co/CNF deve-se a um ordenamento das estruturas de carbono quando submetidas à temperaturas mais altas do que à temperatura de preparo das amostras. Isto não acontece na amostra 10%Co/C por se tratar de um carbono não ordenado.

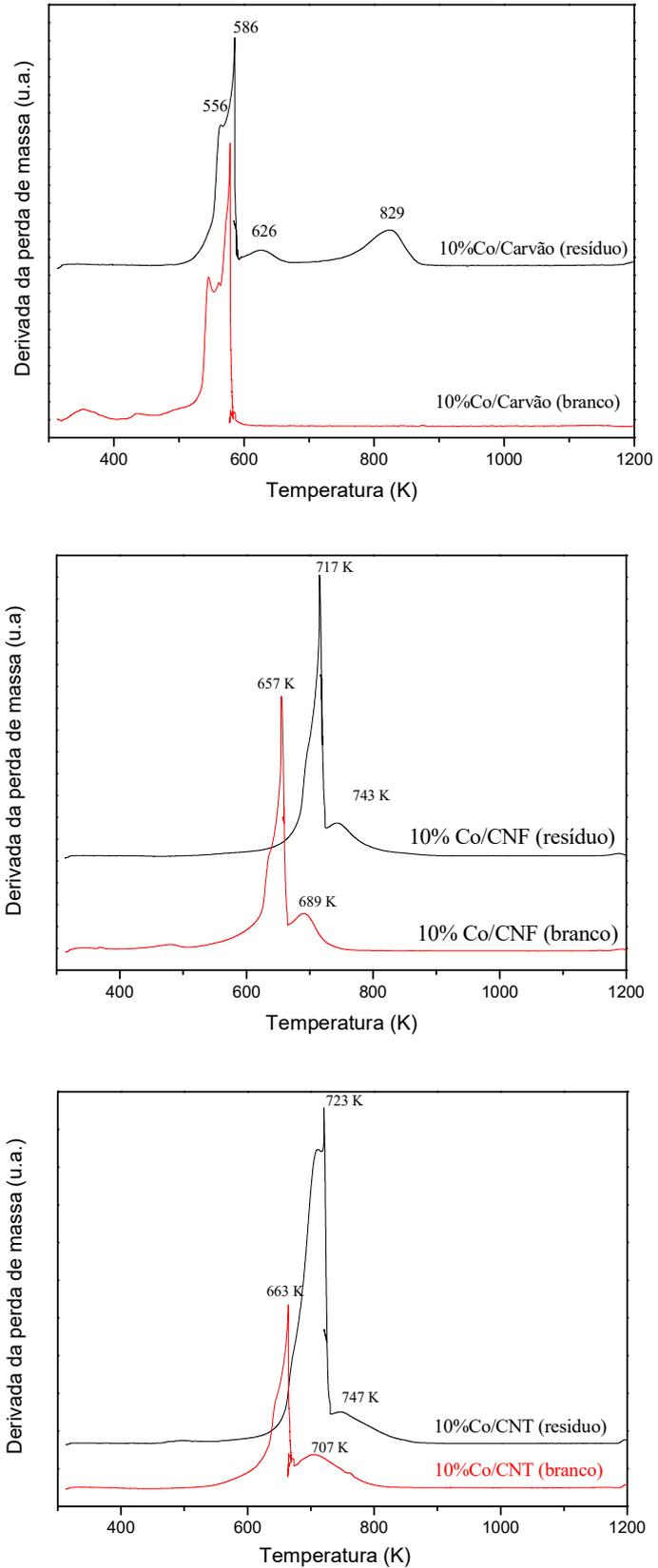


Figura 4.26 - Perfis de TPO dos resíduos de reação comparados com seu respectivo branco.

Assim como para as amostras contendo 1 % de cobalto, foram realizados estudos de XAS *in situ* a fim de investigar a possível oxidação da partícula metálica durante a reação.

Os espectros XAFS foram registrados da amostra :(i) reduzida e passivada, (ii) durante aquecimento sob taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob fluxo  $\text{H}_2/\text{He}$  (espectro XANES), (iii) aquecimento entre  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de He, (iv) durante a reação a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (v) após 1 h de reação, à temperatura ambiente.

Os espectros de XANES registrados durante a variação da temperatura sob fluxo de  $\text{H}_2$  estão representados na Figura 4.27 e evidenciam a transição do Co no estado oxidado para o estado metálico.

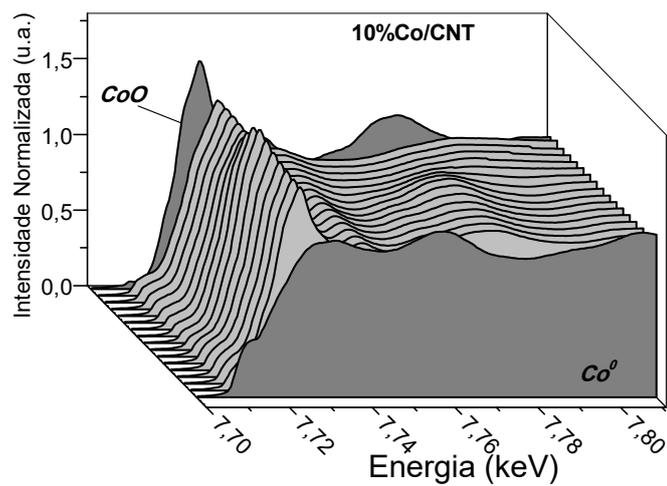
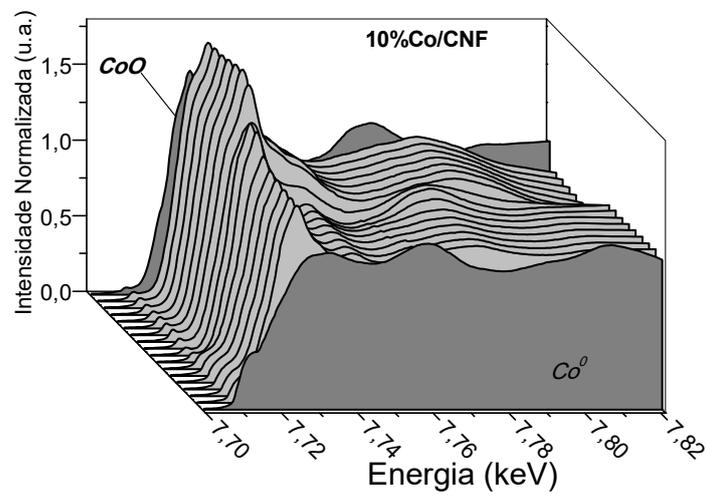
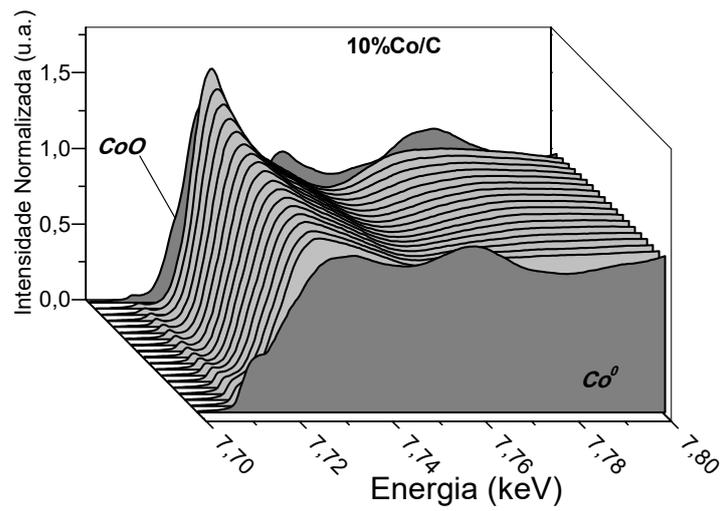


Figura 4.27 - Espectros de XANES na borda K do cobalto para as amostras 10 %

Co/CNT, 10 % Co/CNF e 10% Co/C

Para uma discussão mais quantitativa, foram realizadas combinações lineares dos espectros de XANES durante a redução a 350°C sob fluxo de H<sub>2</sub>, cujos resultados são exibidos na Figura 4.28.

Todos os catalisadores atingiram apenas redução parcial para Co<sup>0</sup> ao final da redução com H<sub>2</sub> a 350 °C, observou-se para todas as amostras que ao final do processo de redução, apenas cerca de 50 % do cobalto estava em sua forma metálica. Sendo que uma mistura de CoO/Co<sup>0</sup> foi obtida após o tratamento H<sub>2</sub> (He) em todas as amostras. No entanto, observou-se que após o início da reação houve um significativo aumento de Co<sup>0</sup> em todos os catalisadores, indicando que o cobalto foi reduzido durante a reação pelo gás de síntese produzido, sendo que atingiu-se um valor, após 1 hora de reação, de praticamente 100% na amostra 10%Co/C e de 90% para a amostra 10%Co/CNT. Para a amostra 10%Co/CNF mesmo após 1 hora de reação, observou-se que o cobalto estava em torno de 80% em sua fase metálica.

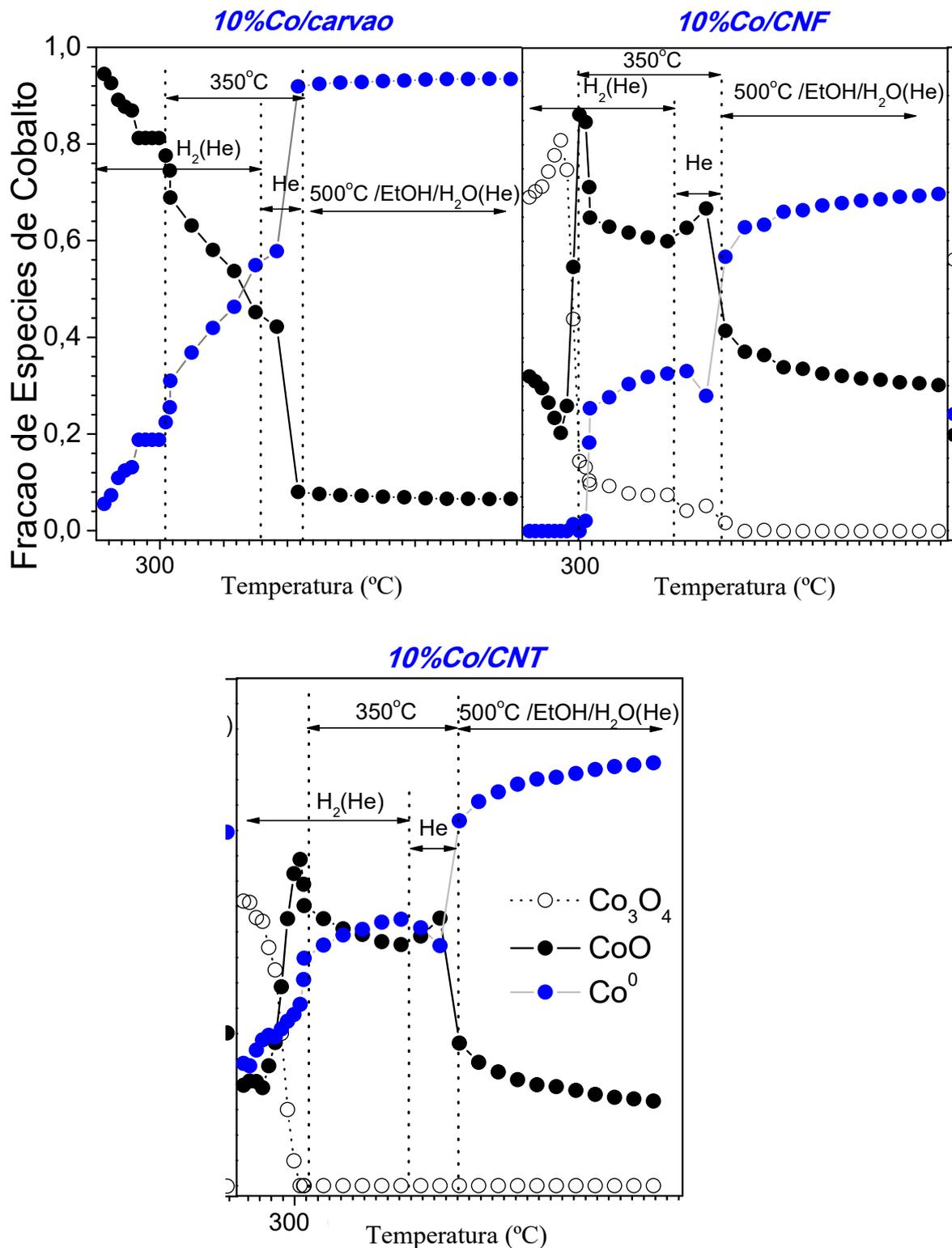


Figura 4.28. Combinação linear dos espectros de XANES para as amostras 10 % Co/CNT, 10 % Co/CNF e 10% Co/C.

