

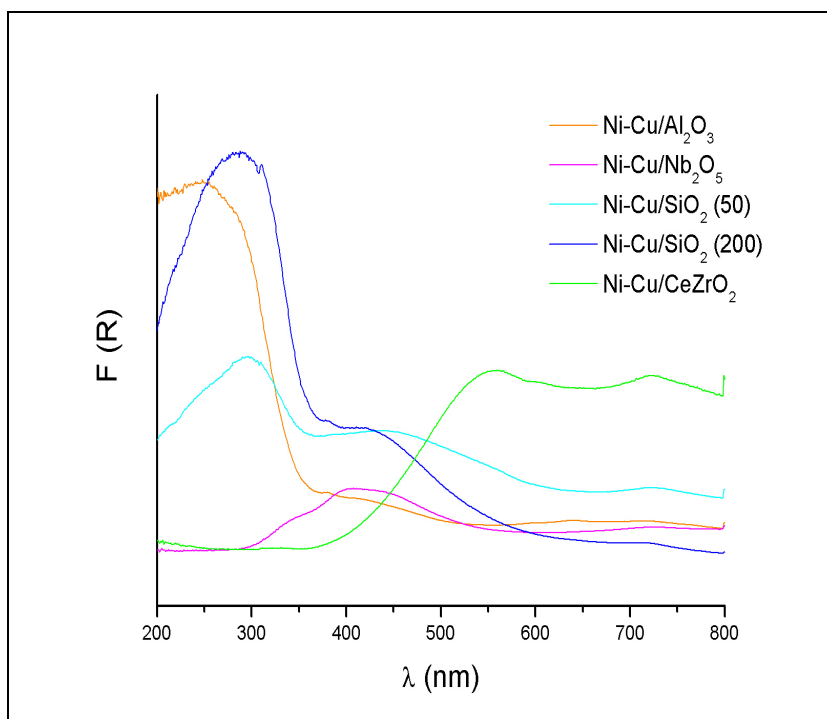


Figura 4.8 – DRS-UV-vis para os catalisadores bimetálicos suportados, calcinados a 400°C por 4 horas.

Pode-se observar, para o catalisador Ni/Al₂O₃, uma banda próxima a 250 nm e um pequeno ombro a 220 nm. Segundo LISBOA et al. (2003), essas bandas de absorção são características da transferência de carga $O_2^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$, correspondendo ao NiO com incorporação de íons Al³⁺, provenientes da dissolução da Al₂O₃ durante a etapa de preparação deste catalisador.

Em concordância com o trabalho de LISBOA et al. (2003), JITANU et al. (2000), verificaram a presença de uma banda em torno de 300 nm, no espectro do catalisador 10%Ni/Al₂O₃, calcinado a 450°C; e LEVER (1997) apontou que bandas intensas, em torno de 300 nm, podem ser atribuídas a bandas de transferência de carga de complexos Ni²⁺ quadrado planar. Em adição a esses resultados, amostras de catalisadores 10%Ni/Al₂O₃ foram preparadas por ESCOBAR et al. (2003) e calcinados a 700°C, por 5 horas, sob fluxo de ar. Através de análises de DRS eles também obtiveram um pico de absorção a aproximadamente 250 nm, que foi atribuído à banda de transferência de carga do NiO, fortemente interagido com a alumina.

Comparando-se os espectros de DRS dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Cu/Al₂O₃ com o espectro do catalisador Ni-Cu/Al₂O₃, verifica-se uma semelhança maior deste último com o monometálico de Ni e que a banda a 400 nm se torna um pouco mais pronunciada com a adição do cobre.

Quando se analisa o espectro de absorção da amostra Ni-Cu/SiO₂ com maior área BET, verifica-se a ocorrência de um pequeno deslocamento da banda situada a 250 nm, para aproximadamente 290 nm, e um maior pronunciamento da banda em torno de 400 nm. Tais modificações podem ser características de um pequeno decréscimo na interação entre o óxido de níquel e o suporte. Modificações na posição da banda de absorção foram mais acentuadas quando se comparou o catalisador Ni-Cu/SiO₂ com maior área, com a amostra de menor área BET. Aqui, verificou-se um decréscimo acentuado na banda que foi deslocada para aproximadamente 305 nm, deixando as bandas situadas a 415 e 730 nm mais acentuadas.

Os catalisadores suportados em Nb₂O₅, seja o monometálico ou o bimetálico, apresentaram uma banda de transição d-d em torno de 415 nm. Isto demonstrou a semelhança das espécies de Ni presentes em ambos os catalisadores. Mesmo que nenhuma banda situada a 450 nm, característica do CuO suportado em Nb₂O₅, conforme mostrado na Figura 4.6, tenha sido verificada, não se pode concluir da não presença de espécies de CuO interagida, uma vez que o sinal das mesmas podem estar sendo encobertos pelo sinal do Ni.

O catalisador suportado em CeZrO₂ apresenta bandas em torno de 550 e 720 nm que podem ser atribuídas, segundo MOITINHO et al. (2001) às transições d-d $^3T_1 \rightarrow ^1T_2$ e $^3T_1 \rightarrow ^1E$ de íons Ni²⁺ tetraédricos.

4.1.4-Redução à temperatura programada (RTP)

Os perfis de redução a temperatura programada, para o CuO e NiO, mássicos, estão apresentados na Figura 4.9. Já os perfis de redução das amostras estudadas estão nas Figuras 4.10 a 4.14.

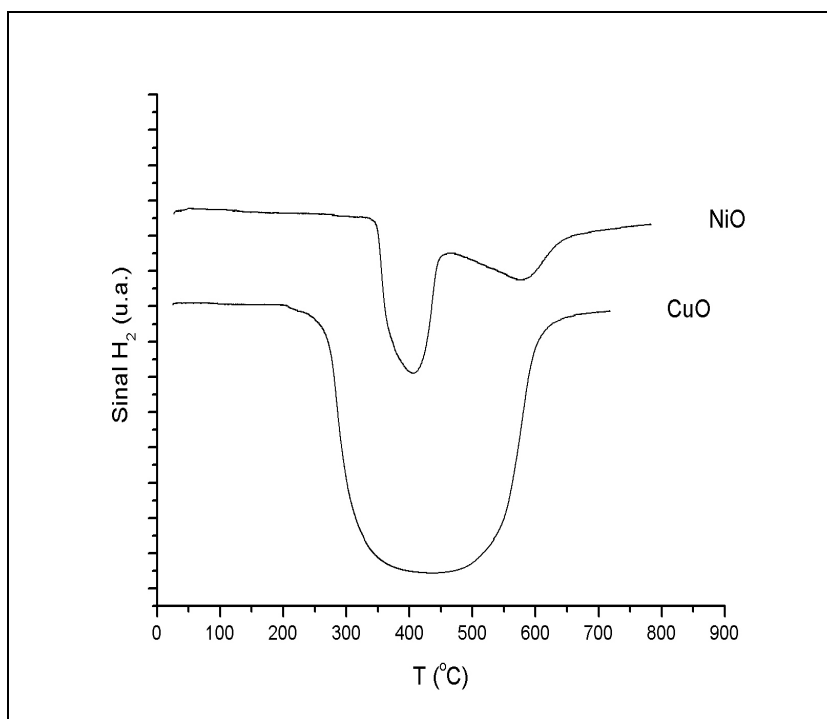


Figura 4.9 – Perfis de RTP do CuO e NiO mássicos.

