

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – UFG INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Catalisadores Cu/Al₂O₃ promovidos com Co e Zn aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas

Lucas Clementino Mourão

Dissertação de Mestrado

Goiânia 2018





TERMO DE CIÈNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: [x] Dissertação [] Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

sistema te

Nome completo do autor: Lucas Clementino Mourão

Título do trabalho: Catalisadores Cu/Al₂O₃ promovidos com Co e Zn aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercriticas

Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [x] SIM [] NÃO1

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Assinatura do(a) autor(a)² Ciente e de acordo:

Data: 16 / 08 / 2018

- Casos de embargo:
 - Solicitação de registro de patente;
 - Submissão de artigo em revista científica;
 - Publicação como capítulo de livro;
 - Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

Assinatura do(a) orientador(a)2

Versão atualizada em setembro de 2017.

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – UFG INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Catalisadores Cu/Al₂O₃ promovidos com Co e Zn aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas

Lucas Clementino Mourão

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial, para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Christian G. Alonso

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira

Goiânia 2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.





UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS INSTITUTO DE QUÍMICA Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Lucas Clementino Mourão, aluno regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aos dias 19 (dezenove) de julho do ano de 2018 (dois mil e dezoito), com inicio às 14:00 hs (catorze horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Christian Gonçalves Alonso (UFG), Guílherme Roberto de Oliveira (UFG) Sérgio Botelho de Oliveira (IFG) e Flávio Colmati Junior (UFG), sob a presidência do primeiro, para julgar a dissertação de Lucas Clementino Mourão, intitulada: "Catalisadores Cu/Al2O3 promovidos com Co e Zn aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas". O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso: Aprovado Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira: Predento Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira: Aprovado Prof. Dr. Flávio Colmati Junior: Aprovado

A seguir, na presença do público e do candidato, o presidente da Banca Examinadora declarou que Lucas Clementino Mourão, candidato ao título de Mestre em Química foi: Aprovado(): Reprovado(). Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Lídia dos Santos Ferreira de Freitas, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora.Goiânia, 19 de julho de 2018.

Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)

Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira (UFG)

Prof/Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)

+ tomati &

Prof. Dr. Flávio Colmati Junior (UFG)

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG - Campus Samamhaia - 74001 970, Goiânia - GO, Brasil - Fone: 3521-1199

Aos meus pais, irmão, amigos e a todos que fizeram parte de minha vida e me proporcionaram incentivo e apoio absoluto durante mais essa etapa.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, pela oportunidade, pelo total apoio, paciência, compreensão e dedicação durante a realização de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira, por todo suporte e contribuição durante todo o tempo de trabalho.

A todos os professores do Instituto de Química (IQ/UFG), que colaboraram com toda forma de conhecimento para melhor desenvolvimento de todas as etapas do trabalho e contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica.

À Central de Análises do IQ/UFG, por todos os serviços prestados para realização de análises de caracterização dos materiais.

Ao CRTi, pelo apoio analítico durante análises de caracterização de materiais por Termogravimetria e por Difração de Raios X.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), em especial aos professores Dr. Júlio Lemos e Dr. José Linares, e à Central Analítica da Universidade de Brasília (CAIQ/UnB), pela disponibilidade de realização das análises de Fluorescência de Raios X.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), pela disponibilidade de análises dos produtos por cromatografia gasosa.

Ao Laboratório de Micrografia da UFG (LabMic), pelas micrografias dos catalisadores sintetizados no trabalho.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Catálise da UFG, em especial ao Jarbas, Thiago, Guilherme, Pedro, Isabela, Eliel e Jean, por todos os bons momentos vividos e por todo auxílio prestado uns aos outros durante todo o período de trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao meu irmão, Murilo, e a todos os meus amigos de vida e de profissão, que estão presentes nos momentos mais importantes da minha vida.

À Camilla, minha companheira, por todo amor, paciência e apoio incondicional durante toda essa trajetória.

Ao meu pai, Vilmar, a quem sempre tive como exemplo de simplicidade e honestidade, e à minha mãe, Nádia, meu maior exemplo de força e perseverança, sem vocês nada faria sentido.

À Deus, por me conceder uma nova oportunidade a cada dia.

"No realista, a fé não nasce do milagre, mas o milagre da fé. Se o realista adquire a fé, deve necessariamente, em virtude de seu realismo, admitir também o milagre." (Dostoiévski)

RESUMO

A grande preocupação ambiental, junto da possibilidade de insuficiência de matéria prima não renovável, tem estimulado a busca de novas tecnologias sustentáveis com maior atenção à emissão de poluentes. O hidrogênio, substância química de enorme importância nas industriais, destaca-se como uma fonte de energia limpa e renovável. Hidrogênio é comumente produzido a partir de fontes não renováveis, como na reforma à vapor do gás natural. Devido a características reacionais específicas, a gaseificação de biomassas úmidas em meio contendo água em condições supercrítica é um caminho promissor para a produção de hidrogênio e outros gases combustíveis com alto valor agregado. O etanol se mostra um material atraente pois é renovável, apresenta baixa toxicidade em comparação com outros recursos e possui alto teor de hidrogênio em sua molécula. Em busca de viabilizar tal tecnologia um ponto determinante é o desenvolvimento de catalisadores visando reduções de custo e aumento de seletividade aos produtos de interesse. Neste trabalho foram realizados testes de gaseificação de etanol em água supercrítica com catalisadores heterogêneos. Os testes foram executados em reator tubular feito de Inconel 625 sob as seguintes condições operacionais: temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600 e 650 °C, pressão de 250 bar, carga de 5 g de catalisador heterogêneo, alimentação do reator com razão molar de Etanol:Água de 1:10 e vazão mássica de alimentação de 5 g/min. Os catalisadores foram sintetizados a partir do método de impregnação de soluções aquosas dos nitratos precursores de Cu, Co e Zn com excesso de solvente e usando como suporte catalítico pellets esféricos de Al₂O₃. Os catalisadores e o suporte catalítico foram caracterizados por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD). Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N2 a 77 K e Difração de Raios X (DRX). Os resultados de gaseificação indicaram que a produção de H₂ se deu principalmente a partir da desidrogenação de etanol. Os catalisadores demonstraram conversões maiores ao observado apenas para o suporte catalítico. O catalisador CuAl apresentou maior seletividade a H₂ bem como maior vazão molar de H₂ à temperatura de 650 °C. O catalisador CoZnAl apresentou elevada tendência a formação de C₂H₄ em qualquer temperatura de reação, especialmente à temperatura de 650 °C.

