

5-CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A caracterização das fases óxidas dos catalisadores, obtida pelas técnicas de DRX, DRS no UV-vis e RTP das amostras calcinadas revelaram que:

- Partículas de NiO estão presentes em todas as amostras;
- O níquel e o cobre interagem fortemente com Al_2O_3 e SiO_2 , formando espécies óxidas de difícil redução, chegando em alguns casos, principalmente com a alumina, a formar óxidos mistos;
- A adição de Cu ao sistema contendo níquel, evita uma maior interação entre o níquel, e o próprio cobre, e o suporte, exceto para os catalisadores suportados em alumina. No caso dos catalisadores suportados em SiO_2 e Nb_2O_5 , os resultados indicam que uma fase precursora de uma liga e NiNb_2O_6 são formados, respectivamente;
- O DRS revelou o NiO com menor interação com o suporte nos catalisadores suportados em SiO_2 , Nb_2O_5 e CeZrO_2 , sendo predominante neste último suporte;
- O RTP revelou que o Nb_2O_5 e o CeZrO_2 são parcialmente reduzidos durante a redução.

Os TPDs- H_2 apresentaram duas faixas de dessorção de H_2 predominantes. A primeira situada em torno de 100°C e a segunda, mais ampla, que vai de 110 à 500°C . A primeira deve-se a dessorção de H_2 quimissorvido em Ni e a segunda a dessorção de H_2 , armazenado e dessorvido do suporte por *spillover*. Estes são mais significativos em suportes de alta área (Ni mais disperso no suporte) ou que apresentam certo grau de redutibilidade. Entretanto, decrescem de intensidade na presença de cobre, nos catalisadores bimetálicos.

As baixas dispersões calculadas pelo TPD- H_2 e por DRX podem ser explicadas:

- Pelo baixo grau de redução das amostras;
- Pela sinterização, devido à alta temperatura de redução.

Os catalisadores suportados em CeZrO_2 e Al_2O_3 apresentaram maior seletividade para a produção de H_2 , CO e CO_2 , apesar do primeiro ter sido o menos ativo na conversão do etanol. O catalisador suportado em alumina, apesar de ter sido ativo e seletivo, desativou completamente nas primeiras 8 horas de reação, provavelmente pela formação de coque.

A presença de acetaldeído e eteno indica que a oxidação parcial de etanol ao primeiro constitui o passo inicial para a produção de H_2 e CO_2 nas condições estudadas.

Apesar dos resultados indicarem que catalisadores Ni-Cu pouco dispersos não favorecem a decomposição do acetaldeído e/ou a reação de deslocamento, estudos mais criteriosos e detalhados, envolvendo variações nas condições de processo (T, P, WHSV, H₂O/EtOH e O₂/EtOH), em condições menos diluídas, como desta tese, são relevantes.

Um cuidado deve ser tomado ao estudar catalisadores, para que não se trabalhe em condições de reação homogênea, como foi observado em temperaturas de reação maiores que 600°C.

Todavia, métodos de preparação diferentes – com precursores, temperaturas de calcinação e redução, teores metálicos – devem ser feitos para uma melhor abrangência desta variável. Além disso, outras técnicas de caracterização dos catalisadores devem ser usadas, para melhor quantificação dos valores de dispersão dos sítios metálicos, dentre estas, pode-se citar XPS, TPO, IV-CO e TPD-CO.