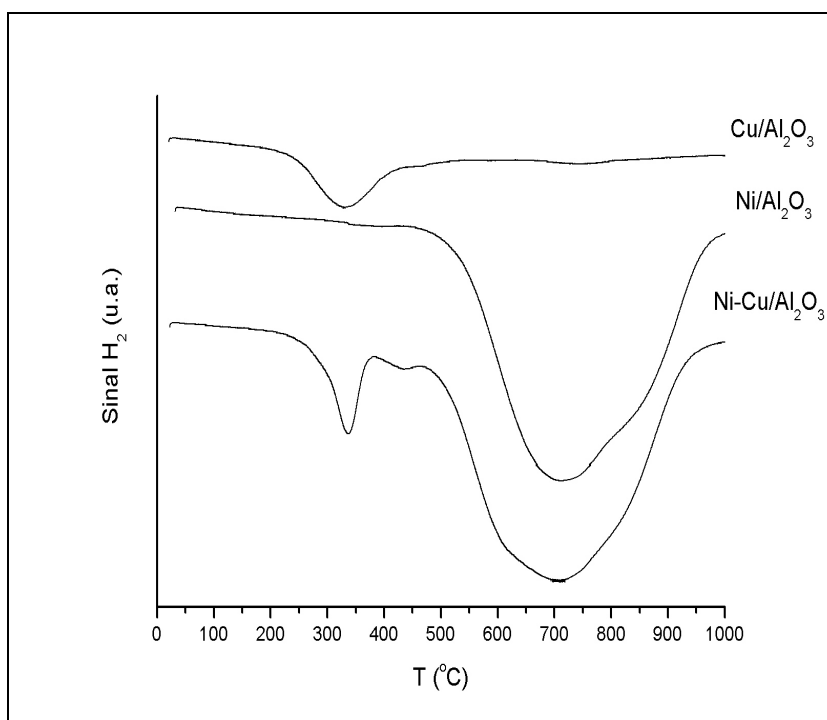


Figura 4.10 - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em Al_2O_3 .

Analisando-se o perfil de RTP do catalisador Cu/ Al_2O_3 , apresentado na Figura 4.10, verifica-se a presença de somente um pico de redução, situado a aproximadamente 350 $^{\circ}C$, que

pode se atribuído, em concordância com MARIÑO et al. (1998), à redução da fase CuAl_2O_4 no catalisador 1%Cu/ Al_2O_3 . À medida que se aumenta o teor de Cu, MARIÑO et al. (1998) verificaram o aparecimento de um pico de redução (teor de Cu $\geq 4\%$), à 220°C, atribuído por estes ao CuO. Entretanto, tal fase desaparece completamente, dando lugar à CuAl_2O_4 , quando a temperatura de calcinação é elevada acima de 700°C.

Logo, confrontando o perfil de redução do catalisador Cu/ Al_2O_3 apresentado na Figura 4.10, com os resultados de MARIÑO et al. (1998), o pico de consumo de hidrogênio observado pode ser atribuído à redução de espécies CuO fortemente interagidas com a Al_2O_3 , formando talvez espécies de CuAl_2O_4 , que se encontram dispersas na superfície do catalisador. Isto é confirmado pela presença de uma banda delgada e intensa no DRS (Figura 4.6), atribuída à alta transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

Para o catalisador 10%Ni/ Al_2O_3 , o pico de redução ocorre por volta de 720°C, bem diferente da redução do NiO mássico apresentado na Figura 4.9 que ocorre a 420°C. Este resultado, portanto, indica uma forte interação do Ni com o suporte, responsável por elevar a temperatura de redução. Segundo NORONHA et al. (2003), o pico de redução para o catalisador Ni/ Al_2O_3 , em torno de 747-877°C, é devido à redução do NiO difundido dentro dos poros do suporte. VALENTINI et al. (2003) obtiveram o perfil de RTP do catalisador 8,6%Ni/ Al_2O_3 e, de acordo com os resultados, a redução da fase precursora ocorreu principalmente entre 400 e 850°C, com um pico a 600°C e outro a 770°C, atribuídos à redução do NiO na superfície externa, conforme obtido por JUAN-JUAN et al. (2004) e no interior dos poros da alumina, respectivamente.

Para o catalisador bimetálico 10%Ni-1%Cu/ Al_2O_3 , pode-se verificar que, além do pico a aproximadamente 340°C, da redução do CuAl_2O_4 e do pico a 720°C, da redução do NiO, há um pico extra de redução acerca de 450°C, que não foi verificado nos catalisadores com um único metal. Este perfil é indício de uma interação entre os metais, que não foi observado nem por DRS nem por DRX. Este resultado contraria o trabalho de ROBERTSON et al. (1975), que verificaram que a formação das ligas é mais difícil quando os componentes metálicos são suportados em Al_2O_3 do que em SiO_2 .

Além disso, a adição de Cu ao catalisador de Ni resultou num pico de redução do CuO bem definido. Segundo MARIÑO et al. (1998) a presença do Ni acentua a segregação dos íons Cu^{2+} na superfície do catalisador, devido à preferência dos íons do Ni em ocupar os sítios octaédricos, enquanto os íons do Cu apresentam uma tendência em se concentrar na camada superficial e ocupar os sítios tetraédricos.

Nas Figuras 4.11 e 4.12, são mostrados os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados na sílica de baixa e alta área, respectivamente.