Estes resultados estão de acordo com os testes catalíticos, onde se observa que para a amostra 10% Co/C não é detectada a formação de acetaldeído, já nas amostras 10%Co/CNF e 10%Co/CNT são detectados cerca de 3 e 5%, respectivamente, de acetaldeído. Uma vez que a desidrogenação do etanol é promovida pelas partículas de óxido de cobalto (PEREIRA *et al.*, 2008), pode se esperar que nas amostras onde há um maior teor de cobalto metálico seja detectado uma menor quantidade de acetaldeído.

A fim de verificar se houve sinterização da partícula metálica após as 28 horas de reação, foram realizadas análises de microscopia eletrônica por transmissão dos catalisadores usados cujas imagens estão apresentadas na Figura 4.29. Para as amostras 10% Co/CNT e 10%Co/CNF as imagens de MET exibem forma parecida com as imagens antes da reação. Já para a amostra 10%Co/C observa-se o surgimento de filamentos de carbono; estes resultados estão de acordo com o perfil de TPO obtido para esta amostra, onde além do pico relativo ao carbono da estrutura observou-se o surgimento de dois novos picos, sendo que um de maior intensidade, a 829 K, que segundo a literatura é relativo ao carbono grafitico.

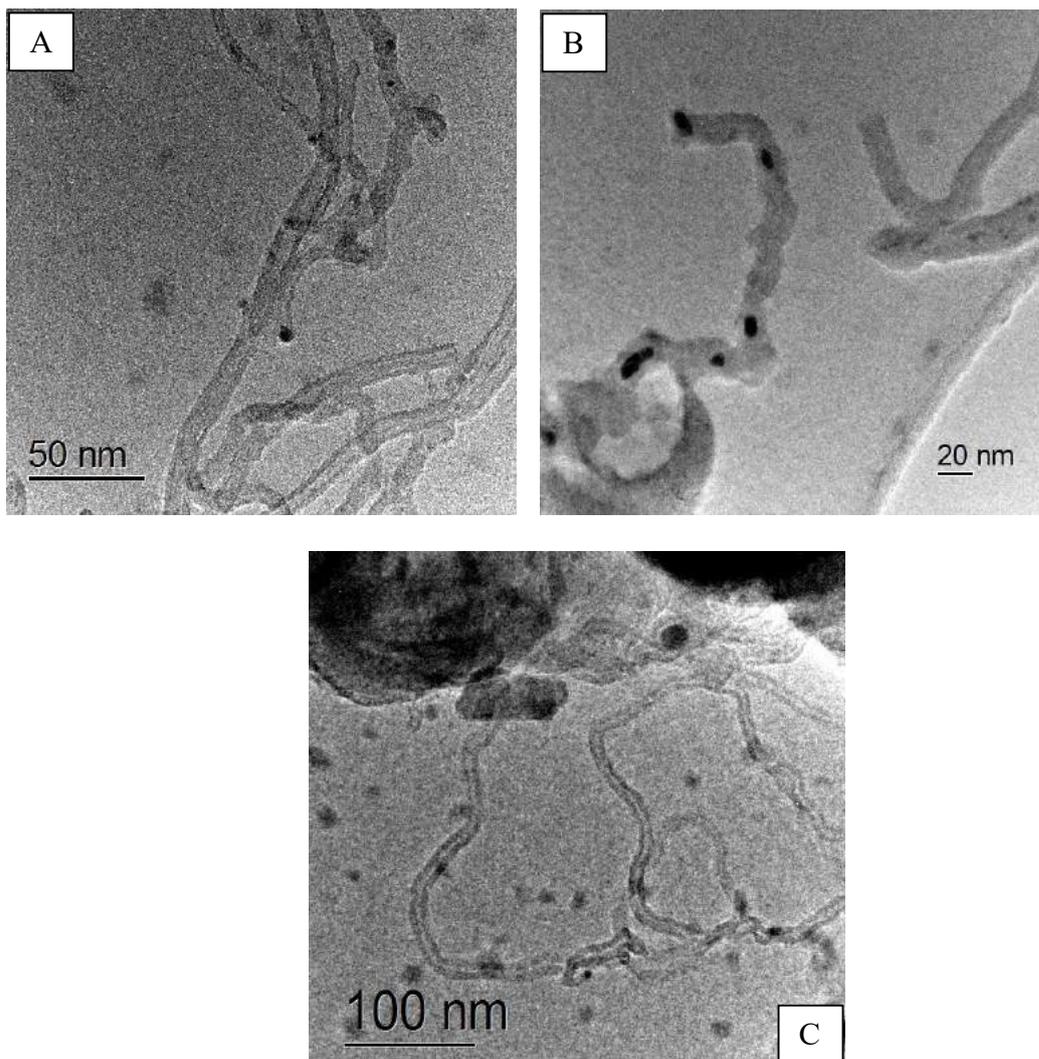


Figura 4.29 - Imagens de microscopia eletrônica por transmissão dos catalisadores após 28 horas de reação: (A) 10%Co/CNT, (B)10%Co/CNF e (C) 10%Co/C.

Ao contrário dos catalisadores contendo 1 % de cobalto, nas amostras preparadas com maior teor de metal não foi observada uma intensa sinterização da partícula metálica. Um resumo dos valores de tamanho de partícula antes e depois da reação são apresentados na Tabela 4.5. Para a amostra 10%Co/CNT observou-se que após a reação as amostras localizadas no interior dos tubos exibiram um diâmetro de partícula média de 5,4 nm, enquanto que antes da reação este valor era de 4,9 nm. Já para as partículas localizadas fora dos tubos observou-se um aumento de 9,3 para 12,5 nm. Estes resultados comprovam a proposta de que as partículas localizadas no interior

dos tubos tendem a sofrer uma menor sinterização, visto que seu crescimento é limitado pelo diâmetro interno do nanotubo de carbono. Para as amostras 10% Co/CNF e 10%Co/C observou-se uma pequena variação de tamanho da partícula antes e depois da reação, sendo de 8,6 para 9,1 nm na amostra 10% Co/CNF e de 7,9 para 8,2 nm na amostra 10%Co/C. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por EXAFS, onde para amostra 10% Co/C obteve-se um número de vizinhos (N) inferior aos dos catalisadores 10% Co/CNT e 10% Co/CNF

Tabela 4.5 – Diâmetro de partícula de cobalto obtido nos catalisadores antes e depois da reação.

AMOSTRAS		Tamanho da partícula de Co (nm)	
		Reduzido	Usado
10%Co/CNT	Dentro	4,9	5,4
	Fora	9,3	12,5
10% Co/CNF		8,6	9,1
10% Co/C		7,9	8,2

O aumento do teor de cobalto ocasionou uma significativa melhora na atividade dos catalisadores assim como promoveu as reações de reforma a vapor do etanol. Além disso, observou-se que os catalisadores com 10% de metal exibiram um maior tamanho de partícula metálica; no entanto, não houve intensa sinterização das partículas metálicas durante a reação.

Além disso, as análises de XAFS in situ revelaram que as partículas metálicas atingiram praticamente uma completa redução após o início da reação de reforma a vapor do etanol.

De acordo com a literatura (ÁVILA-NETO *et al.*, 2012) a taxa de deposição de carbono depende do grau de oxidação da partícula de cobalto. Segundo os autores, foi observado um comportamento linear entre o grau de oxidação da partícula de cobalto e taxa de deposição de carbono de forma que quanto maior a redução da partícula metálica, maior era a taxa de formação de carbono. Análises de XANES *in situ* mostraram a evolução do estado de oxidação do cobalto em função da temperatura de reação de reforma a vapor do etanol. Para a temperatura de 373 K, observou-se que após redução e exposição à corrente reacional todos os catalisadores estavam parcialmente oxidados, com cerca de 20 a 25% de  $\text{Co}^{2+}$ ; aumentando-se a temperatura, observou-se que a oxidação continua a aumentar, atingindo um valor máximo de 50% de  $\text{Co}^{2+}$  na temperatura de 573 K, acima desta temperatura foi observado que a fração de espécies  $\text{Co}^{2+}$  diminui, indicando uma redução do catalisador pela corrente reacional, sendo que este valor atinge um máximo, de 100%, na temperatura de 733 K, valores bem próximos ao utilizados na reação deste trabalho.

Ainda de acordo com a literatura (ZANCHET *et al.*, 2015) para se obter um catalisador otimizado para a reação de reforma a vapor do etanol, a combinação de estado metálico e oxidado das partículas de cobalto parece ser crítica. Para partículas de cobalto, um grau de oxidação elevado altera o mecanismo de desidrogenação e a formação de acetaldeído pode ser favorecida. Por outro lado, os sítios metálicos sob essas condições, podem ser bloqueados, o que diminui a atividade do catalisador pois bloqueia os sítios ativos que promovem a quebra das ligações C-C.

Para o catalisador suportado em nanotubos de carbono, foi observado que no item 4.1 foram obtidos tamanhos de partículas metálicas menores, que no entanto, não foram completamente reduzidas mesmo após o início da reação e sofreram sinterização. Neste item, observou-se que foram obtidas partículas maiores, que foram

completamente reduzidas, mas no entanto, desativaram devido a formação de carbono. Desta maneira, a obtenção de um catalisador com tamanho de partículas intermediário poderia levar a obtenção de um catalisador mais estável sob condições de reforma a vapor do etanol. Foi observado, que na amostra 10%Co/CNT apenas 40 % das partículas estão confinadas no interior dos tubos. Desta forma, uma maneira de se obter um melhor desempenho seria através da utilização de um método de preparo que forneça uma maior confinamento dessas partículas no interior dos tubos.