ABSTRACT

The great environmental concern, coupled with the risk of depletion of non-renewable raw material, has driven the search for new sustainable technologies with major concern to the reduction of pollutant emissions. Hydrogen, a chemical of enormous importance to industrial plants, stands out as a clean and renewable energy source. This chemical is commonly produced from non-renewable sources, such as natural gas reforming. Due to specific reaction conditions, the supercritical water gasification of wet biomass is a promising way for the production of hydrogen and others high added value fuel gases. Ethanol is an attractive material because it is renewable, has low toxicity compared to other resources and has high hydrogen content in its molecule. In order to become this technology viable, a decisive point is the development of a catalyst aiming at cost reductions and high selectivity to the products of interest. In this work, ethanol gasification was carried out in supercritical water with heterogeneous catalysts. The tests were performed on an Inconel Alloy 625 tubular reactor under the following operating conditions: temperatures of 400, 450, 500, 550, 600 and 650 °C, pressure of 250 bar, 5 g loading of heterogeneous catalyst, reactor feed: ethanol/water molar ratio of 1:10 and mass flow rate of 5 g/min. The catalysts were synthesized by wet impregnation method using aqueous solutions of Cu, Co and Zn nitrates as precursors for the active phase and spherical pellets of Al₂O₃ as catalytic support. The catalysts and the catalytic support were characterized by Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis (TG/DTA), X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), textural analysis by Adsorption/Desorption Isotherms of N₂ at 77 K and X-Ray Diffraction (XRD). The gasification results indicated that H₂ production was mainly due to ethanol dehydrogenation. The catalysts showed higher conversions than observed for catalytic support only. The CuAl catalyst showed higher H₂ selectivity as well as higher H₂ molar flow at 650 °C. The CoZnAl catalyst showed a high tendency for C₂H₄ formation at any reaction temperature, especially at 650 °C.

SUMÁRIO

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrometria de	Energia
Dispersiva de Raios X (EDS)	34
4.2.4 Análise Textural por Isotermas de Adsorção e Dessorção de N ₂	36
4.2.5 Difração de Raios X (DRX)	36
4.3 Testes Catalíticos	37
4.3.1 Unidade Reacional	37
4.3.2 Condições Reacionais e Parâmetros de Avaliação de Atividade Catalítica	41
5 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES	44
5.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD)	44
5.2 Fluorescência de Raios X (FRX)	49
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectrometria de Energia Disper	siva de
5 5 Análise Textural nor Isotermas de Adsorção e Dessorção de Na	51 56
5.6 Difração de Baios X (DRX)	50 58
	00
6 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS	62
6 1 Avaliação do suporte catalítico Al-O-	63
6.2 Catalisadores monometálicos	03
6.2.1 Catalisador CuAl	65
6.2.2 Catalisador CoAl	67
6.2.3 Catalisador ZnAl	69
6.3 Catalisadores bimetálicos	71
6.3.1 Catalisador CoCuAl	71
6.3.2 Catalisador CoZnAl	73
6.3.3 Catalisador CuZnAl	75
6.4 Discussão comparativa dos catalisadores	77
6.4.1 Conversão de etanol	77
6.4.2 Seletividade e vazão molar	79
6.4.3 Rendimento a H ₂	86
7 CONCLUSÕES	88
7.1 Considerações finais	88
7.2 Perspectivas Futuras	90
	30
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
APÊNDICE A	100
APÊNDICE B	104

APÊNDICE C	108
APÊNDICE D	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes de energia primária total mundial em 2014 (A) e total
mundial de emissões de CO2 a partir de queima de combustíveis em 2014
(B) . ¹ Geotérmica, solar, eólica, entre outros. ² Inclui resíduos industriais e
resíduos urbanos não renováveis5
Figura 2 - Propriedades físicas da água em altas temperaturas e diferentes
pressões
Figura 3 - Rendimento gasoso em termos da razão de composição em
função da temperatura na gaseificação em água supercrítica de 1,8% em
massa de glicose a 250 bar. Composição calculada usando minimização de
energia livre de Gibbs e equação de estado de Peng-Robinson 12
Figura 4 – Pellets esféricos de Al ₂ O ₃ comercial
Figura 5 - Esquema da unidade reacional 38
Figura 6 - Cromatograma característico de análise da mistura de gás
padrão
Figura 7 – A) Cromatograma característico da uma análise de produto
líquido. B) Cromatograma ampliado para os três primeiros analitos
Figura 8 - Perfil de TG/ATD do suporte catalítico Al ₂ O ₃ 44
Figura 9 – Perfil TG/ATD do precursor catalítico de cobalto 46
Figura 10 - Perfil TG/ATD do precursor catalítico de cobre 46
Figura 11 - Perfis de TG do suporte e dos catalisadores monometálicos
usados
Figura 12 - Perfis de TG dos catalisadores bimetálicos usados 49
Figura 13 - MEV do suporte catalítico Al ₂ O ₃ . (A) Superfície externa do
material não calcinado; (B) Superfície interna do material não calcinado; (C)
Superfície externa de material calcinado; (D) Superfície interna de material
calcinado51
Figura 14 - MEV do suporte catalítico Al ₂ O ₃ . (A) Superfície externa; (B)
Superfície interna
Figura 15 - MEV dos catalisadores monometálicos CuAl superfície externa
(A) e superfície interna (B); CoAl superfície externa (C) e superfície interna
(D) e ZnAl superfície externa (E) e superfície interna (F)
Figura 16 - MEV dos catalisadores bimetálicos CoCuAl superfície externa
(A) e superfície interna (B); CoZnAl superfície externa (C) e superfície
interna (D) e CuZnAl superfície externa (E) e superfície interna (F)
Figura 17 - Espectros de EDS referentes ao catalisador CoAl (A) superfície
externa; (B) superfície interna
Figura 18 - Isoterma de Adsorção/Dessorção do Al ₂ O ₃ não calcinado (A) e
calcinado (B)
Figura 19 - Difratogramas do suporte Al ₂ O ₃
Figura 20 - Difratogramas dos catalisadores prontos
Figura 21 - Conversão de etanol com suporte Al ₂ O ₃ 63
Figura 22 - Seletividade a produtos com suporte Al ₂ O ₃