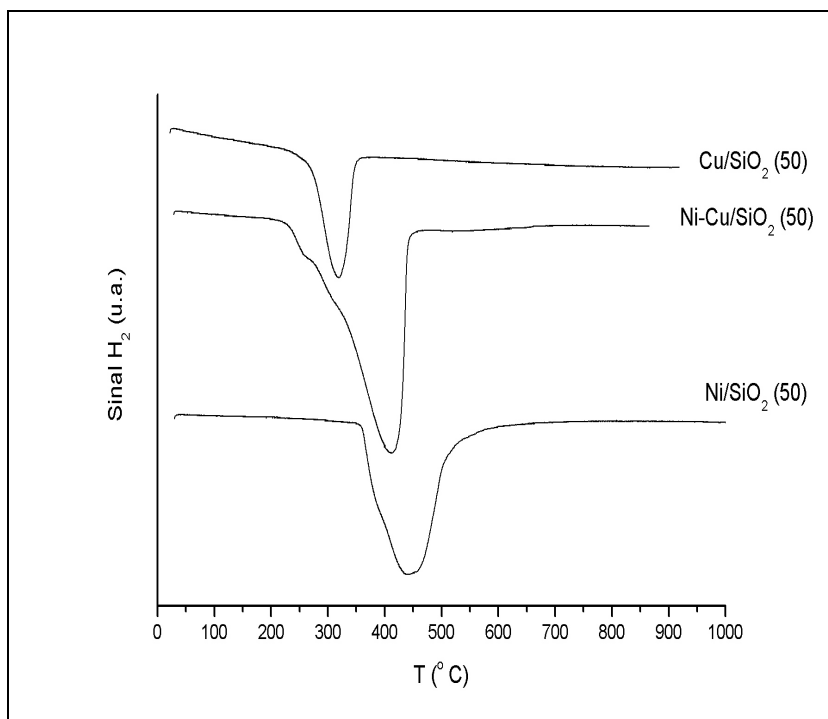


Figura 4.11 - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em Aerosil 50.

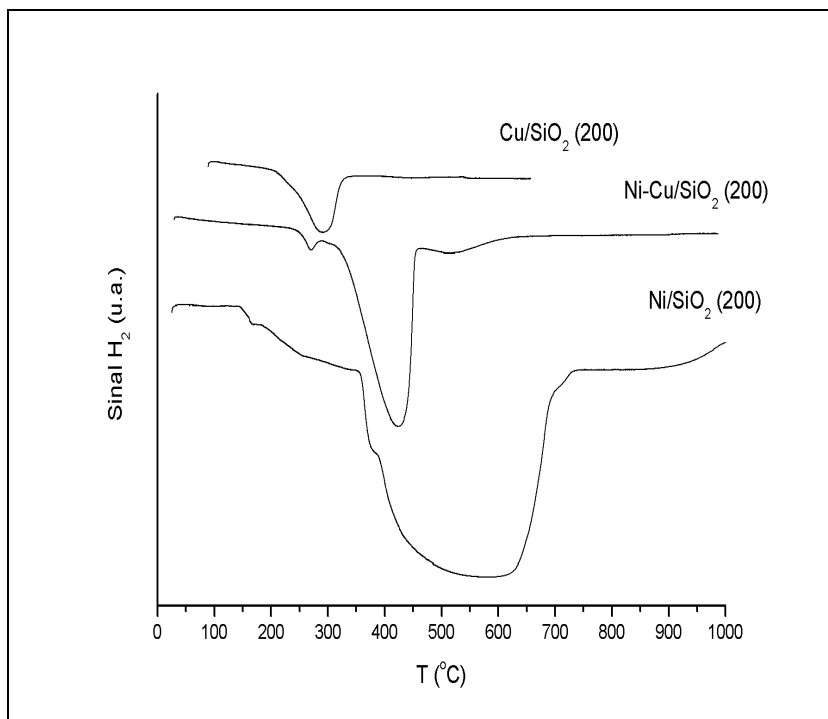


Figura 4.12 - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em Aerosil 200.

Nas Figuras 4.11 e 4.12, verifica-se que os catalisadores de Cu suportado em sílica, independente da área BET, apresentam um perfil de redução semelhante. Ambos apresentam um pico de redução em torno de 300°C. O deslocamento do pico para uma temperatura mais baixa, em relação ao catalisador Cu/Al₂O₃, indica uma fase CuO com menor interação com o suporte. Tal fato é comprovado pela análise de DRS-UV-vis que apresentou bandas de transferência de carga menos intensas.

Verifica-se ainda que os suportes Aerosil 50 e Aerosil 200 atuaram como agente dispersante, nos catalisadores de Cu, uma vez que a redução deste metal ocorreu a aproximadamente 300°C, enquanto o CuO não-suportado se reduz a aproximadamente 420°C. Entretanto, o catalisador de Ni suportado apresenta uma maior dificuldade de redução que o NiO não-suportado, sendo mais acentuado na amostra de Aerosil 200. Este aumento da temperatura de redução, segundo SEWELL et al. (1995), pode ser atribuído à dispersão do metal, mas, principalmente à interação metal-suporte. O mesmo foi observado por MILE et al. (1988), que verificaram a presença de três picos de redução para o NiO suportado em SiO₂: 250, 400 e 500°C, os dois últimos, relativos à redução do NiO com maior interação com o suporte. Para a amostra suportada em Aerosil 50, o pico de redução do NiO a 400°C corresponde, segundo MILE et al. (1988), à redução do óxido com interação com o suporte. Já para a amostra Aerosil 200 o catalisador bimetálico apresenta um pico de redução em torno de 400°C, enquanto o catalisador monometálico de Ni apresenta pico de redução em torno de 550°C, atribuído à redução de um óxido com maior interação com o suporte, situado dentro dos menores poros do mesmo.

HORI (1990) também verificou esta dificuldade de redução para os catalisadores 10%Ni/SiO₂ (121 m²/g após calcinação). Um pico assimétrico largo, entre 400-500°C, foi observado nestas amostras, e atribuído à redução de um óxido de níquel com maior interação com o suporte.

Os catalisadores 10%Ni-1%Cu/SiO₂, independente da área BET, apresentam apenas um pico de redução em torno de 450°C, podendo indicar a formação da liga Ni-Cu. Este resultado mostra que espécies Ni-Cu bem cristalizadas são formadas em catalisadores bimetálicos, sendo razoável assumir que a sílica exerce um papel importante na composição catalítica e aumenta a mobilidade do hidrogênio na liga. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de ROBERTSON et al. (1975), sobre catalisadores de Ni, Cu e Ni-Cu suportados em SiO₂. Neste trabalho, eles verificaram que o CuO suportado era reduzido mais facilmente que o não-suportado e concluíram que o suporte estaria atuando apenas como agente dispersante, facilitando a redução. Já o NiO suportado era mais dificilmente reduzido do que o

não-suportado, apesar de estar mais disperso. Eles atribuíram este comportamento a uma provável interação entre o NiO e o suporte, que retardaria a redução. Além disso, ROBERTSON et al. (1975) também verificaram a formação de liga entre os metais Ni e Cu em catalisadores bimetálicos ricos em Ni, pois verificaram um único pico de redução.