### 4.3 – Catalisadores IN e OUT

Com o intuito de avaliar o efeito do posicionamento da partícula metálica no tamanho de partícula do Co foram utilizados métodos específicos de preparo dos catalisadores de forma a se obter partículas posicionadas dentro ou fora dos nanotubos de carbono. Como apresentado nos itens anteriores, os catalisadores contendo um teor metálico de 10 % obtiveram um melhor desempenho na reação de reforma a vapor do etanol, visto que promoveram principalmente as reações de reforma, enquanto nos catalisadores com 1 % de cobalto observou-se que além das reações de reforma foram promovidas reações paralelas de desidrogenação do etanol. Desta maneira, para os catalisadores que serão apresentados neste item, um teor metálico de 10% será utilizado.

Os espectros de Raman das amostras preparadas são apresentados na Figura 4.30. Observa-se a presença de duas bandas: uma em torno de 1330  $\text{cm}^{-1}$  (Banda D) e outra entre 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (Banda G). Como neste item foi utilizado o mesmo nanotubo de carbono como suporte para as duas amostras, os espectros de RAMAN não apresentaram diferenças significativas entre si. Além disso, observou-se que o grau de desordem do material (relação  $I_D/I_G$ ), foi muito parecido: sendo 1,39 para a amostra 10%Co/CNT-IN e 1,36 para a amostra 10%Co/CNT-OUT, o que era de se esperar, visto que em ambas as amostras os suportes passaram por tratamento oxidativos idênticos com  $\text{HNO}_3$ .

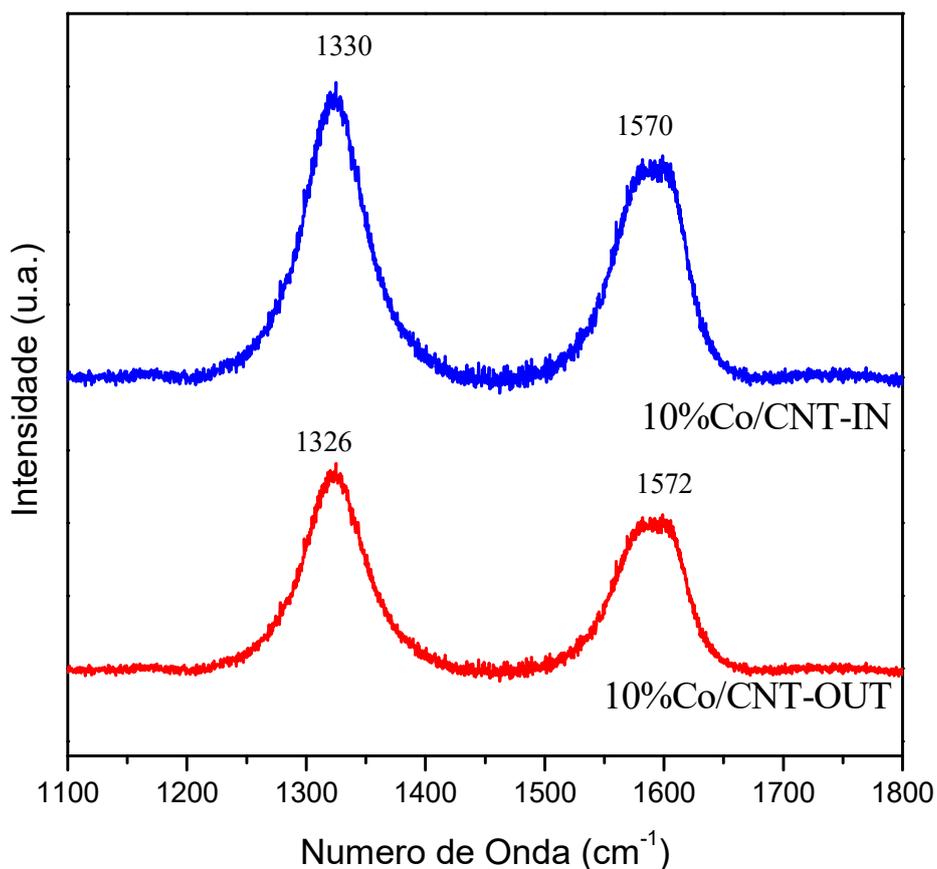


Figura 4.30 – Espectros Raman das amostras 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT-OUT

Nas Figuras 4.31 e 4.32 são exibidas as imagens de MET obtidas para os catalisadores 10%Co/CNT-OUT e 10%Co/CNT-IN, respectivamente.

Para as amostras 10%Co/CNT-OUT foi utilizada a metodologia descrita por GUAN *et al.* (2014) na qual os nanotubos foram previamente preenchidos com xileno para posterior impregnação com precursor metálico. Desta forma, as partículas seriam depositadas na parte externa dos nanotubos.

As imagens de MET (Figura 4.30) mostram que houve uma aglomeração das partículas na parte externa dos tubos, formando grandes clusters de cobalto, em torno de 30 nm.

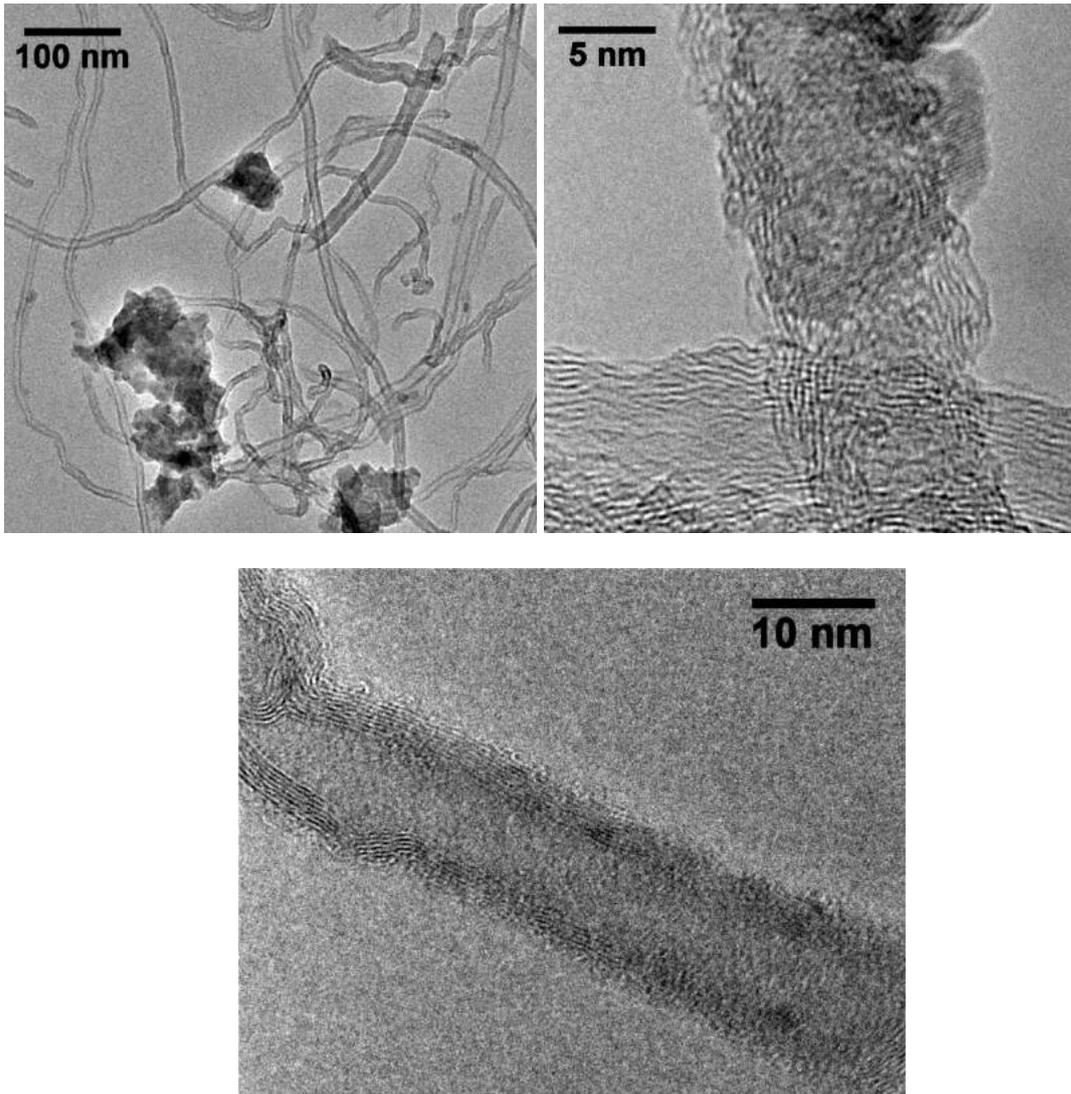


Figura 4.31 – Imagens de MET do catalisador 10%Co/CNT-OUT

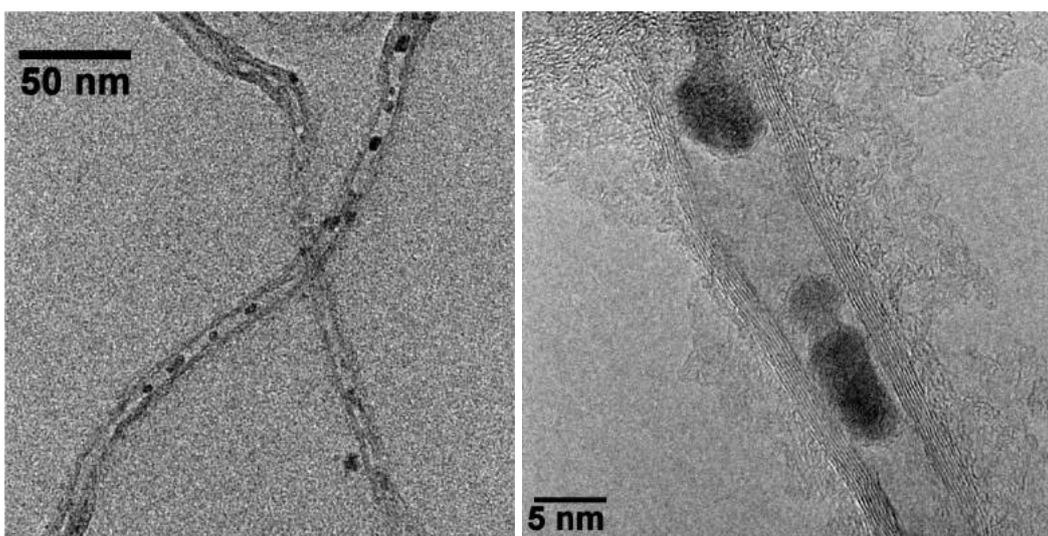


Figura 4.32 – Imagens de MET do catalisador 10%Co/CNT-IN

A preparação dos catalisadores 10%Co/CNT-IN também utilizou a metodologia descrita por GUAN *et al.* (2014), a fim de se obter catalisadores com partículas posicionadas no interior dos nanotubos. Foi utilizado um solvente com menor tensão superficial (acetona), diferente do catalisador preparado no item anterior, onde utilizou-se água como solvente. Além disso, foi usada uma secagem lenta, com a finalidade de que o metal entrasse no interior dos tubos pelo fenômeno de capilaridade.