Figura 35 - Conversões de etanol referente a todos os testes catalíticos... 78 Figura 36 - Vazão molar de produtos sobre suporte catalítico Al₂O₃............80 Figura A. 1 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de zinco...... 100 Figura A. 2 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de cobalto e cobre 100 Figura A. 3 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de cobalto e zinco. 101 Figura A. 4 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de cobre e zinco... 101 **Figura A. 5** - Perfil de TG/ATD do Co(NO₃)²·6H₂O...... 102 Figura A. 6 - Perfil de TG/ATD do Cu(NO₃)₂·3H₂O...... 102 **Figura A. 7** - Perfil de TG/ATD do Zn(NO₃)₂·6H₂O. 103 Figura B. 1 - Espectros de EDS referente ao suporte catalítico Al₂O₃ (A) superfície externa; (B) superfície interna......104 Figura B. 2 - Espectros de EDS referente ao suporte catalítico Al₂O₃ Figura B. 3 - Espectros de EDS referente ao catalisador CuAI (A) superfície Figura B. 4 - Espectros de EDS referente ao catalisador ZnAI (A) superfície Figura B. 5 - Espectros de EDS referente ao catalisador CoCuAl (A) Figura B. 6 - Espectros de EDS referente ao catalisador CoZnAI (A) Figura B. 7 - Espectros de EDS referente ao catalisador CuZnAI (A) Figura C. 1 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CuAl. 108 Figura C. 2 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CoAl. 108 Figura C. 3 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador ZnAl...... 109 Figura C. 4 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CoCuAl.. 109 Figura C. 5 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CoZnAl.. 110

Figura C. 6 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CuZnAI. . 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características e condições de diferentes processos
termoquímicos para obtenção de energia a partir de biomassas7
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas da água em diferentes estados 9
Tabela 3 - Reagentes usados na síntese dos catalisadores 29
Tabela 4 - Identificação e composição nominal dos catalisadores prontos. 30
Tabela 5 - Identificação e descrição dos picos cromatográficos da mistura de
gases padrão 40
Tabela 6 - Condições reacionais para os testes catalíticos 42
Tabela 7 – Composição química total dos catalisadores novos por FRX 50
Tabela 8 - Composição química total dos catalisadores usados por FRX 50
Tabela 9 - Propriedades texturais do suporte Al ₂ O ₃ . 57
Tabela 10 - Propriedades texturais dos catalisadores prontos 58
Tabela 11 - Reações possíveis no sistema de gaseificação de etanol 62
Tabela D. 1 - Dados de DRX do suporte Al ₂ O ₃ calcinado a 1000 °C 111

1 INTRODUÇÃO

Diversas ações antropológicas, com o intuito de atender uma extensa demanda industrial nos dias atuais, afetam, indiretamente ou não, o meio ambiente. Os problemas relacionados ao uso de derivados do petróleo para sustentar uma vasta cadeia industrial e energética, de enorme importância para a sociedade, são exemplos de como o meio ambiente é afetado em decorrência de ações humanas.

A crescente preocupação ambiental, somada à possível escassez de fontes não renováveis de energia, no caso, derivados do petróleo, tem norteado grandes discussões acerca de tecnologias limpas e sustentáveis. A dependência do petróleo na matriz energética engloba, até mesmo, relações geopolíticas, visto que grande parte das reservas contendo tal matéria-prima são encontradas na região do Oriente Médio, em áreas de históricos conflitos (Andrade, 2003). Essas e outras razões incentivam uma importante e inevitável busca por vias energéticas alternativas, de modo a suprir a necessidade e aprimorar processos inerentes ao desenvolvimento socioeconômico.

Além de fontes alternativas de energia, é de grande importância também a busca por energia limpa. Neste cenário, destaca-se o gás hidrogênio, por produzir energia de forma limpa com alta eficiência de combustão (Li *et al.*, 2016).

Grande parte da aplicação do gás hidrogênio é voltada para diversas áreas industriais, como mais utilizado pode-se destacar seu uso como reagente em diversas sínteses de produtos químicos, como na síntese de amônia. Hidrogênio também é muito utilizado em refinarias de petróleo, na metalurgia, em indústrias de vidro e eletrônicos e como combustíveis de motores de foguetes (Ramachandran e Menon, 1998; Mohan e Pandey, 2013; Jolly, 2018). Além disso, a maior parte da produção de hidrogênio é proveniente de processos que utilizam matéria-prima não renovável, fazendo com que o processo de sua obtenção tenha diversos riscos ambientais (Balat e Kirtay, 2010).

Devido a necessidade de diminuição da dependência de matéria-prima não renovável, como o petróleo, é de grande interesse o desenvolvimento de processos para obtenção de hidrogênio e outros produtos com maior valor agregado a partir de fontes renováveis. Processos como eletrólise da água, principal exemplo de geração de gás H₂ a partir de fonte renovável, demanda grande quantidade de energia, o que dificulta sua implantação como um processo em larga escala. O custo da produção de H₂ a partir da eletrólise da água chega a ser quase o dobro do custo para reforma a vapor de gás natural, processo mais aplicado industrialmente para obtenção de hidrogênio (FSEC - The Florida Solar Energy Center).

Dentre as principais rotas de produção de H₂ destaca-se a via térmica, como, por exemplo, a reforma a vapor, para a qual a aplicação de diversas biomassas como alternativa ao uso de derivados do petróleo tem sido amplamente estudada. A gaseificação de biomassas com água em condições supercríticas, mesmo que ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, tem apresentado alta eficiência e seletividade para produção de H₂. Devido às condições reacionais, a gaseificação com água supercrítica possibilita o uso de grande variedade de biomassas, inclusive sendo considerara como uma excelente opção no tratamento de resíduos orgânicos complexos (Guo *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2016).

Muito tem sido pesquisado acerca da produção de H₂ via gaseificação com água supercrítica a partir de biomassas como metanol, glicerol, lignina, glicose e outros (S. Li *et al.*, 2011; Nanda *et al.*, 2016).

Em busca implementação da tecnologia de gaseificação com água supercrítica, bem como o anseio por melhorias, um ponto importante é a avaliação e otimização de novos materiais catalisadores para o processo, visando reduções de custos de produção e do aumento da seletividade aos produtos de interesse.

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento e avaliação de catalisadores aplicados a gaseificação de etanol com água supercrítica, bem como avaliar parâmetros e condições reacionais de modo a viabilizar comparações da tecnologia frente a outras rotas de obtenção de H₂.

2 REVISÃO

2.1 Importância e Aplicabilidade do Hidrogênio

O hidrogênio é um dos elementos mais usados nas indústrias em todo o mundo. Suas aplicações são variadas, vão desde a fabricação de produtos químicos, como na síntese de amônia e na hidrogenação de compostos orgânicos para obtenção de combustíveis e derivados químicos, e na refinaria de petróleo. Seu uso também é encontrado na metalurgia, nas indústrias eletrônicas e até mesmo nas alimentícias (Idriss *et al.*, 2015). Devido ao seu baixo peso e alta densidade energética, o hidrogênio também é pesquisado como fonte de energia limpa e uma alternativa aos combustíveis fósseis.