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados em nióbio são apresentados na Figura 4.13.

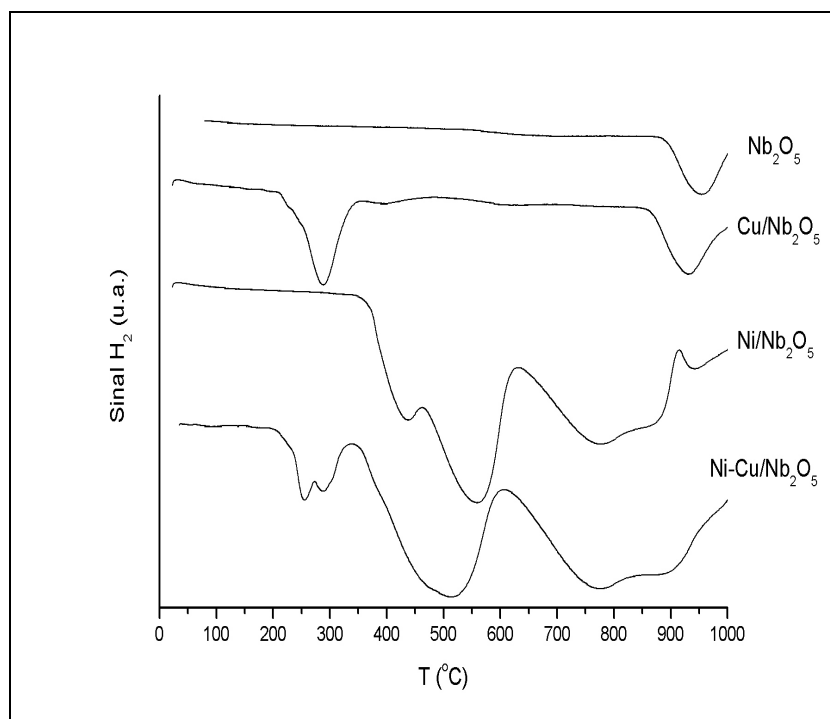


Figura 4.13 - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em Nb_2O_5 .

Observa-se, pela figura acima, que o catalisador 1% $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$ apresenta um pico referente à redução do Cu^{2+} para Cu metálico, a aproximadamente 300°C, estando de acordo com o perfil obtido por NORONHA (1989). Uma comparação do perfil de redução deste catalisador com o CuO mássico, apresentado na Figura 4.9, mostra que a temperatura de início da redução do Cu é a mesma, aproximadamente 200°C. O problema no máximo da redução deve-se, provavelmente, à massa de fase ativa utilizada para a análise, cerca de 10 vezes maior para o CuO.

O catalisador 10% $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ tem um perfil de redução diferente do catalisador 10% $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, pois apresenta três picos de redução, um correspondente à redução do suporte e os outros dois correspondentes à redução do Ni em diferentes fases. Com a adição de Cu, há

uma eliminação do ombro do primeiro pico de redução do Ni e a redução do Cu passa a ocorrer em duas etapas. Segundo observado por LI et al. (2004), os catalisadores Ni-Cu/Nb₂O₅ apresentam picos de redução em temperaturas menores que os catalisadores monometálicos, indicando que a adição do cobre resulta em um decréscimo na temperatura de redução do Ni. Essas diferenças de redução quanto ao perfil e seus picos, bem como a redutibilidade do CuO, podem ser devido a pequenas particularidades quanto ao procedimento de preparação ou tratamento térmico do suporte.

Na Figura 4.14, encontram-se os perfis de redução dos catalisadores suportados em CeZrO₂.

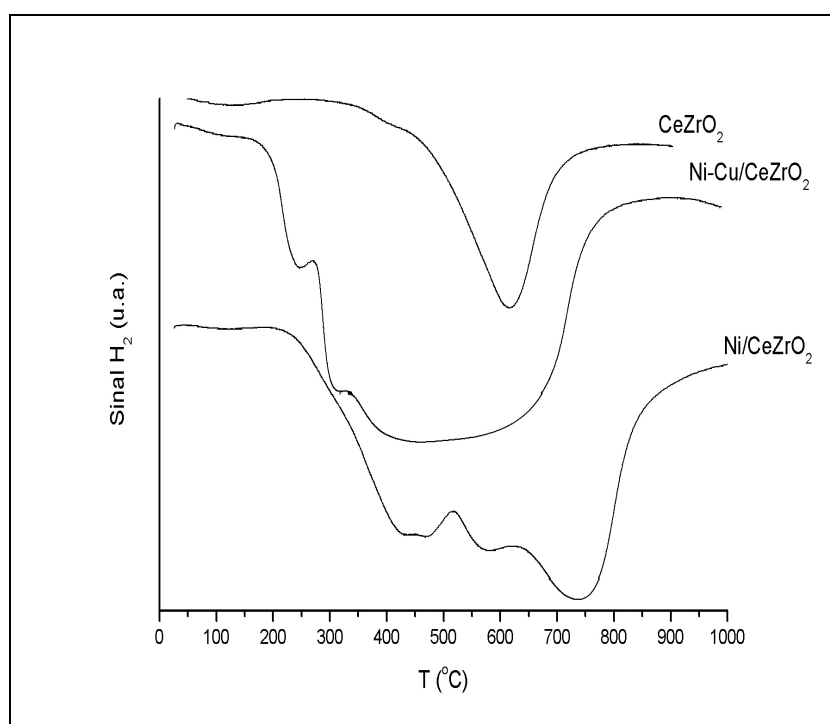


Figura 4.14 – Perfis de RTP dos catalisadores suportados em CeZrO₂.

Observando-se a Figura 4.11, pode-se verificar que a redução do suporte CeZrO₂ ocorre a aproximadamente 620°C. O catalisador 10%Ni/CeZrO₂ apresenta um pico com dois ombros, um a 450°C, outro a 585°C e o pico principal a 740°C. Já o catalisador bimetalítico apresenta perfil de redução semelhante ao monometálico, porém com dois pequenos ombros, um a 245°C e outro a 315°C e o pico principal a 490°C, podendo-se concluir que a presença do cobre catalisa a redução do Ni e do CeZrO₂. Além disso, segundo MOITINHO et al. (2001), o vale situado em torno de 450°C corresponde à redução do NiO, enquanto o pico em torno de 700°C corresponde à redução do CeZrO₂.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores do grau de redução obtidos para cada catalisador estudado.