A partir das imagens de MET do catalisador 10%Co/CNT-IN (Figura 4.30) foi possível observar que o método de preparo levou à obtenção de um material com partículas posicionadas em sua maioria no interior dos tubos. No entanto, mesmo que em pequena quantidade, ainda é possível ser observado que algumas partículas estão localizadas na parte externa. A contagem de partículas para determinar a porcentagem de material que esta dentro ou fora dos tubos revelou que 72 % das partículas encontram-se posicionadas no interior dos nanotubos de carbono. Quando comparadas às amostras preparadas no item anterior (10%Co/CNT), onde apenas 40% das partículas estavam posicionadas no interior dos tubos, conclui-se que o método de preparo levou a obtenção de um material com maior confinamento das partículas

Quanto ao diâmetro de partícula calculado, foi encontrado um valor de 4,8 nm para as partículas posicionadas no interior dos tubos, enquanto para as partículas posicionadas na superfície externa, esse valor foi de 8,6 nm. Quando comparados os diâmetros de partícula da amostra 10%Co/CNT-IN com os da amostra 10%Co/CNT preparada no item anterior, observa-se que os diâmetros das partículas posicionadas no interior dos tubos são muito parecidos, sendo 4,8 nm para a amostra 10%Co/CNT-IN e 4,9 nm para a amostra 10%Co/CNT. Este resultado pode ser justificado pelo confinamento das partículas metálicas no interior dos tubos, onde seu diâmetro é

limitado pelo diâmetro do nanotubo, que segundo as análises de MET, é em torno de 4,9-5,0 nm.

Como mencionado na revisão bibliográfica, apesar da técnica de microscopia eletrônica por transmissão ser útil para se ter uma ideia da localização das partículas metálicas, ela não permite afirmar com precisão se partículas estão localizadas no interior dos tubos. Por se tratar de uma técnica que fornece imagens em duas dimensões, as partículas que aparentemente estão localizadas no interior dos tubos podem estar localizadas na frente ou atrás dos tubos, dando uma falsa impressão de que estão na superfície interna.

Desta maneira, foram realizadas análises de tomografia eletrônica da amostra 10%Co/CNT-IN com a finalidade de determinar a localização das partículas metálicas. Nesta técnica, faz-se uma rotação da amostra em relação ao feixe eletrônico.

Para a técnica de tomografia eletrônica primeiramente foi feita uma avaliação da superfície da grelha contendo a amostra, por microscopia eletrônica por transmissão, com a finalidade de determinar a melhor área para ser feita a tomografia (Figura 4.33). A área delimitada pelo quadrado amarelo foi a escolhida para ser feita a tomografia eletrônica por ser a área da amostra onde foi possível de se observar um maior número de partículas metálicas.

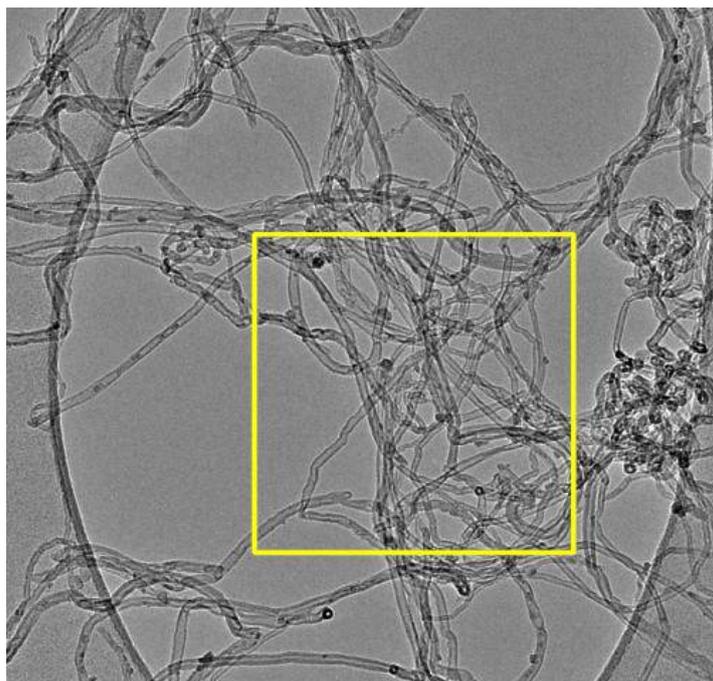


Figura 4.33 – Imagens de MET da superfície do catalisador 10%Co/CNT-IN. A área delimitada pelo quadrado amarelo, corresponde a área escolhida para a análise tomográfica.

Após seleção da área a ser examinada por tomografia eletrônica, fez-se a rotação da área delimitada em relação ao feixe de elétrons. Com a utilização de softwares apropriados descritos no capítulo de materiais e métodos, procedeu-se com a reconstrução tridimensional para visualização da área selecionada. As reconstruções 3D encontram-se representada nas Figuras 4.34 e 4.35.

Na Figura 4.34 está representada a reconstrução tridimensional da área selecionada, onde é possível observar as partículas metálicas representadas na cor azul. Como os tubos estão representados completamente cobertos, a partir dessa imagem só é possível observar as partículas metálicas posicionadas na parte externa dos tubos.

Na reconstrução tomográfica representada na Figura 4.35 a cor dos tubos foi quase completamente removida com a finalidade de observar as partículas localizadas em sua superfície interna. Através desta imagem é possível observar que na área

selecionada para a análise tomográfica há uma quantidade muito maior de partículas posicionadas no interior dos tubos do que na parte externa. Além disso, nota-se que as partículas posicionadas na parte externa parecem ter um diâmetro relativamente maior do que aquelas partículas no interior dos tubos. Estes resultados estão de acordo com aqueles observados por microscopia eletrônica por transmissão onde se observou, após contagem de partículas, que as partículas metálicas localizadas no interior dos tubos possuíam diâmetro de 4,8 nm, enquanto que aquelas localizadas na superfície externa possuem diâmetro de 8,6 nm.

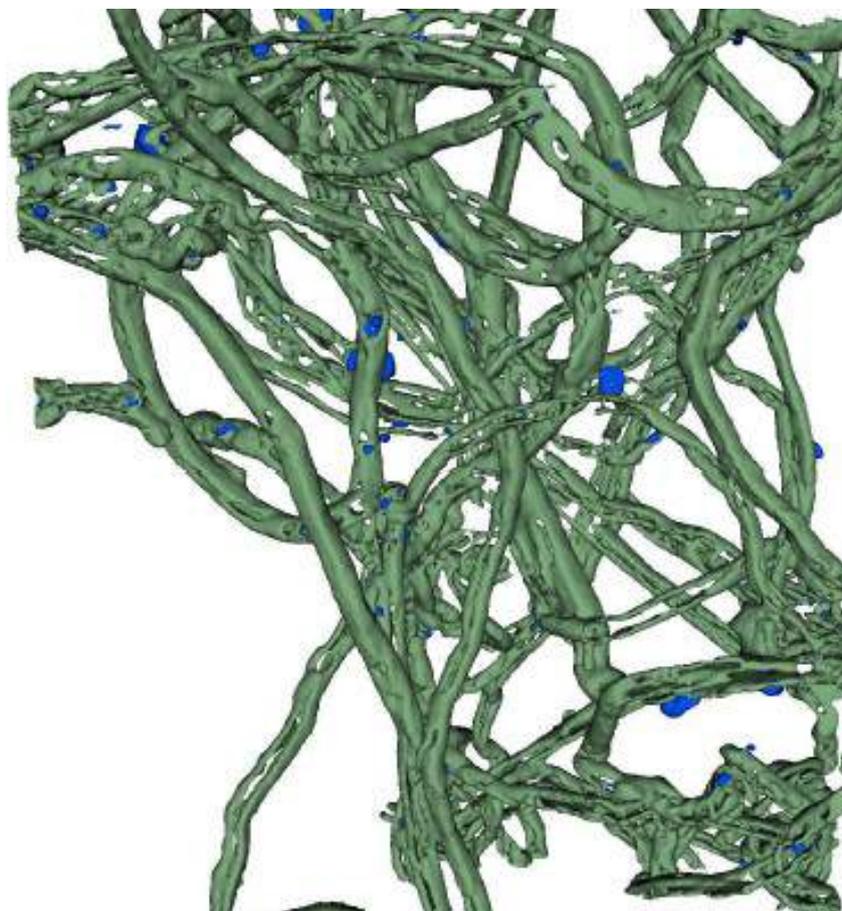


Figura 4.34 – Reconstrução 3D da área selecionada onde se observam as partículas localizadas na superfície externa dos tubos

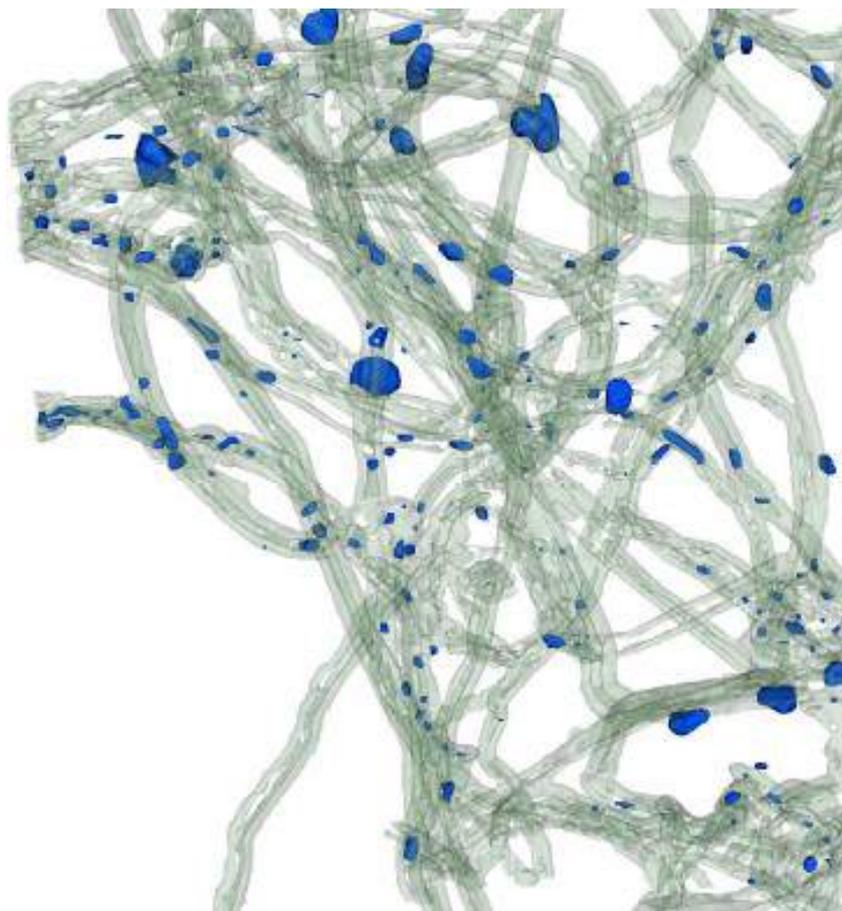


Figura 4.35 – Reconstrução 3D onde os tubos foram esmaecidos para se observar as partículas localizadas na superfície interna dos tubos.

Nas figuras 4.36 e 4.37 são exibidas a conversão de etanol e distribuição de produtos para os catalisadores 10%Co/CNT-OUT e 10%CO/CNT-IN, respectivamente.

Para a amostra 10%Co/CNT-OUT, observou-se uma baixa atividade catalítica, com atividade inicial em torno de 30%. Quanto a distribuição de produtos, observou-se apenas a formação de  $H_2$  e acetaldeído, que são os produtos característicos da reação de desidrogenação do etanol. Logo, no catalisador 10%Co/CNT-OUT, não foi promovida a reação de reforma a vapor do etanol.