O uso de energia é algo indispensável no nosso dia a dia, entretanto a maior parte dessa energia é proveniente de combustíveis fósseis, uma fonte de grande preocupação nos dias atuais, pois seu uso acarreta diversos problemas ambientais e sua disponibilidade limitada ameaça toda a cadeia econômica que envolve sua produção.

O fornecimento mundial de energia primária chegou a 1,6.10⁸ GWh no ano de 2014 (International Energy Agency, 2016). Cerca de 80% de toda energia foi produzida a partir de combustíveis fósseis, conforme ilustrado na Figura 1. As emissões mundiais de CO_2 provenientes da queima de combustíveis foram em torno de 32,4 Gton para o mesmo ano, e quase que toda quantidade de CO_2 (99,5%) foi proveniente de combustíveis fósseis.

O uso dos combustíveis fósseis para suprir a maior parte da demanda energética mundial é preocupante não só do ponto de vista ambiental, devido ao aumento da emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera, como o CO₂ e outros poluentes, como também do ponto de vista de segurança, devido aos riscos inerentes aos processos de exploração e produção de tais combustíveis (Nicoletti *et al.*, 2015). Além disso, o petróleo, fonte de tais combustíveis, é finito e está rapidamente se tornando escasso e caro, o que aumenta o interesse em pesquisa e desenvolvimento de novas fontes energéticas (Balat e Kirtay, 2010).



Figura 1 - Fontes de energia primária total mundial em 2014 **(A)** e total mundial de emissões de CO₂ a partir de queima de combustíveis em 2014 **(B)**. ¹Geotérmica, solar, eólica, entre outros. ²Inclui resíduos industriais e resíduos urbanos não renováveis (International Energy Agency, 2016).

O hidrogênio é um importante e atrativo vetor energético para o futuro, devido sua eficiência potencialmente elevada na conversão de energia utilizável, sua alta densidade energética e a baixa geração de poluentes. Atualmente no mercado, a maior demanda de H₂ se encontra nas refinarias de petróleo e produção de amônia (Mohan e Pandey, 2013) e a produção industrial de gás H₂ é principalmente proveniente de fontes fósseis (Basu, 2010; Mohan e Pandey, 2013). Portanto, a pesquisa, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de novos métodos de produção de H₂ são necessários e extremamente importantes.

2.2 Produção de Hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido por diferentes métodos, como, por exemplo, os processos biológicos, elétricos e térmicos. Também podem ser usadas diferentes matérias-primas, tais como água, biomassas e derivados fósseis como carvão e gás natural (Guo *et al.*, 2010; Sá *et al.*, 2014).

A via termoquímica é uma das quais possuem mais alto rendimento na produção de H₂ como também na obtenção de energia. Também possui

grande flexibilidade com a matéria prima. Na Tabela 1 são apresentadas as principais características de diferentes tecnologias termoquímicas para obtenção de energia a partir do processamento de biomassa como matériaprima.

Nos métodos termoquímicos, a gaseificação por pirólise e reforma, são exemplos de métodos que podem gerar hidrogênio a partir de fontes renováveis (biomassas) ou não-renováveis (fósseis). Como exemplo da pirólise, que é a decomposição térmica de substâncias de cadeias grandes em frações menores em ausência de oxigênio, temos a conversão de biomassa para produção de hidrogênio a partir de diferentes tipos de matéria-prima, como serragem seca, casca de algodão, resíduos de fabricação de chá e até casca de azeitona (Chen *et al.*, 2003; Demirbaş, 2002; Dhyani e Bhaskar, 2017).

A gaseificação pode ser definida como a conversão de biomassa a partir da decomposição da matéria prima em gases como H₂, CO, CO₂ e CH₄, através de reações a alta temperatura (>700°C) com quantidades controladas de ar, oxigênio ou vapor d´água (Reddy *et al.*, 2014).

A maior parte do hidrogênio produzido atualmente, aproximadamente 95%, é proveniente da gaseificação de fontes não renováveis (Balat e Kirtay, 2010; FSEC - The Florida Solar Energy Center; Wells *et al.*, 2011) e o método de obtenção mais usado em larga escala é a reforma a vapor do gás natural. A produção de hidrogênio a partir da eletrolise da água é o método mais expressivo que utiliza matéria prima renovável. Entretanto, o método eletroquímico é um dos métodos com custos mais altos para produção de H₂. Em 2011, de acordo com o departamento de energia dos EUA, o custo envolvendo a produção de H₂ no país foi 4,20 U\$/Kg H₂ a partir da eletrólise da água, enquanto 2,00 U\$/Kg H₂ a partir da reforma à vapor do gás natural U.S. Department of Energy's (2015).

Processo	Condição da biomassa (matéria-prima)	Condições reacionais	Características
Combustão	Biomassa seca	150-800 ºC; Pressão atmosférica; Com ar	Pouca eficiência energética (10-30%); Emissão de poluentes
Pirólise	Biomassa seca	350-550 °C; 10-50 bar; Ausência de ar	Produz bio-óleo e gases
Liquefação	Biomassa úmida	250-450 ⁰C; 50-200 bar; Ausência de ar	Transformação de biomassa em combustível liquido sem necessidade de processo de secagem
Gaseificação Convencional	Biomassa seca	800-900 ºC; Pressão atmosférica; Oxigênio limitado	Reação de oxidação parcial; Mistura gasosa, principalmente H ₂ , CO e CO ₂
SCWG ¹	Biomassa úmida	300-650 ⁰C; >221 bar; Oxigênio limitado	Alta produção de gás; H ₂ com mais de 50%, CO ₂ cerca de 33%, e outros, incluindo CH ₄ e pouco CO; Baixo nível residual

Tabela 1 – Principais características e condições de diferentes processos termoquímicos para obtenção de energia a partir de biomassas.

¹Gaseificação em água supercrítica (*Supercritical Water Gasification*). **Fonte:** Adaptado de García-Jarana *et al.* (2014).

Dentre os métodos termoquímicos, um método promissor para produção de gás H₂ é a gaseificação com água em condições supercríticas, o qual recebe atenção devido a algumas características adequadas para a gaseificação de biomassa porque é seguro, não tóxico, prontamente disponível, barato e ambientalmente amigável (Guo *et al.*, 2010).