Tabela 4.3 – Consumo de H₂ e grau de redução dos catalisadores estudados.

Catalisador	Consumo de H ₂ (μmoles H ₂ /g cat.)	H ₂ /Me
Ni/Al ₂ O ₃	1486	0,87
Cu/Al ₂ O ₃	305,5	1,93
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	1493,5	1,39
Ni/Nb ₂ O ₅	539,8	0,32
Cu/Nb ₂ O ₅	173,4	1,10
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅	527,6	0,85
Ni/SiO ₂ (50)	1328,7	0,78
Cu/SiO ₂ (50)	116,7	0,74
Ni-Cu/SiO ₂ (50)	1890	1,02
Ni/SiO ₂ (200)	1243	0,73
Cu/SiO ₂ (200)	88,96	0,56
Ni-Cu/SiO ₂ (200)	2002	1,08
Ni/CeZrO ₂	2063	1,21
Ni-Cu/CeZrO ₂	1972	1,06

Me = Ni + Cu

Pela Tabela 4.3, acima, verifica-se um alto consumo de H₂ para o catalisador 1%Cu/Al₂O₃, quase o dobro em relação ao valor teórico (H₂/Cu = 1). Este fato pode ser explicado pela alta dispersão do metal na superfície do catalisador. Tal dispersão pode ter ocasionado uma alta migração de átomos de H para o suporte durante a redução, o que explicaria o alto consumo de hidrogênio. Para o catalisador 10%Ni/Al₂O₃, pode-se observar, através da Figura 4.10, uma forte interação do Ni com o suporte, o que foi indicado por um consumo de hidrogênio menor que o valor teórico, H₂/Me = 0,87. Este valor indica que parte do Ni²⁺ permaneceu sem ser reduzido. Já para o catalisador 10%Ni-1%Cu/Al₂O₃ verifica-se uma redução acentuada do consumo de H₂, comparado ao valor do consumo para o catalisador 1%Cu/Al₂O₃, provavelmente devido à presença do Ni, que acentuou a segregação dos íons de Cu²⁺ na superfície do catalisador.

Para os catalisadores 10%Ni/SiO₂, tanto de baixa quanto de alta área BET, o consumo de H₂, obtido durante o RTP, indicou que o óxido de níquel também não é reduzido totalmente, resultado característico de uma forte interação entre o níquel e o suporte. Resultados semelhantes foram obtidos para os catalisadores 1%Cu/SiO₂, independente da área BET. Entretanto, o valor do consumo de hidrogênio aumenta, quando cobre é adicionado ao catalisador 10%Ni/SiO₂, chegando próximo ao valor teórico, indicando assim que ambos catalisam a redução do outro.

O consumo de H₂ verificado no catalisador 1%Cu/Nb₂O₅, indicou que parte do Nb₂O₅ foi reduzida, pois o valor do consumo de H₂ foi um pouco maior do que o teórico. O baixo consumo (H₂/Me = 0,32) observado durante o RTP do catalisador 10%Ni/Nb₂O₅ indicou a existência predominante de uma fase, talvez NiNb₂O₆, que não se reduziu durante o RTP. Esta fase estaria, portanto, altamente dispersa na superfície do catalisador, uma vez que ela não é detectada como fase predominante na análise de DRX. Por outro lado, este baixo consumo poderia ser explicado pela presença de níquel metálico, pouco disperso, na amostra calcinada. Entretanto, o mesmo não foi detectado pelos difratogramas de difração de raios-X. A adição de Cu ao catalisador Ni/Nb₂O₅ dobrou o consumo de H₂ durante o RTP, apesar de estar ainda bem abaixo do valor teórico. Este resultado indica que o cobre reduz a formação da provável fase NiNb₂O₆ ou de Ni metálico.

O consumo de hidrogênio obtido para o catalisador 10%Ni/CeZrO₂ indicou que todo o metal foi reduzido, além da redução parcial do suporte. A presença do Cu, apesar de facilitar a redução do NiO, diminuiu o consumo de H₂ para um valor muito próximo ao teórico.

4.1.5-Dessorção de H₂ à temperatura programada (TPD – H₂)

Na Figura 4.15 estão apresentados os perfis de dessorção de hidrogênio utilizados no cálculo de dispersão das partículas de Ni metálico. A Tabela 4.4, por sua vez, apresenta o valor de moles de H₂ dessorvidos durante a TPD.

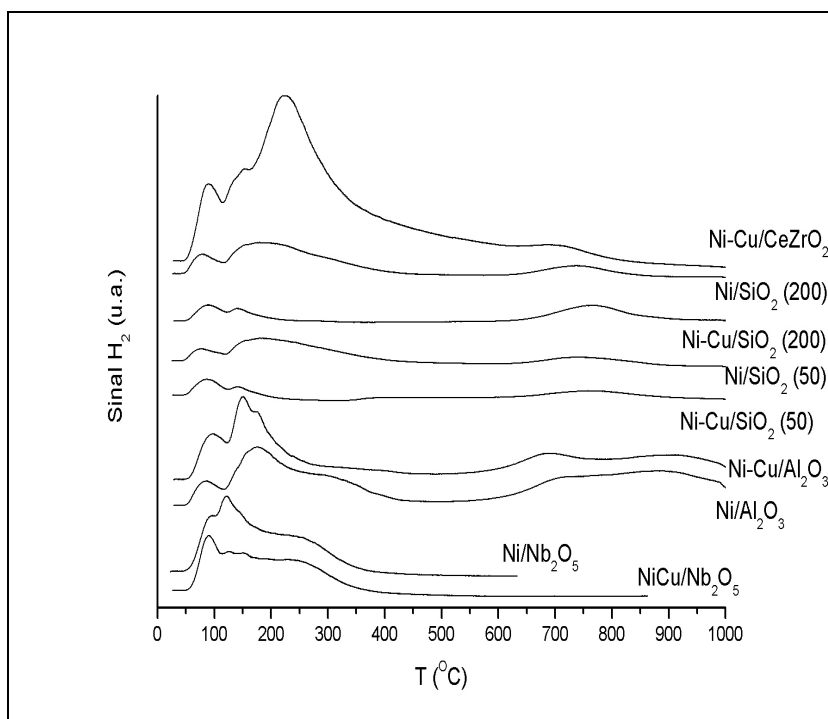


Figura 4.15 – Perfis de dessorção de H_2 à temperatura programada.