O catalisador 10%Co/CNT-IN apresentou uma atividade inicial de 100%, sendo observada uma rápida desativação, estabilizando em torno de 60%. Quanto a

distribuição de produtos, observa-se que os principais produtos observados foram H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e traços de acetaldeído.

A amostra 10%Co/CNT-IN exibiu uma maior atividade inicial do que a amostra preparada no item anterior (10%Co/CNT), o que está possivelmente relacionado ao tamanho inicial de partícula metálica. Apesar das duas amostras, 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT, apresentarem tamanhos das partículas posicionadas dentro e fora dos tubos semelhantes, a partir das imagens de MET foi possível observar que a amostra 10%Co/CNT-IN apresentou uma quantidade muito maior de partículas metálicas posicionadas na superfície interna (72 %) do que na externa, quando comparadas a amostra 10%Co/CNT, onde se observou que apenas 40 % das partículas estavam confinadas no interior dos tubos.

Quanto à distribuição de produtos, pode-se observar que no início da reação estão presentes traços de acetaldeído (em torno de 3 %) que desaparecem após as primeiras horas de reação. Como observado pela análise de XANES no item anterior, este resultado está possivelmente relacionado ao fato de que o restante das partículas metálicas que não haviam sido reduzidas durante o processo de redução, pode ter sido reduzido pelo gás de síntese produzido durante a reação. Desta maneira, o acetaldeído, que é produzido pela reação de desidrogenação do etanol que ocorre preferencialmente nas partículas oxidadas, foi desaparecendo gradativamente a medida que as partículas eram reduzidas durante a reação.

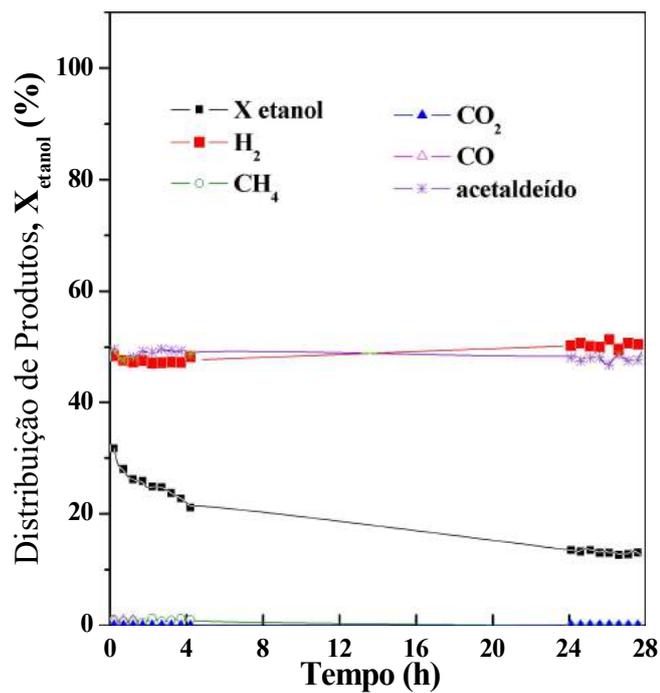


Figura 4.36 – Teste catalítico da amostra 10%Co/CNT-OUT.

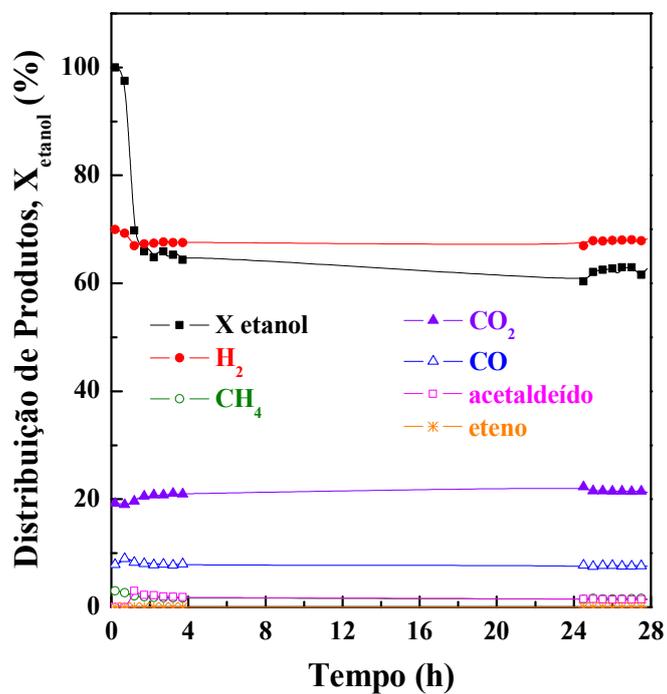


Figura 4.37 – Teste catalítico da amostra 10%Co/CNT-IN.

As análises termogravimétricas dos catalisadores após a reação revelaram a formação de carbono durante as 28 horas de reação. A fim de comparar a natureza do carbono detectado pela análise de ATG, comparou-se a perda de massa dos resíduos com a perda de massa observada nos catalisadores frescos, antes da reação (branco).

Na Figura 4.38 são exibidos os perfis de TPO dos resíduos reacionais, bem como seu respectivo branco, que se refere a uma mistura de catalisador fresco e carbetto de silício na mesma proporção utilizada no teste catalítico.

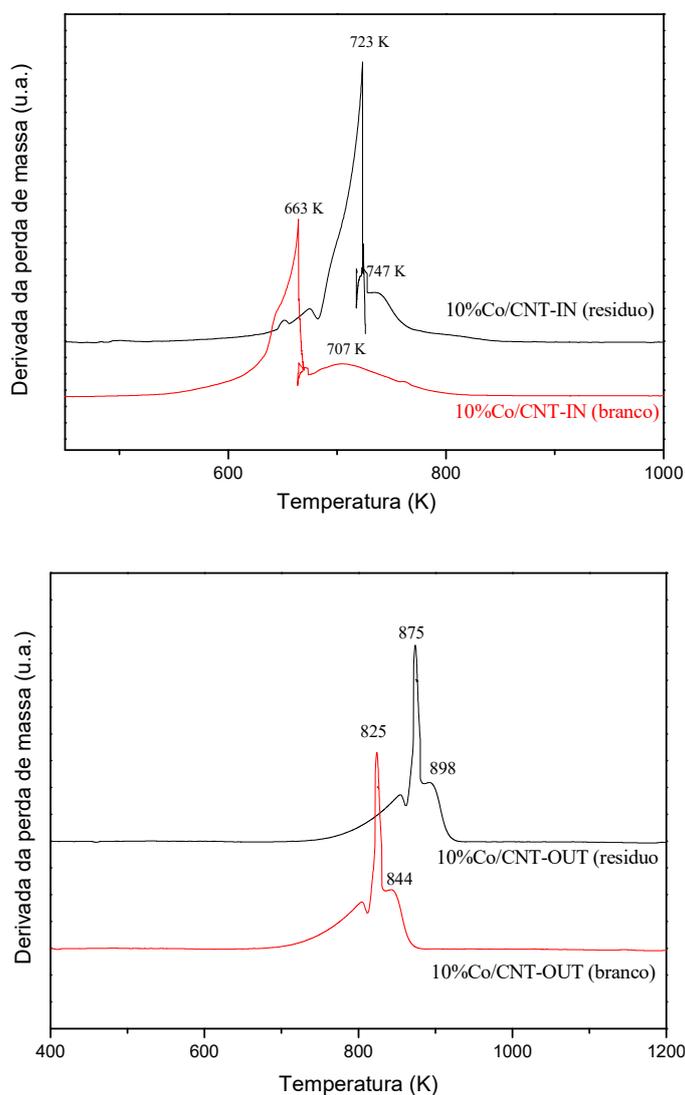


Figura 4.38 – Gráfico com as perdas de massa observadas durante análise de ATG para as amostras 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT-OUT.

No catalisador 10% Co/CNT-IN, a intensidade dos picos do perfil de TPO do catalisador usado é maior do que no catalisador fresco, indicando que houve formação de carbono. Já para a amostra 10%Co/CNT-OUT tanto o resíduo quanto o catalisador fresco parecem ter as mesmas intensidades dos picos de TPO. Em ambas as amostras, o carbono dos resíduos tem a mesma natureza do carbono dos suportes sendo observado apenas que nos resíduos os picos de TPO foram deslocados para temperaturas ligeiramente maiores devido a um ordenamento das estruturas de carbono quando submetidas à temperaturas mais altas do que à temperatura de preparo das amostras (GONZÁLEZ *et al.*, 2007)

Com os gráficos de perda de massa (Figura 4.39) foi possível calcular a quantidade de carbono formada durante a reação fazendo-se a diferença entre a perda de massa do catalisador fresco e usado. Para a amostra 10%Co/CNT-IN foi obtida uma taxa de formação de carbono de  $3,1 \text{ mg}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ . Já para a amostra 10% Co/CNT-OUT, não houve diferença entre os gráficos de perda de massa do resíduo e do catalisador fresco, desta maneira conclui-se que não houve formação de carbono durante a reação.

Nota-se que a amostra 10%Co/CNT-IN apresentou uma taxa de formação de carbono bem inferior ao da amostra 10%Co/CNT preparada no item anterior, que foi de  $7,6 \text{ mg}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ . Desta maneira, podemos concluir que o fato da amostra 10%Co/CNT-IN apresentar uma maior quantidade de partículas localizadas no interior dos tubos inibiu a formação de carbono.

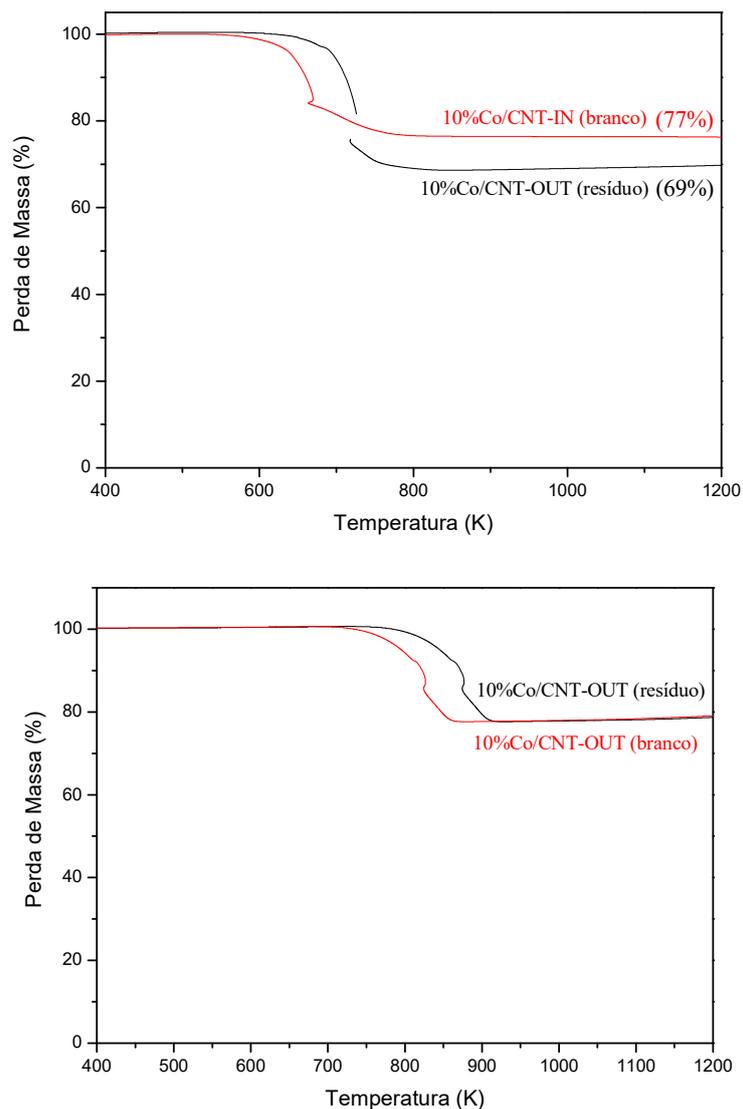


Figura 4.39 – Gráfico com as perdas de massa observadas durante análise de ATG para as amostras 10%Co/CNT-IN e 10%Co/CNT-OUT.