2.3 Gaseificação com Água Supercrítica2.3.1 Água Supercrítica

A água é uma substância de enorme importância no meio ambiente e é também um solvente ambientalmente seguro. Sob diferentes condições de temperatura e pressão as propriedades físicas da água, tais como viscosidade, produto iônico, densidade e constante dielétrica, variam bastante. Quando a temperatura e a pressão da água ultrapassam o ponto crítico ($T_c \ge 374,29$ °C, $P_c \ge 22,089$ MPa) é encontrado o estado supercrítico, em que suas propriedades físicas são bem diferentes quando comparado ao estado líquido e gasoso sob condições normais (Basu, 2010; Guo *et al.*, 2010).

Em condições de pressão e temperatura normais a constante dielétrica (ϵ) da água é comparativamente alta, devido ao forte efeito de interações de hidrogênio presentes (Tabela 2). Com o aumento da temperatura e pressão, a constante dielétrica da água diminui bruscamente, e essa mudança pode influenciar em sua capacidade de dissolução. A constante dielétrica da água supercrítica corresponde aproximadamente à dos compostos orgânicos comuns, e sob essas condições a água pode então dissolver compostos orgânicos não polares e ao mesmo tempo apresenta certa solubilidade de compostos polares ou iônicos (Guo *et al.*, 2010). Essa mesma miscibilidade pode ser observada com substâncias gasosas, que são completamente miscíveis com água supercrítica, enquanto que em condições normais de temperatura e pressão possuem solubilidade limitada.

	Água	Água Subcrítica	Água Supercrítica	
<i>T</i> (°C)	25	300	400	700
<i>P</i> (Mpa)	0,1	25	25	25
ho (kg/m³)	997,05	743,01	166,53	60,08
ε	78,4	21,48	3,81	1,29
p <i>K</i> w	13,99	11,12	16,57	19,83
μ (MPa.s)	0,89	0,092	0,029	0,038

 Tabela 2 - Propriedades físico-químicas da água em diferentes estados

Fonte: Adaptado de Susanti et al. (2014).

O aumento da temperatura influencia também a viscosidade (μ) da água de forma que, no ponto crítico, sua viscosidade se aproxima do vapor (Tabela 2). A viscosidade mais baixa, comparado com a água em condições normais, pode levar a um maior coeficiente de difusão, ou seja, aumento da mobilidade molecular, tornando-o um meio reacional eficiente principalmente em reações catalisadas heterogeneamente onde as limitações de transferência de massa podem ser evitadas e a taxa de reação pode ser aumentada (Susanti *et al.*, 2014).

A densidade (ρ) também varia em diferentes condições de temperatura e pressão e se relaciona com o produto iônico, como é observado na Figura 2. Na região subcrítica, a água possui valores altos de densidade e produto iônico. Neste caso, a água pode atuar como um catalisador ácido ou básico em algumas reações e o mecanismo de reação iônica é favorecido devido às grandes concentrações de íons H₃O⁺ e OH⁻. Já acima do ponto crítico o produto iônico cai muito devido a diminuição da densidade da água. Nesse caso de alta temperatura e baixa densidade, as reações de radicais livres dominam o mecanismo de reação. Exemplo de reação de radicais livres é a oxidação de biomassa em água supercrítica (Susanti *et al.*, 2014).



Figura 2 - Propriedades físicas da água em altas temperaturas e diferentes pressões. Fonte: Adaptado de Kritzer *et al.*, (2000).

Devido a tais propriedades especiais da água em estado supercrítico, diversas reações são favorecidas, como por exemplo a gaseificação de matéria orgânica para produção de gases combustíveis. Dentre algumas vantagens das reações com água supercrítica temos: reações mais rápidas e mais completas; alta taxa de reação e melhor dispersão e transferência de calor do que em reações contendo gás e líquido; melhor fluidez e capacidade de transporte da água nesse estado, o que pode levar a diminuição de produção de coque em meio contendo catalisador heterogêneo (Guo *et al.*, 2010).

2.3.2 Definição e vantagens

A gaseificação em água supercrítica, ou SCWG (do inglês *Supercritical Water Gasification*), é o tratamento termoquímico de matéria-prima orgânica em um meio aquoso a temperaturas acima de 370 °C e pressões acima de 22 Mpa. O ponto principal do processo está na água em condição supercrítica, que, como visto anteriormente, possui propriedades que influenciam

diretamente na melhor dissolução e quebra da matéria orgânica, além de ter papel de reagente na produção de hidrogénio (Park e Tomiyasu, 2003).

Algumas das principais vantagens da gaseificação em água supercrítica são:

- Maior capacidade de solubilizar gases e alguns compostos orgânicos, o que pode reduzir muito a produção de coque, carvão e outros intermediários indesejáveis no meio reacional (Basu, 2010).
- Diminuição da resistência à transferência de massa, por operar sob altas pressões, permitindo a gaseificação de matérias-primas com tempo de residência muito curto no meio reacional e, também, a utilização de sistemas reacionais mais compactos. Além disso, devido as altas pressões, o produto gasoso formado pode ser armazenado diretamente após sua saída do reator, o que leva à diminuição de custos com pressurização de gases (Susanti *et al.*, 2014).
- Gaseificação em água supercrítica, ao contrário de outros métodos de gaseificação, como a pirólise e a gaseificação convencional, não requer alto gasto energético com etapas de secagem de matéria-prima, pois é possível o uso de biomassa úmida. Devido a variação em sua constante dielétrica a água pode solubilizar compostos apolares e polares, o que aumenta ainda mais a possibilidade de matéria-prima aplicável na gaseificação (Susanti *et al.*, 2014).

As condições operacionais da gaseificação com água supercrítica de certa forma influenciam a composição do produto gasoso. Como as reações de reforma são endotérmicas, o melhor rendimento na produção de H₂ é alcançado em altas temperaturas (>500 °C), enquanto em temperaturas mais baixas (<500 °C) a produção de metano é mais favorecida (Figura 3) (Susanti *et al.*, 2014).



Figura 3 - Rendimento gasoso em termos da razão de composição em função da temperatura na gaseificação em água supercrítica de 1,8% em massa de glicose a 250 bar. Composição calculada usando minimização de energia de Gibbs e equação de estado de Peng-Robinson (Susanti *et al.*, 2014).

Com o objetivo de aumentar a taxa de reação e melhorar a seletividade aos produtos desejados, muitos são os relatos de trabalhos avaliando a presença ou ausência de catalisadores bem como alterações de outros parâmetros reacionais (Arita *et al.*, 2003; Lu & Savage, 2015; Safari *et al.*, 2015; Susanti *et al.*, 2011).