Tabela 4.4 – Moles de hidrogênio dessorvido durante a TPD.

Catalisador	$\mu\text{moles } H_2/\text{g. cat.}$
10%Ni/ Al_2O_3	4,5
10%Ni-1%Cu/ Al_2O_3	21,4
10%Ni/ Nb_2O_5	31
10%Ni-1%Cu/ Nb_2O_5	26,3
10%Ni/ SiO_2 (50)	13,4
10%Ni-1%Cu/ SiO_2 (50)	6,1
10%Ni/ SiO_2 (200)	14,9
10%Ni-1%Cu/ SiO_2 (200)	51,8
10%Ni-1%Cu/ $CeZrO_2$	61,8

A dispersão do níquel metálico calculado a partir da TPD de hidrogênio é apresentada na Tabela 4.5 abaixo:

Tabela 4.5 – Dispersão das partículas de níquel.

Catalisador	D (%)
10%Ni/Al ₂ O ₃	0,5
10%Ni-1%Cu/Al ₂ O ₃	2,5
10%Ni/Nb ₂ O ₅	3,64
10%Ni-1%Cu/Nb ₂ O ₅	3,09
10%Ni/SiO ₂ (50)	1,93
10%Ni-1%Cu/SiO ₂ (50)	1,48
10%Ni/SiO ₂ (200)	1,75
10%Ni-1%Cu/SiO ₂ (200)	6,08
10%Ni-1%Cu/CeZrO ₂	7,27

Verifica-se, na Figura 4.15, um perfil de dessorção que parte de 50°C e vai até 500°C, na maioria dos catalisadores. Além desta faixa, observa-se também, exceto no catalisador suportado em Nb₂O₅, uma dessorção a alta temperatura acima de 600°C. Na faixa que vai até 500°C, verifica-se sempre a presença de duas regiões – uma situada em torno de 100°C e outra mais larga que vai até 400-500°C. A faixa à temperatura mais baixa é atribuída ao H₂ quimissorvido no níquel, normalmente pouco disperso. A segunda, mais larga e a temperaturas mais elevadas, é atribuída ao H₂ quimissorvido em partículas de Ni mais dispersas, normalmente no interior dos poros do suporte, ou ao H₂ dessorvido do suporte, armazenado e dessorvido por *spillover*.

Uma vez que catalisadores de menor área BET, suportados em CeZrO₂ e Aerosil 50, apresentaram a faixa com dessorção à temperatura mais alta mais predominante, acredita-se que a segunda hipótese seja mais satisfatória. Neste sentido, verifica-se que grandes quantidades de H₂ migram para o suporte durante a redução, sendo mais pronunciada nos catalisadores suportados em CeZrO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅ ou Aerosil 200, ou seja, nos suportes com alta área ou naqueles que apresentam redutibilidade parcial durante a RTP.

Verifica-se, nos perfis de TPD-H₂ que, nos catalisadores bimetálicos, a adição de Cu levou a uma redução da dessorção do H₂, a altas temperaturas. Logo, o cobre evita o *spillover* de H₂ e/ou aumenta o tamanho das partículas de níquel.

Finalmente, na Tabela 4.6, estão apresentados os valores da dispersão das partículas de Ni metálico, calculada através do alargamento do pico de difração, situado a $2\theta = 44,5^\circ$ e à

meia altura (b), pela equação de Scherrer (Equação 25), a partir dos difratogramas das amostras reduzidas-passivadas.

Tabela 4.6 – Dispersão das partículas de níquel por DRX.

Catalisador	d_{Ni} (nm)	D (%)
10%Ni/Al ₂ O ₃	115,63	0,87
10%Ni-1%Cu/Al ₂ O ₃	37,44	2,7
10%Ni/Nb ₂ O ₅	21,17	4,78
10%Ni-1%Cu/Nb ₂ O ₅	15,52	6,5
10%Ni/SiO ₂ (50)	23,19	4,36
10%Ni-1%Cu/SiO ₂ (50)	16,98	5,96
10%Ni/SiO ₂ (200)	19,96	5,07
10%Ni-1%Cu/SiO ₂ (200)	17,88	5,67
10%Ni/CeZrO ₂	22,13	4,57
10%Ni-1%Cu/CeZrO ₂	34,24	2,96

Foram obtidos, estando de acordo com o valor da dispersão calculado por TPD, baixas dispersões para todos os catalisadores estudados, com diferenças dentro de uma faixa permitida de variação. As baixas dispersões podem ser explicadas pelo baixo grau de redução das amostras, muitas delas apresentaram formação de fases óxidas mistas de difícil redução, ou pela sinterização devido à alta temperatura de redução.

4.2-Oxidação parcial indireta do etanol

Os resultados de seletividade para os produtos obtidos na reação bem como as conversões do etanol são apresentadas nas Figuras 4.16 a 4.20.

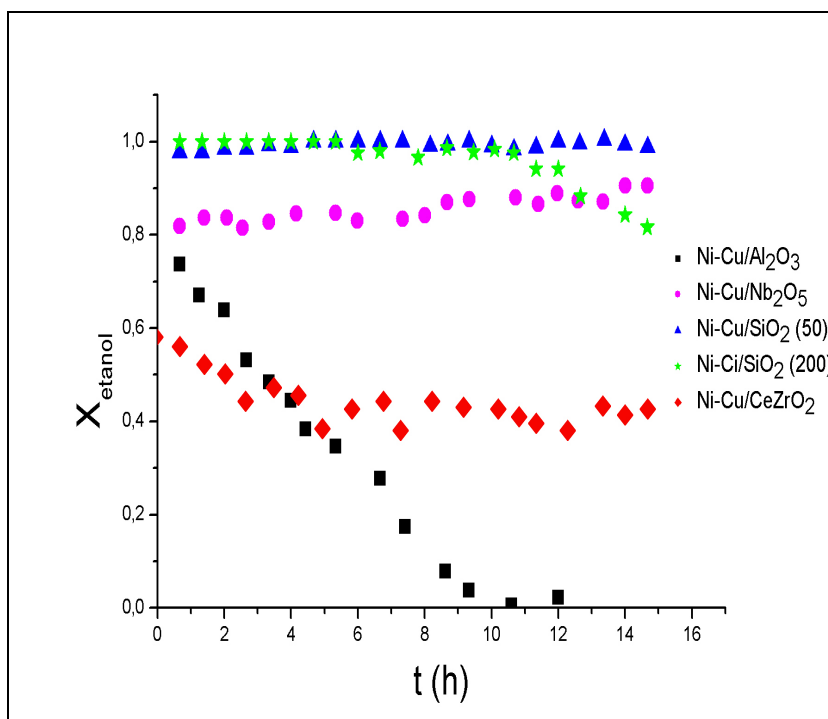


Figura 4.16 – Conversão do etanol, para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.