DA SILVA *et al.* (2011) prepararam catalisadores de cobalto com diferentes diâmetros (2,6 – 16 nm) suportados em nanofibras de carbono e testados na reação de reforma a vapor do etanol. A diminuição do tamanho da partícula de cobalto conduziu a uma melhoria significativa na estabilidade do catalisador. Essa maior estabilidade foi causada por uma menor deposição de carbono no catalisador com menor tamanho de partícula (2,6 nm) em relação aos maiores. A taxa de deposição de carbono mais baixa

foi atribuída a uma menor fração de átomos localizados em terraços, que são os sítios responsáveis pela deposição excessiva de carbono.

Estes resultados explicam o menor teor de carbono formado no catalisador 10%Co/CNT-IN do que na amostra 10%Co/CNT, preparada no item anterior. Em ambas as amostras foram encontradas partículas localizadas dentro e fora dos nanotubos. Mas a amostra 10%Co/CNT-IN apresentou um maior confinamento (72 %) das partículas no interior dos tubos do que na amostra 10%Co/CNT (40 %). Foi observado através de análises de MET que as partículas localizadas no interior dos tubos possuem menor tamanho do que as localizadas fora. Desta maneira, a formação de carbono que acontece preferencialmente em partículas maiores foi maior no catalisador onde há uma maior quantidade de partículas grandes (10%Co/CNT)

Para a amostra 10%Co/CNT-OUT não foi detectada a formação de carbono. Neste teste, nota-se apenas a formação de H<sub>2</sub> e acetaldeído como subprodutos. De acordo com o mecanismo proposto para a reforma a vapor do etanol, o etanol se adsorve dissociativamente na superfície do suporte na forma de espécies etóxi, essas espécies etóxi podem sofrer sucessivas desidrogenações formando o acetaldeído e espécies acetil, sendo que oxidação destas espécies acetil leva a formação das espécies acetato (DE LIMA *et al.*, 2009b).

A formação de carbono ocorreria em função da decomposição do acetaldeído, que produziria H<sub>2</sub>, CO e metano. O metano se adsorve dissociativamente na superfície do catalisador, processo que envolve a quebra de ligações C-H, sendo que o carbono pode se adsorver irreversivelmente na superfície do catalisador (TRIMM, 1999; ROSTRUP-NIELSEN, 1993, 2002).

Como no teste catalítico notou-se apenas a formação de acetaldeído, conclui-se que o mecanismo foi interrompido antes da sua decomposição evitando assim a

deposição de carbono no catalisador. Isto aconteceu provavelmente em função do grande tamanho de partícula encontrado para esta amostra

Desta maneira, podemos concluir que a obtenção de partículas menores pode diminuir a formação de carbono nos catalisadores de cobalto na reação de reforma a vapor do etanol. Apesar do método de preparo deste item ter proporcionado a obtenção de um material com mais partículas no interior dos tubos que no exterior, ainda assim observou-se partículas na parte externa, o que pode ter contribuído para a formação de carbono nos catalisadores. Desta maneira, podemos esperar que se obtivéssemos um material com 100% das partículas posicionadas no interior dos tubos, possivelmente conseguiríamos catalisadores mais estáveis e com menor formação de carbono.

# CAPÍTULO 5

## – Conclusões e Sugestões –

### 5.1 - Conclusões

Nesta tese foram preparados catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e carvão ativado e seu desempenho foi avaliado na reação de reforma a vapor do etanol. Foi avaliado o efeito do teor metálico, 1 e 10 % de cobalto, e o efeito do método de preparo dos catalisadores suportados em nanotubos de carbono.

Para a série contendo 1 % de cobalto foi observado que a atividade inicial dos catalisadores estava relacionado ao tamanho da partícula metálica do catalisador fresco, quanto menor a partícula, maior a conversão inicial. No entanto, todos os catalisadores sofreram desativação após as 28 horas de reação. Análises de XANES e EXAFS descartaram que a desativação tenha sido por oxidação da partícula metálica pela corrente de alimentação. Análises de TG não revelaram formação de carbono durante as 28 horas de reação. Análises de MET dos resíduos reacionais, revelaram que houve intensa sinterização da partícula metálica ao final das 28 horas de reação, sendo esta a causa da desativação destes catalisadores.

Para as amostras contendo um teor metálico de 10 %, observou-se uma melhora na atividade dos catalisadores, quando comparados à série de 1%. Além disso, observou-se que nestes catalisadores a reação de reforma a vapor do etanol foi favorecida, pois apenas traços de acetaldeído foram detectados. Análises de MET dos catalisadores frescos e dos resíduos reacionais revelaram que houve um aumento do tamanho de partícula em relação a série de 1%. No entanto, não houve sinterização das

partículas metálicas ao longo da reação. Análises de TG mostraram um aumento de intensidade entre os resíduos reacionais e o catalisador fresco, indicando que houve formação de carbono nestes materiais. Através dos gráficos de perda de massa calculou-se a quantidade de carbono formada durante a reação e observou-se que catalisadores com maiores tamanhos de partícula levaram à uma maior formação de carbono.

Em relação a amostra 10%Co/CNT-IN observou-se através de análises de MET e tomografia eletrônica que o método de preparo levou a obtenção de um material com partículas posicionadas preferencialmente dentro dos tubos, ao contrario da amostra 10%Co/CNT, onde as partículas estavam em sua maioria na superfície externa dos tubos. Esse posicionamento preferencial no interior dos tubos ocasionou uma diminuição de quase 3 vezes na quantidade de carbono formado durante a reação de reforma do etanol.

A amostra 10%Co/CNT-OUT não favoreceu a reação de reforma do etanol, foi observado apenas hidrogênio e acetaldeído como produtos da reação, que são os produtos característicos da reação de desidrogenação do etanol. Este resultado esta relacionado ao método de preparo que conduziu a obtenção de um catalisador com grandes tamanhos de partículas metálicas.

## **5.1 – Sugestões**

Foi observado, que a introdução das partículas metálicas no interior dos nanotubos de carbono contribuiu para uma menor formação de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol. No entanto, o método utilizado não proporcionou que as partículas metálicas ficassem 100% no interior de tubos. Desta maneira, sugere-se o preparo de catalisadores suportados em nanotubos de carbono através de outras

técnicas de preparação a fim de se obter materiais com partículas posicionadas completamente no interior dos tubos. Uma maneira de se obter estes materiais, seria através da variação da técnica de impregnação, utilizando-se por exemplo, a técnica de impregnação ao ponto úmido. Assim como a variação do solvente utilizado para diluir o precursor metálico, como por exemplo, o etanol.

# CAPÍTULO 6

## – Referências Bibliográficas –

- AHMED, S., KRUMPELT, M., 1991, “Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, pp. 291-301.
- AMADO, R.S., MALTA, L.F.B., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., 2007, “Pilhas a combustivel: materiais, componentes e configuracoes”, **Quimica Nova**, v. 30, pp. 189-197.
- ARPORNWICHANOP, A.; CHALERMPANCHAI, N.; PATCHARAVORACHOT, Y.; ASSABUMRUNGRAT, S.; TADE, M., 2009, “Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 7780-7788
- ARTEAGA-PEREZ, L.E., CASAS, Y., PERALTA, L.M., KAFAROV, V., DEWULF, J., GIUNTA, P., 2009, “An auto-sustainable solid oxide fuel cell system fueled by bio-ethanol: Process simulation and heat exchanger network synthesis”, **Chemical Engineering Journal**, v. 150, pp. 242-251.
- ÁVILA-NETO, C.N., LIBERATORI, J.W.C., DA SILVA, A.M., ZANCHET, D. HORI, C.E., NORONHA, F.B., BUENO, J.M.C., 2012, “Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis”, **Journal of Catalysis**, v. 287, pp. 124-137

- BELIN, T., EPRON, F., 2005, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", **Materials Science and Engineering B**, v. 119, pp. 105-118
- BENITO, M., SANZ, J.L., ISABRL, R., PADILLA, R., ARJONA, R., DAZA, L., 2005. "Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production", **Journal of Power Sources**, v. 151, pp. 11-17.
- BOARO, M. ; MODAFFERI, V.; PAPPACENA, A.; LLORCA, J.; BAGLIO, V.; FRUSTERI, F.; FRONTERA, P.; TROVARELLI, A.; ANTONUCCI, P.L., 2010, "Comparison between Ni–Rh/gadolinia doped ceria catalysts in reforming of propane for anode implementations in intermediate solid oxide fuel cells", **Journal of Power Sources**, v. 195, pp. 649-661.
- CAI, W., WANG, F., ZHAN, E., VAN VEEN, A.C., MIRODATOS, C., SHEN, W., 2008, "Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming", **Journal of Catalysis**, v. 257, pp. 96-107.
- CIMENTI, M., HILL, J.M., 2010, "Direct utilization of methanol and ethanol in solid oxide fuel cells", **Journal of Power Sources**, v. 195, pp. 3996-4001.
- COSTA, L.O.O., SILVA, A.M., BORGES, L.E.P., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., 2008, "Partial oxidation of ethanol over Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", **Catalysis Today**, v. 138, pp. 147-151
- DA SILVA, A.M. COSTA, L.O.O., BARANDAS, A.P.M.G., BORGES, L.E.P., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., 2007, "Partial oxidation of ethanol on

- Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production”, **Catalysis Today**, v. 129, pp. 297-304
- DA SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., SOUZA, K. R., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., 2010, “The effect of space time on Co/CeO<sub>2</sub> catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol”, **Catalysis Communications**, v. 11, pp. 736–740.
- DA SILVA, A.M., DE SOUZA, K.R., MATTOS, L.V., JACOBS, G., DAVIS, B.H., NORONHA, F.B., 2011a, “The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO<sub>2</sub> for the oxidative steam reforming of ethanol”, **Catalysis Today**, v. 164, pp. 234-239.
- DA SILVA, A.M., DE SOUZA, K.R., MATTOS, L.V., JACOBS, G., DAVIS, B.H., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., 2011b, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, pp. 94-102.
- DA SILVA, A. L. M., MATTOS, L. V., BREEJEN, J. P., BITTER, J. H., DE JONG, K. P., NORONHA, F. B., 2011c, “Oxidative steam reforming of ethanol over carbon nanofiber supported Co catalysts”, **Catalysis Today**, v. 164, pp.262-267.
- DE LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; ASSAF, J. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B., 2010, “Evaluation of the performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol”, **Applied Catalysis A: General**, v. 377, pp. 181-190.