Resende & Savage (2010) avaliaram o efeito da adição de metais (Ni, Fe, Cu, Zn, Zr, Ru) na gaseificação de lignina e celulose com água em meio supercrítico. Eles notaram que, quando comparados com dados de gaseificação sem a presença de catalisadores, com a adição dos metais houve um favorecimento na produção de gás. Na gaseificação de lignina (5% em massa a 500 °C) a produção de H₂ foi de 0,5 mmol/g sem catalisador para 2,7 mmol/g na presença de Ni, 1,4 mmol/g na presença de Fe e 2,5 mmol/g na presença de Cu. Na gaseificação de celulose (5% em massa a 600 °C) o rendimento de H₂ foi de 1,3 mmol/g sem catalisador para cerca de 3,0 mmol/g, 3,5 mmol/g e 4,0 mmol/g na presença de Ni, Fe e Cu, respectivamente.

A gaseificação de biomassas é bastante vantajosa se comparada a utilização de combustíveis fósseis. Isso se dá principalmente pelo benefício de ser uma matéria-prima renovável e proporcionar um ciclo de carbono nulo no que diz respeito à emissão de CO₂ novo à atmosfera, visto que o mesmo é aproveitado através da fotossíntese durante o crescimento das plantas. Entretanto, a gaseificação em si, enfrenta algumas dificuldades inerentes ao processo, como a formação indesejável de alcatrão e/ou carvão no meio reacional. A formação destes compostos acarreta em problemas operacionais e pode levar a polimerização de compostos com cadeias mais complexas, levando a perda de eficiência para produção de hidrogênio. No processo de gaseificação em água supercrítica grande parte estas deficiências podem ser superadas (Basu, 2010).

2.3.3 Biomassas como matéria prima

A gaseificação para produção de gases sintéticos é mais comum a partir de combustíveis fósseis e possuem como principais finalidades a: (i) remoção do enxofre e nitrogênio presentes, prevenindo a liberação destes na atmosfera; (ii) redução de oxigênio e da razão mássica de carbono e hidrogênio (C/H) no combustível, resultando em uma maior densidade energética, maior concentração de hidrogênio e, por consequência, proporcionando uma menor razão a temperatura de vaporização (Basu, 2010).

Para produção de H₂, a reforma de gás natural, de origem não renovável, é muito utilizada devido sua viabilidade econômica. Entretanto, tem como grande desvantagem uma significante emissão de gases do efeito estufa, impactando diretamente no meio ambiente (Ewan e Allen, 2005). Além disso, o gás natural serve como uma matéria prima mais viável e barata por

agora, mas é uma fonte limitada e desperta preocupação sobre seu uso no futuro.

A biomassa é utilizada há muitos anos para geração de energia, como, por exemplo, na queima de matéria orgânica para fornecimento de calor, e a partir da biomassa é possível obter energia de forma sustentável. Tal energia é um resultado de um acúmulo de energia química presente na matéria orgânica, ou seja, provém de atividades naturais de organismos vivos sendo proporcionado por inúmeras fontes, tais como animais e seus rejeitos, microrganismos, restos de alimentos, resíduos agrícolas, plantas e várias outras matérias de mesma natureza (Basu, 2010).

O crescente interesse do uso de biomassa como fonte de energia se dá por conta da facilidade de produção e reprodução, ou seja, por ser renovável. Como exemplo, tem-se a biomassa a partir do cultivo de vegetais que, durante o crescimento, dependem da energia proveniente do sol. A partir dessa biomassa é possível obter combustíveis sólidos, líquidos e/ou gasosos, como por exemplo, o carvão vegetal, o etanol obtido principalmente a partir de cana-de-açúcar e milho e biogás, metano, gás de síntese e hidrogênio (Basu, 2010).

Nos últimos anos têm sido utilizadas diversas biomassas em SCWG para produção de H₂. Exemplos de biomassas que são muito estudadas são glicose (Behnia *et al.*, 2016), metanol (Gadhe & Gupta, 2005; Van Bennekom, *et al.*, 2011), lignina e celulose (Güngören Madenoğlu *et al.*, 2011; Kang *et al.*, 2016; Reddy *et al.*, 2014; Safari *et al.*, 2015). Essas duas últimas matériasprimas se enquadram em uma classe em que há bastante estudo a partir do ponto de vista ambiental, e que a gaseificação é avaliada como uma forma de tratamento de resíduos contendo biomassa. Esses resíduos podem ser oriundos também de atividades industriais ou agrícolas (Nanda *et al.*, 2016; Safari *et al.*, 2015), resíduos de papeis (Louw *et al.*, 2016), esgotos (Gong *et al.*, 2017) entre vários outros (Jin *et al.*, 2017; Lu & Savage, 2015; Mohan *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2015).

2.4 Catálise na Gaseificação com Água Supercrítica

Como visto, as propriedades únicas da água em meio supercrítico concedem vantagens em relação a outros processos de reforma. Entretanto, muitos aspectos reacionais são estudados a fim de fornecer melhorias na técnica. Buscando viabilizar o processo de gaseificação em água supercrítica um ponto crucial é a pesquisa e otimização de novos catalisadores de modo a reduzir custos de produção através da diminuição da energia usada e do aumento da seletividade aos produtos de interesse.

A gaseificação de biomassas, uma tecnologia ainda embrionária, tem considerado tanto a catálise homogênea como a heterogênea, e, embora as condições dos processos reacionais para cada uma delas tenham diferenças, os princípios catalíticos são bastante semelhantes, de modo que a escolha da modalidade depende do objetivo final de sua aplicação bem como sua viabilidade.

2.4.1 Catálise Homogênea

Existem vários compostos apresentados na literatura como catalisadores homogêneos em gaseificação de biomassa em água supercrítica (Güngören Madenoğlu *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2016; Nanda *et al.*, 2016). Dentre estes compostos, destacam-se alguns sais alcalinos, como K₂CO₃, Na₂CO₃ e KHCO₃, e algumas bases como KOH, Ca(OH)₂, NaOH. Efeitos catalíticos destes sais alcalinos são evidenciados nos mecanismos, que envolvem a formação de intermediários mais fáceis de serem convertidos, e, além disso, através da absorção de CO₂ produzido, tais catalisadores podem também melhorar a reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift*) para produção de hidrogênio (Jin *et al.*, 2014).