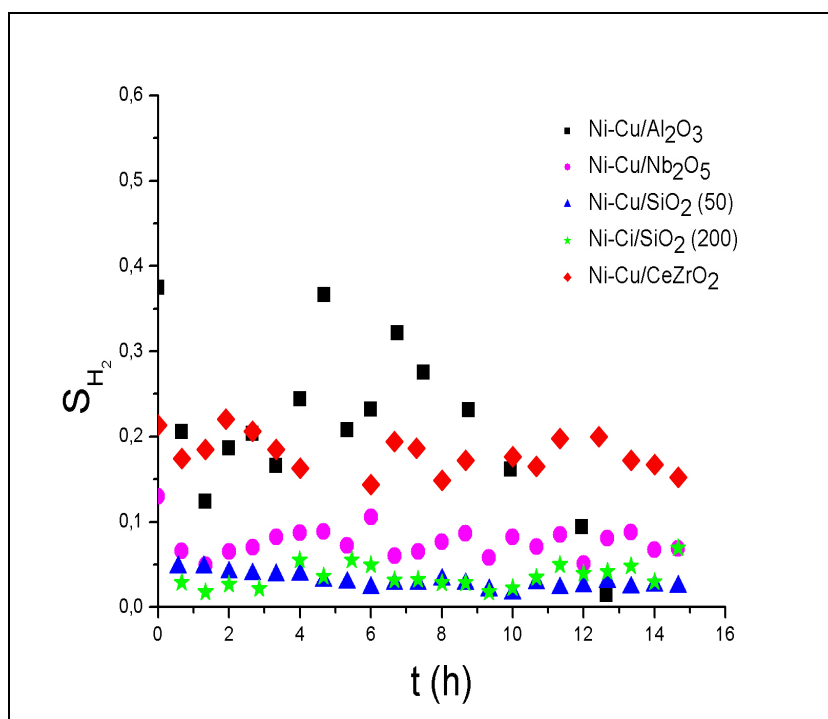


Figura 4.17 – Seletividade para a formação de H₂, para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.

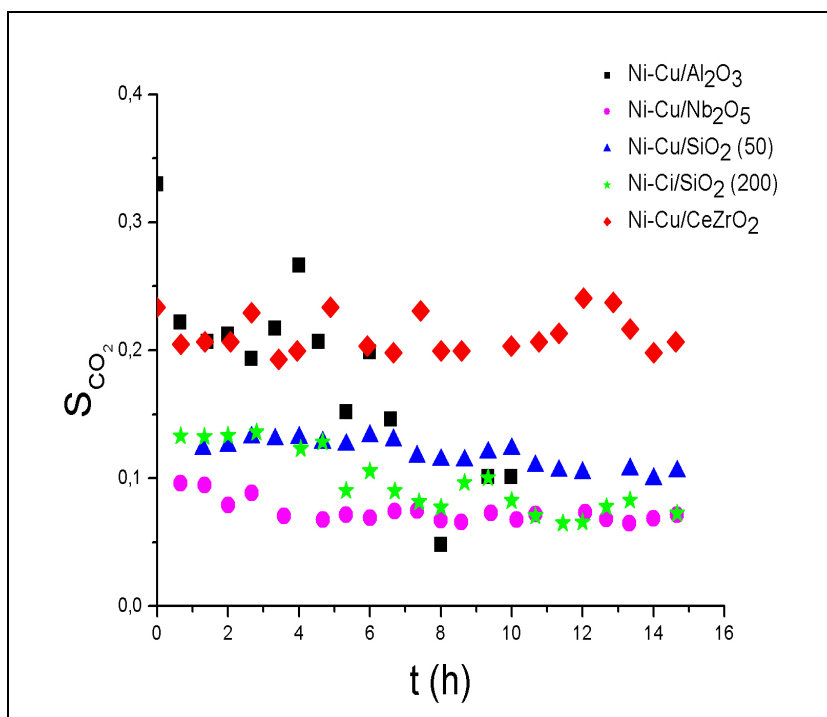


Figura 4.18 – Seletividade para a formação de CO₂, para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.

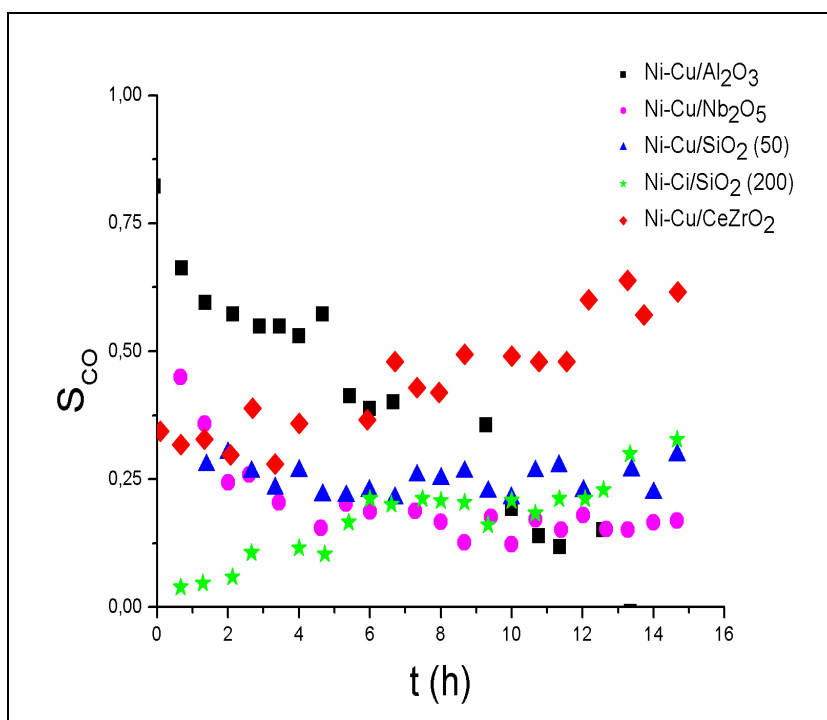


Figura 4.19 – Seletividade para a formação de CO, para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.