- DE LIMA, S.M.; DA SILVA, A.M.; GRAHAM, U.M.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.;  
MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B., 2009<sup>a</sup>, “Ethanol decomposition and steam  
reforming of ethanol over CeZrO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst: Reaction mechanism  
and deactivation”, **Applied Catalysis A: General**, v. 352, pp. 95-113
- DE LIMA, S.M.; DA CRUZ, I.O.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; MATTOS, L.V.;  
NORONHA, F.B., 2008, “Steam reforming, partial oxidation, and oxidative  
steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst”, **Journal of Catalysis**, v.  
257, pp, 356-368.
- DE LIMA, S.M.; DA SILVA, A.M.; DA COSTA, L.O.O.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.;  
MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B., 2009<sup>b</sup>, “Study of catalyst deactivation and  
reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam  
reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst”, **Journal of Catalysis**, v. 268, pp.  
268-281.
- DE LIMA, S.M.; DA SILVA, A.M.; DA COSTA, L.O.O.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.;  
MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B., 2010, “Evaluation of the performance of  
Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides for the  
production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming  
of ethanol”, **Applied Catalysis A: General**, v. 377, pp. 181-190.
- DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; HOFMANN, M, 2007, “Spectroscopy  
RAMAN: a review”, **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, pp. 71-81
- ERSEN, O., WERCKMANN, M., HOULLÉ, M., LEDOUX, M.J., 2007, “3D Electron  
Microscopy Study of Metal Particles Inside Multiwalled Carbon Nanotubes”,  
**Nano Letters**, v. 7, pp. 1898-1907.

- FATSIKOSTAS, A.N.; VERYKIOS, X.E., 2004, "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 225, pp. 439-452.
- FERGUS, J.W., 2006, "Oxide anode materials for solid oxide fuel cells!", **Solid State Ionics**, v. 177, pp. 1529-1541.
- FIERRO, V.; KLOUZ, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C., "Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications", **Catalysis Today**, v. 75, pp. 141-144
- FLORIO, D.Z., VARELA, J.A., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO,R., 2007, "Efeito do teor do dopante em ânodos de CeGd", **Quimica Nova**, v. 30, pp. 1339-1447
- FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S., 2006, "Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and image Ni supported catalysts", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, pp. 2193 – 2199.
- GAEL, P. G.; CORRE, T.S.; JOHN, T. S., 2011, "Studies on Direct Ethanol use in SOFCs", **ECS Transactions**, v. 35, pp. 2845-2854
- GALETTI, A.E.; GOMEZ, M.F.; ARRUA, L.A. ; MARCHI, A.J.; ABELLO, M.C., 2008a, "Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming", **Cataysis. Communications**, v. 9, pp. 1201-1208.

- GALETTI, A.E.; GOMEZ, M.F.; ARRUA, L.A.; ABELLO, M.C., 2008b, “Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts: Influence of Ce addition on carbon deposition”, **Applied Catalysis A: General**, v. 348, pp. 94-102
- GARCIA, E.Y.; LABORDE, M.A., 1991, “Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, pp. 307-312.
- GODÓI, W.C., Reconhecimento de padrões 3D em tomografia industrial. Tese de Doutorado. UFPR, 2012.
- GONZALEZ et al., *Materials Chemistry and Physics*, 101 (2007) 137 – 141
- GUAN, Z., LU, S., LI, C., 2014, “Role and advantages of H<sub>2</sub>S in catalytic steam reforming over nanoscale CeO<sub>2</sub>-based catalysts”, **Journal of Catalysis**, v. 311, pp. 1-5
- HE, Z., KE, X., BALS, S., TENDELOO, G. V., 2012, “Multi-walled carbon nanotubes with rectangular or square cross-section”, **Carbon**, v. 50, pp. 2524-2529.
- HOLLADAY, J.D., HU, J., KING, D.L., WANG, Y., 2009, ““Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis””, **Catalysis Today**, v. 139, pp. 244-251;
- HOTZA, D., COSTA, J.C.D, 2008, “Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp. 4915-4935

- KARIM, A. M., SU, Y., SUN, J., YANG, C., STROHM, J.J., KING, D. L., WANG, Y., 2010, “A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol”, **Applied Catalysis B**, v. 96, pp. 441–448.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M., 1999, “Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis”, **Catalysis Today**, v. 50, pp. 285-198
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S., 2007, “Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC”, **Journal of Power Sources**, v.163, pp. 943-951
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CHAROJROCHKUL, S., 2008, “Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support”, **Applied Catalysis A: General**, v. 327, pp. 180-188.
- LAZÁRO, M. J., CAVILLO, L., BORDEJE, E. G., MOLINER R., JUAN R., RUIZ, C.R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (2007) 158-165.
- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 345–354
- LIU, S.; ZHANG, K.; FANG, L.; LI, Y., 2008, “Advances in ethanol reforming for the production of hydrogen”, **Energy and Fuels**, v. 22, pp. 1365-1372
- MA, Q.; WANG, D.; WU, M.; ZHAO, T.; TSUBAKI, N, 2013, “Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming”, **Fuel**, v. 108, pp. 430-438.

- MAI, E.F. Síntese de Catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MATTOS, L. V., JACOBS, G., DAVIS, B. H., NORONHA, F. B., 2012, “Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation”, **Chemical Reviews**, v. 112, pp. 4094-4123
- MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B., 2005a, “Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism”, **Journal of Catalysis**, v. 233, pp. 453-463
- MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., 2005b, “The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol”, **Journal of Power Sources**, v. 152 (2005b) 50-59
- MELECHKO, A. V., MERKULOV, V. I., MCKNIGHT, T. E., GUILLORN, M .A., KLEIN, K. L., LOWNDES, D .H., SIMPSON, M. L., 2005, “Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly”, **Journal of Applied Physics**, v. 97, pp. 041301(1-39).
- MOSQUERA, E.; DIAZ-DROGUETT, D.; CARVAJAL, N.; ROBLE, M.; ESPINOZA, R.. 2014, “Hydrogen Storage in Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes by Ca, Co, Fe, Ni, and Pd Nanoparticles under Ambient Conditions”, **Diamond and Related Materials**, v. 43, pp. 66-71.

- PAN, X.; FAN, Z.; CHEN, W.; DING, Y.; LUO, H.; BAO, X., 2007, "Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles", **Nature Materials**, v. 6, pp. 507-511.
- PEREIRA E.B., HOMS N., MARTI S., FIERRO J.L.G., DE LA PISCINA P.R.J., 2008, "Oxidative steam reforming of ethanol over Co/SiO<sub>2</sub>, Co-Rh/SiO<sub>2</sub> and Co-Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes", **Journal of Catalysis**, v. 257, pp. 206-214.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., 1984, "Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane", **Journal of Catalysis**, v. 85, pp. 31-43.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., 1993, "Industrial catalysis, the science and the challenge: Conversion of fossil fuels". **Catalysis Today**, v. 18, pp. 125-145.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J., 2002, "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming", **Advances in Catalysis**, v. 47, pp. 65-139.
- SAIS A.M., BORGNA A., VAN DE LOOSDRECHT J., VAN BERGE P.J., GEUS J.W., NIEMANTSVERDIET J.W., 2006, "Preparation and characterization of spherical Co/SiO<sub>2</sub> model catalysts with well-defined nano-sized cobalt crystallites and a comparison of their stability against oxidation with water", **Journal of Catalysis**, v. 239, pp. 326-339.
- SAVVA, P.G.; POLYCHRONOPOULOU, K.; RYZKOV, V.A.; EFSTATHIOU, A.M., 2010, "Low-temperature catalytic decomposition of ethylene into H<sub>2</sub> and

- secondary carbon nanotubes over Ni/CNTs”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, pp. 314-324.
- SEELAM, P. K., HUUHTANEM, M., SÁPI, A., SZABÓ, M., KORDÁS, K., TURPEINEN, E., TÓTH, G., KEISKI, R. L., 2010, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 12588-12595
- SONG, H.; OZKAN, U.S., 2009, “Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility”, **Journal of Catalysis**, v. 261, pp. 66-74.
- SUN, J., QIU, X., ZHU, W., 2005, “Low temperature-ethanol steam reforming over Ni-based catalysts”, **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, pp. 437 – 445.
- SUN, C., STIMMING U., 2007, “Recent advances in fuel cells”, **Journal of Power Sources**, v. 171, pp. 247-260
- TAKEHIRA, K.; OHI, T.; SHISHIDO, T.; KAWABATA, T.; TAKAKI, K., 2005, “Catalytic growth of carbon fibers from methane and ethylene on carbon-supported Ni catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, v. 283, pp. 137-145.
- TOEBES, M.L., BITTER, J.H.; van DILLEN, A.J.; de JONG, K.P., 2002, “Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers”, **Catalysis Today**, v. 76, pp. 33-42
- TRIMM, D.L., “Coke formation and minimisation during steam reforming reactions”, **Catalysis Today**, v. 37, pp.233-238
- TRIMM, D.L., 1999, “Catalysts for the control of coking during steam reforming”, **Catalysis Today**, v. 49, pp. 3-10

- VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S.C., 1996, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, pp. 13-19
- VIRGINIE, M.; ARAQUE, M.; ROGER, A.C.; VARGAS, J.C.; KIENNEMANN, A., 2008, “Comparative study of H<sub>2</sub> production by ethanol steam reforming on Ce<sub>2</sub>Zr<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>8-δ</sub> and Ce<sub>2</sub>Zr<sub>1.5</sub>Co<sub>0.47</sub>Rh<sub>0.07</sub>O<sub>8-δ</sub>: Evidence of the Rh role on the deactivation process”, **Catalysis Today**, v. 138, pp. 21-27.
- WANG, H.; LIU, Y.; WANG, L.; QIN, Y.N., 2007, “Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst”, **Chemical Engineering Journal**, v. 145, pp. 25-31.
- WANG, X.; Li, N.; PFEFFERLE, L. D., HALLER, G. L., 176, “Metal nanoparticles inside multi-walled carbon nanotubes: A simple method of preparation and of microscopic image analysis”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, pp. 139-144
- XIONG, H.; MOTCHELAHO, M.A.M, *et al.*, 2013, **Catalysis Today**, v. 214, p.p. 50-60
- ZANCHET, D; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; BUENO, J.M.C., 2015, “Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming”, **ACS Catalysis**, v. 1, pp. 3841-3863

# APÊNDICE A

As condições cromatográficas de cada coluna encontram-se representadas na figura abaixo. Sendo que na coluna Peneira molecular, o gás de arraste utilizado foi o Argônio; e nas colunas Plot-Q e OV-1 o gás de arraste utilizado foi o Hélio.