Kang *et al.* (2016) avaliaram os sais K₂CO₃ e Na₂CO₃ em termos de produção de hidrogênio a partir da gaseificação de lignina e celulose em água supercrítica. A maior produção de hidrogênio observada foi para gaseificação

de lignina com K₂CO₃ como catalisador, obtendo 2,86 mmol/g, enquanto que com Na₂CO₃ como catalisador obteve 1,48 mmol/g. O melhor desempenho do K₂CO₃ observado pode ser devido à sua maior basicidade frente ao Na₂CO₃. A principal função dos catalisadores alcalinos na gaseificação em água supercrítica é intensificar a basicidade do meio, levando à decomposição da biomassa em intermediários gasificáveis.

Gadhe e Gupta (2005) verificaram que, na gaseificação do metanol em água supercrítica, a produção de H₂ diminuía a altas pressões e elevado tempo de residência, devido à metanação a partir das espécies CO e CO₂. Para efeito de diminuição da formação de metano e aumento na produção de H₂, foram avaliadas a presença de KOH e K₂CO₃ como catalisadores, bem como a diminuição do tempo de residência no reator. A partir de uma solução de alimentação de metanol 10% em massa com fluxo de 1 ml/min e temperatura de 700 °C, a produção foi aproximadamente 2,0 mols H₂/mol CH₃OH na ausência de catalisador, enquanto que na presença de 0,83% em massa de KOH a produção alcançada foi de aproximadamente 2,7 mols H₂/mol CH₃OH.

Ainda que possua eficiência em diversas reações catalíticas, a aplicação de catalisadores homogêneos pode levar a riscos ambientais, devido à dificuldade de recuperação dos catalisadores no efluente, bem como a problemas de processo, devido a possibilidade de precipitação de materiais inorgânicos insolúveis acarretando em incrustação e obstrução do leito reator (Bhaskar *et al.*, 2013). Outro ponto crítico nos estudos com catalisadores homogêneos se dá devido a possibilidade de ocorrer corrosões na parede do reator, ocasionado pelas condições supercríticas e o pH elevado das soluções alcalinas, o que além de danificar pode levar a introdução de metais e outras espécies no meio, dificultando a precisa avaliação da atividade catalítica.

2.4.2 Catálise Heterogênea

O emprego de catalisadores heterogêneos na gaseificação em água supercrítica a partir de biomassa é exaustivamente estudado no que diz respeito a busca de um metal altamente ativo e um suporte ideal, de modo que se tenha um catalisador com grande atividade, estabilidade térmica e resistência a deposição de coque.

Uma grande vantagem na catálise heterogênea é a facilidade de recuperação do catalisador, que na maioria dos casos são muito valiosos e seu reuso é economicamente atrativo. A recuperação quando em reação com reagentes e produtos gasosos (Gás-sólido) se dá facilmente e quando em reação com espécies líquidas (Líquido-sólido) a separação pode ser feita através de uma filtração seguida por secagem. O catalisador pode estar disposto também em leito fixo, de modo que a separação e recuperação se dá de maneira mais fácil (Rothenberg, 2008).

A prospecção de novos possíveis catalisadores heterogêneos para gaseificação de biomassas com água em condições supercríticas exige uma reflexão e avaliação crítica de trabalhos publicados acerca de diferentes metais e sua atividade catalítica na produção de hidrogênio. Assim, é possível desmembrar o assunto considerando a composição da fase ativa e a composição do suporte como determinantes ao sucesso do processo.

2.4.2.1 Influência do metal na atividade catalítica

Com o objetivo de obter melhores resultados para gaseificação de biomassa e melhor seletividade para produção de H₂, muitos metais são estudados como constituinte da fase ativa do catalisador. Catalisadores baseados em Ni são frequentemente alvo de estudos devido a sua atividade, seletividade e ao preço, que é relativamente baixo (Azadi *et al.*, 2013). Ni é amplamente estudado em gaseificação em água supercrítica de várias biomassas, como glicose (Behnia *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2016; Lee & Ihm,

2009; Li, S *et al.*, 2011), ácido húmico (Gong *et al.*, 2017), resíduos agrícolas e da indústria de papeis (Louw *et al.*, 2016; Nanda *et al.*, 2016) entre outros. Entretanto, certa instabilidade térmica e a formação e deposição de carbono no catalisador são problemas que dificultam a aplicação de catalisadores a base de Ni.

Catalisadores a base de Ru também tem sido amplamente estudados devido a sua ótima atividade catalítica para gaseificação de diferentes biomassas em água supercrítica (Azadi *et al.*, 2013; Byrd *et al.*, 2007a; Osada *et al.*, 2006; Tavasoli *et al.*, 2016), entretanto seu alto preço dificulta a aplicação em larga escala industrial.

Tavasoli *et al.* (2016) estudaram nanocatalisadores à base de Cu promovidos por K suportados em γ -Al₂O₃ a fim de torná-los altamente seletivos para hidrogênio a partir da gaseificação do bagaço de cana-deaçúcar. Os catalisadores foram testados em batelada usando um micro reator de aço inoxidável à pressão de 240 bar e temperatura de 400 °C. Em todos os testes foram utilizadas cargas de catalisador de 125 mg, 10 mL de água e 250 mg de biomassa.

Os testes catalíticos foram realizados de modo a encontrar o melhor percentual de Cu. Conforme o aumento na carga de Cu no catalisador (0%, 2,5%, 5%, 10% e 20%), maior foi a quantidade total de gases produzidos. Os autores relacionaram este aumento ao fato de Cu atuar como agente gaseificador para o bagaço de cana-de-açúcar em água supercrítica. Entretanto, apesar do aumento da produção de gases, a seletividade a hidrogênio diminuiu em maiores concentrações de Cu, o que pode estar relacionado com a taxa de produção elevada para outros gases.

Jin *et al.* (2017) prepararam catalisadores bimetálicos para sua aplicação na produção de hidrogênio por gaseificação de furfurais em água supercrítica. Foram preparados e testados catalisadores a base de Ni, Co, Zn e Cu suportados em TiO₂. Os testes foram executados em batelada usando reator fabricado em Inconel 625. Os testes reacionais foram executados sob pressões variando entre 23 e 25 MPa e temperaturas entre 200 e 400 °C.
A fração de H₂ no produto gasoso foi de 6,28% sem catalisador, enquanto que, comparado com o catalisador de Cu-Zn e Cu-Ni essas frações foram 19,56% e 12,33%, respectivamente. Os autores, ao avaliarem as fases cristalinas por difração de Raios X antes e após os testes reacionais, concluíram que Cu-Zn, Cu-Ni e Zn-Ni mostraram maior estabilidade enquanto Zn-Ni e Cu-Zn apresentaram melhor seletividade a hidrogênio.