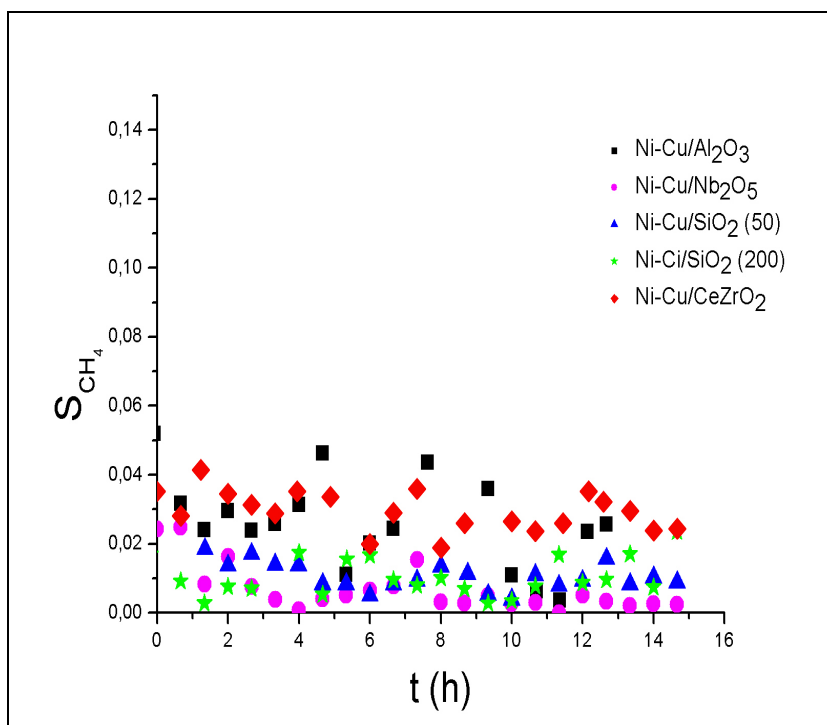


Figura 4.20 – Seletividade para a formação de CH₄, para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.

Na Figura 4.16, pode-se observar a conversão do etanol durante as 16 horas de reação, para cada catalisador testado. Por esta figura, verifica-se que apenas os catalisadores suportados em Aerosil 50 e Aerosil 200 apresentaram conversão completa do reagente. Além disso, observa-se também que o catalisador 10%Ni-1%Cu/Nb₂O₅ apresenta uma conversão estável, porém menor, aproximadamente de 85%. Os outros catalisadores, isto é, suportados em CeZrO₂ e Al₂O₃, apresentaram uma conversão decrescente, partindo de 60 e 80%, respectivamente. O catalisador suportado em CeZrO₂ completou as 16 horas de reação com uma conversão de etanol de aproximadamente 50%, que foi atingida após 4 horas de reação, permanecendo estável. Entretanto, o catalisador suportado em Al₂O₃ teve uma queda constante, e após 12 horas de reação não apresentava nenhuma conversão de etanol. Este comportamento é, provavelmente, devido a uma redução incompleta do NiO, uma vez que através do perfil de RTP deste catalisador, apresentado na Figura 4.10, pode-se verificar que a 600 °C, temperatura de ativação do catalisador anterior à reação, não ocorreu a completa redução do óxido.

Além disso, a desativação observada com o catalisador suportado em Al₂O₃ pode ter sido ocasionada pela deposição de coque resultante da polimerização do etileno, produzido a

partir dos sítios ácidos do suporte, tal como foi observado por MARÍÑO et al. (1998) na reforma do etanol.

Por outro lado, os catalisadores suportados em CeZrO_2 e em Al_2O_3 , pelo menos enquanto foi ativo, Figura 4.17, apresentaram maior seletividade para a produção de H_2 . As seletividades apresentadas por aqueles catalisadores, em torno de 15%, apesar de serem baixas nominalmente, são razoáveis uma vez que a fração molar máxima de H_2 que se atinge na reação a 400°C , segundo SILVA Jr. et al. (2001), é de 0,17.

Na Figura 4.17, pode-se observar que o catalisador 10%Ni-1%Cu/ CeZrO_2 apresentou o melhor desempenho (aproximadamente 20%) para a produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial indireta do etanol. Entretanto, os catalisadores bimetálicos suportados em Aerosil 50 e 200 e Nb_2O_5 mostraram-se ineficientes para a produção do hidrogênio, com seletividade em torno de apenas 5%. Estes resultados estão de acordo com a análise termodinâmica efetuada por SILVA Jr et al. (2001) e GARCIA; LABORDE (1991).

Verifica-se, pelas Figuras 4.18 e 4.19, que as evoluções das seletividades a CO_2 e a CO , respectivamente, foram muito semelhantes àquela do H_2 . Isto demonstra que os mesmos sítios que foram eficientes para a transformação do etanol em H_2 , participaram também na formação de CO_2 e CO . Contudo, devido à seletividade a CO ter sido mais elevada do que a de CO_2 pode-se dizer que estes mesmos sítios não foram eficientes para proceder à reação de deslocamento ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) e que, conseqüentemente, a produção de H_2 não acontece exclusivamente por esta reação. Vale ressaltar também que a quantidade de H_2O empregada, menor ou igual à quantidade estequiométrica, não favoreceu a reação de deslocamento, já que a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ de alimentação foi sempre mais elevada em outros trabalhos na literatura (GARCIA; LABORDE (1991)).

Na Figura 4.19 verifica-se que em todos os catalisadores a formação de metano não foi significativa – o que é desejável para fins de produção de H_2 . Mesmo considerando, a significativa produção de CO e CO_2 nos catalisadores suportados em CeZrO_2 e Al_2O_3 , verificou-se a presença de acetaldeído e etileno no efluente do reator. Isto demonstra que nas condições utilizadas, principalmente pela presença de O_2 , a oxidação parcial indireta a acetaldeído é relevante e constitui o primeiro passo para posterior formação de CO_2 e H_2 . Isto é ressaltado pelo fato de, em muitos catalisadores, H_2O ter sido formada, ao invés de convertida a H_2 . Tais sítios, exceto no CeZrO_2 e Al_2O_3 , favoreceram portanto, a oxidação parcial a acetaldeído sem privilegiar a quebra e/ou reação posterior deste a CO ou CO_2 e H_2 . No caso da Al_2O_3 , pode-se imaginar que reações sucessivas tenham ocorrido levando à formação de coque, pois esta desativa completamente.