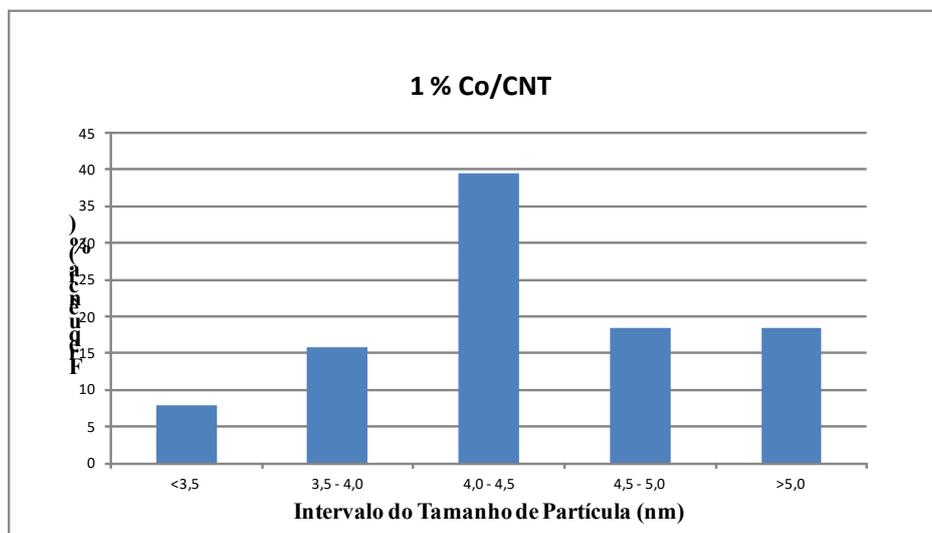
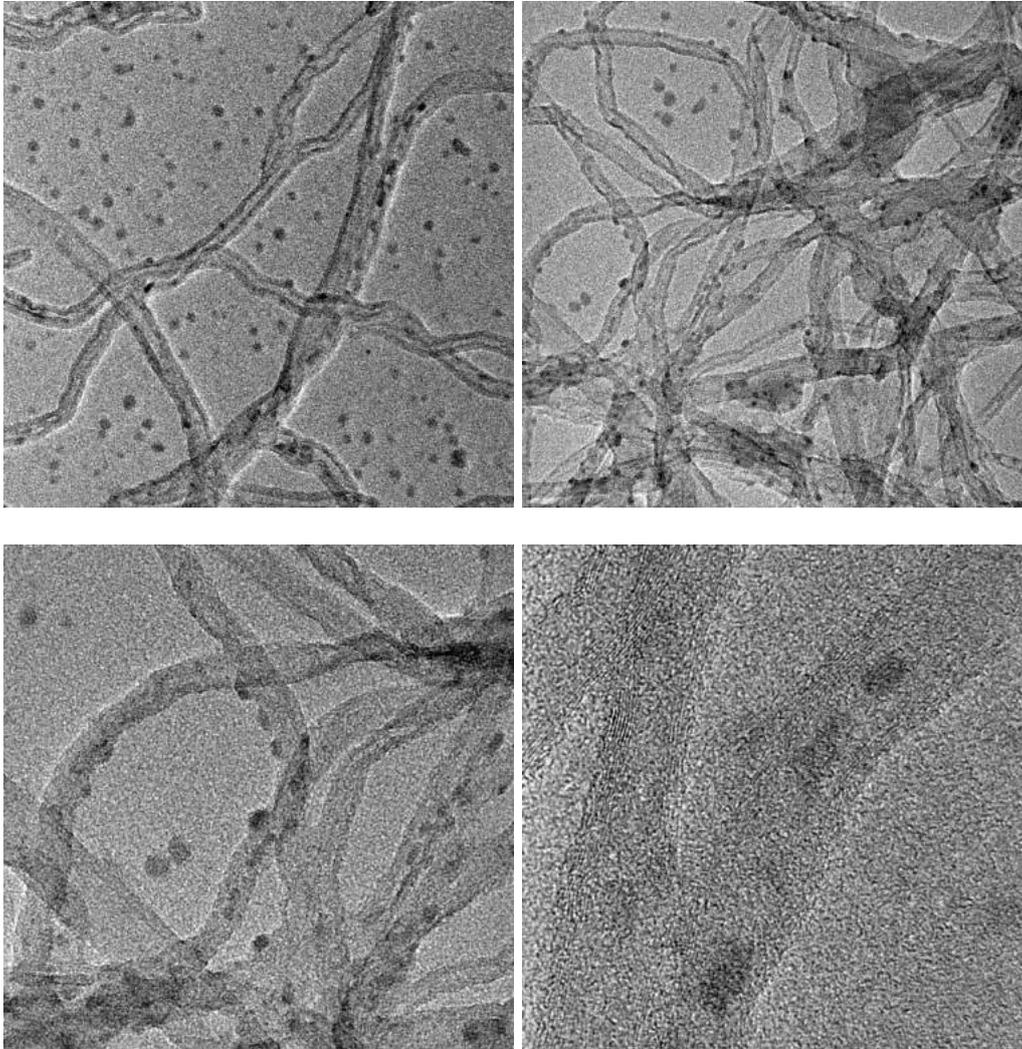
The image shows a software interface for adjusting chromatography parameters. It is titled 'Pontos de ajuste' and is organized into three columns for different channels: A (Peneira molecular), B (Plot Q), and C (OV-1). The parameters are as follows:

Canal	A (Peneira molecular):	B (Plot Q):	C (OV-1):
Temperatura de entrada da	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 130 °C	Idêntica ao Canal A	Idêntica ao Canal A
Temperatura do injetor:	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 100 °C	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 100 °C	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 100 °C
Temperatura da coluna:	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 95 °C	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 130 °C	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 150 °C
Bomba de amostragem:	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 300 s <input type="checkbox"/> Contínua	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 300 s <input type="checkbox"/> Contínua	Idêntica ao Canal B
Tempo de injeção:	10 ms	10 ms	10 ms
Tempo de corrida:	180 s	180 s	180 s
Tempo de pós-corrida:	360 s	360 s	360 s
Tempo de equilíbrio da pressão:	10 s	60 s	15 s
Pressão da coluna:	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 30,00 psi	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 20,00 psi	<input checked="" type="checkbox"/> Lig 35,00 psi
Pressão de pós-corrida:	40,00 psi	40,00 psi	40,00 psi
Filamento do detector:	<input checked="" type="checkbox"/> Lig	<input checked="" type="checkbox"/> Lig	<input checked="" type="checkbox"/> Lig
Sensibilidade do detector:	Padrão	Padrão	Padrão
Taxa de dados do detector:	50 Hz	50 Hz	50 Hz
Desvio da linha de base:	0 mV	0 mV	0 mV
Tempo de retrolavagem:	9,5 s		

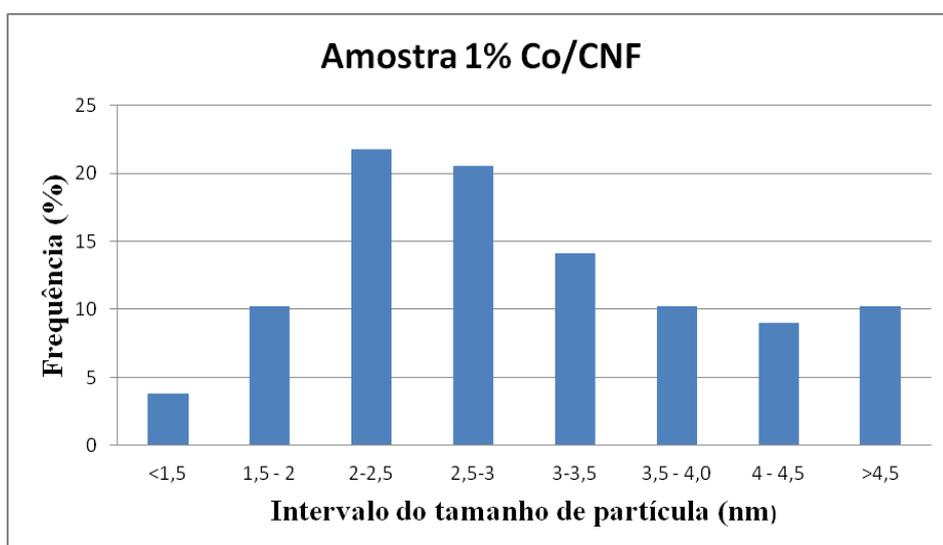
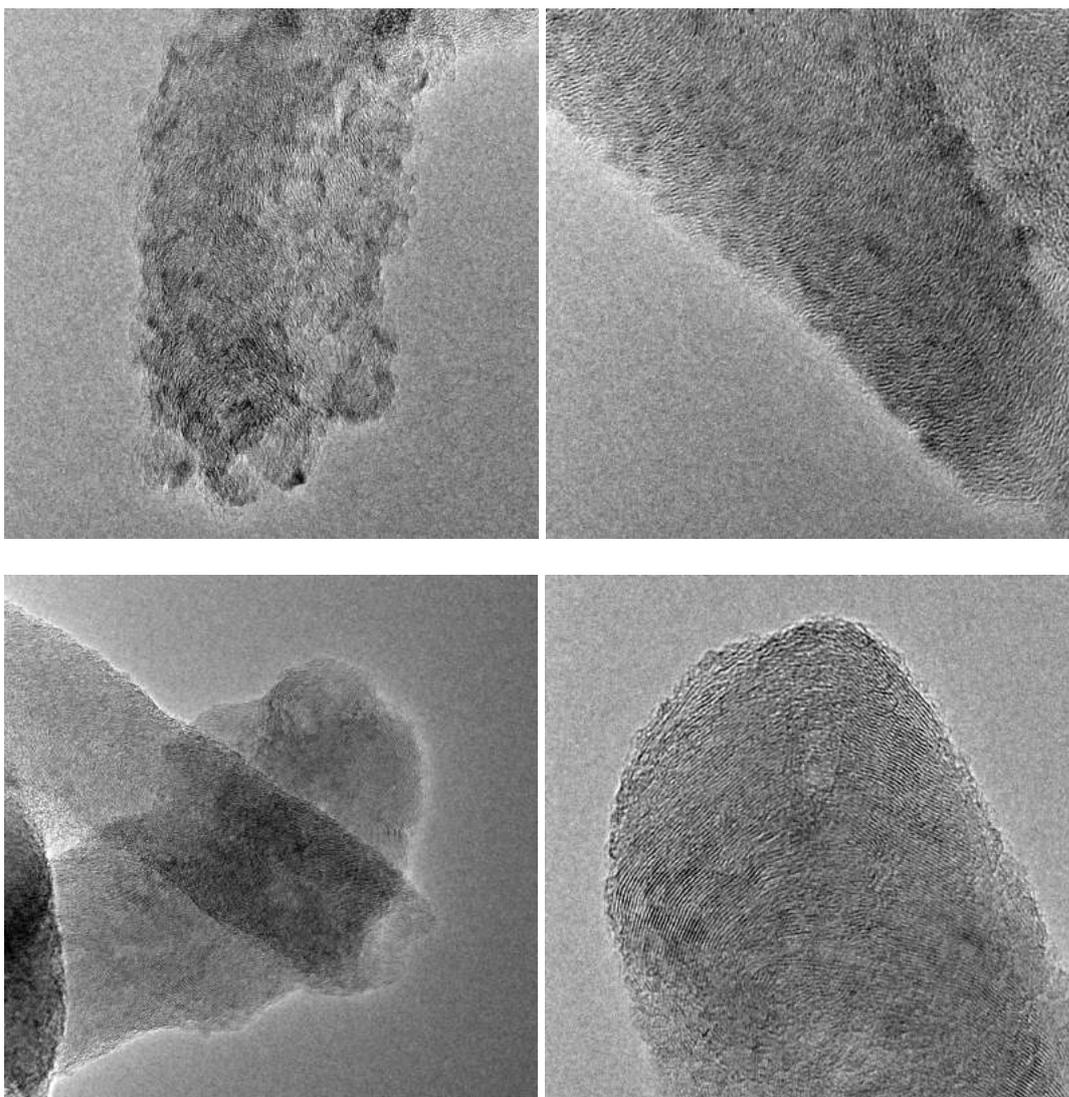
Figura A.1 – Condições cromatográficas das colunas utilizadas

# APÊNDICE B

MET e Histograma da amostra 1 % Co/CNT



# MET e Histograma da amostra 1 % Co/CNF



## MET e Histograma da amostra 1 % Co/C