Também recentemente, Mastuli *et al.* (2016) estudaram a gaseificação catalítica a partir de óleo de palma em água supercrítica usando óxidos de metais não nobres (Ni, Cu e Zn) suportados em MgO. Os experimentos em batelada foram realizados em uma célula reacional produzida a partir de tubo de aço inoxidável 316 com volume total de 13 mL, temperatura de 380 °C e pressão de 22,1 MPa. As cargas de biomassa variaram entre 100 e 500 mg que foram adicionados junto a 8 mL de água deionizada, de modo a investigar os efeitos de quantidade de biomassa, tempo de reação e atividade catalítica. O teor mássico do metal no catalisador foi mantido em 20% para todos os catalisadores.

Foram encontrados maiores rendimentos na produção de H₂ para os catalisadores 20 ZnO/MgO e 20 CuO/MgO, com 118,1 mmol/mL e 81,1 mmol/mL, respectivamente, enquanto que no teste com mesmos parâmetros reacionais, mas em ausência de catalisador, foi determinado uma produção de H₂ de 55 mmol/mL. A razão H₂/CO₂ encontrada para o teste catalisado com 20 CuO/MgO e teste não catalisado foram 5,8 e 2,2, respectivamente, mostrando a significativa melhora na produção de H₂ frente a outros gases, como CO₂.

Catalisadores contendo zinco em sua composição são bastante estudados em reações fotocatalíticas, desde reações de degradação de matéria orgânica até mesmo em produção de H₂ (Al-Mayman *et al.*, 2017; Boudjemaa *et al.*, 2016; Sampaio *et al.*, 2016; Vu *et al.*, 2013). Entretanto, sua atividade em gaseificação em água supercrítica também tem sido avaliada (Barati *et al.*, 2014; Jin *et al.*, 2017; Mastuli *et al.*, 2016).

Como citado anteriormente, Mastuli *et al.* (2016) concluíram que o catalisador à base de Zn na gaseificação de óleo de palma em água supercrítica, 20 ZnO/MgO, em comparação com outros catalisadores à base de Cu e Ni, 20 CuO/MgO e 20 NiO/MgO, apresentou o maior rendimento na produção de H₂ (118,1 mmol/mL). Além disso, o mesmo catalisador apresentou a maior seletividade a H₂, com 87,6%.

Também mencionado anteriormente, Jin *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores contendo Ni, Cu, Co e Zn suportados em TiO₂, e encontraram melhores resultados na produção de hidrogênio por gaseificação de furfurais em água supercrítica com catalisadores contendo Zn em sua composição. A fração de H₂ no produto foi de 19,56% para o catalisador contendo Cu-Zn e 18,63% para Zn-Ni, enquanto que 6,28% para o teste sem catalisador.

Barati *et al.* (2014) avaliaram catalisadores Ru/γ -Al₂O₃ sintetizados a partir da técnica de microemulsão e promovidos com diferentes quantidades de Zn a fim de aumentar a produção de gás e a seletividade do produto. A promoção de Ru/γ -Al₂O₃ com 1,5% em massa de zinco aumentou a produção total de gás em 6,6%. A produção aumentou 16,67% para H₂ e 7,25% para CO. O rendimento do metano diminuiu 32,7% e produtos maiores, como C₂H₄ e C₂H₆, tiveram enorme diminuição com a adição de Zn.

O uso de catalisadores à base de Co vem sendo alvo de estudos na aplicação de gaseificação por reforma à vapor, devido a possibilidade de quebras de ligações C-C (Llorca *et al.*, 2004). Entretanto, na gaseificação em água supercrítica, ainda não há muitos relatos de sua aplicação (Li, S *et al.*, 2011; Pairojpiriyakul *et al.*, 2013; Seif *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2011).

Pairojpiriyakul *et al.* (2013) desenvolveram catalisadores à base de cobalto e os aplicaram para gaseificação de glicerol com água supercrítica. Os testes reacionais foram executados em reator tubular feito Inconel 625, com alimentação de biomassa variando entre 5 e 10% em massa de glicerol. Os teores de cobalto nos catalisadores variaram de 5 a 15% em massa. Foi avaliado a influência de diferentes suportes, onde o catalisador Co/YSZ (zircônia estabilizada com ítria) com 10% em massa de Co proporcionou um

rendimento a H₂ mais alto na faixa de temperatura entre 450 e 575 °C, sendo a temperatura de 500 °C a que levou a um rendimento a H₂ estável e mais alto.

Li, S. *et al.* (2011) estudaram catalisadores bimetálicos de Ni-M/ γ -Al₂O₃ (M= Cu, Co e Sn) para produção de H₂ a partir da gaseificação de glicose em água supercrítica. Em todas as amostras o teor mássico de Ni foi fixado em 20% e o teor mássico do metal promotor (Cu, Co e Sn) foi fixado em 5%. Os testes em batelada foram realizados carga de biomassa de 1 g, 10 g de água deionizada e 0,2 g de catalisador em uma autoclave de aço inoxidável com volume de 140 mL à temperatura de 400 °C enquanto a pressão interna variou dependendo das quantidades dos produtos. O catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ apresentou melhor atividade na produção de gás, enquanto o catalisador Ni-Co/ γ -Al₂O₃ foi considerado o melhor em relação à seletividade de hidrogênio.

Seif *et al.* (2016) investigaram a gaseificação hidrotermal de resíduos industriais com e sem catalisadores (MnO₂, CuO e Co₂O₃) para produção de hidrogênio. A gaseificação foi avaliada em condições subcríticas e próximas ao ponto crítico (T=300 a 375 °C e P=8,9 a 21 Mpa). Foi encontrado que água residual provenientes de destilaria de etanol possuía maior potencial para produção de hidrogênio e Co₃O₄ foi a melhor escolha catalítica quanto a eficiência de gaseificação e seletividade para H₂. Para carga de 40% Co₃O₄ a 350°C, a produção de H₂ foi de 1,25 mmol/g biomassa, enquanto que sem a presença de catalisador foi de 0,46 mmol/g.

2.4.2.2 Influência do suporte na atividade catalítica

É muito importante em gaseificação em água supercrítica avaliar a influência do material utilizado como suporte sobre a atividade dos catalisadores (Behnia *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011). O suporte do catalisador, no geral, deve apresentar uma boa dispersão do componente ativo e alta estabilidade contra a sinterização, e em muitos casos

de catalisadores sólidos, o suporte é um material com alta resistência mecânica e com alto ponto de fusão (Rothenberg, 2008).

Al₂O₃ é amplamente utilizado em várias reações catalíticas devido a sua acidez, alta área superficial e estabilidade a altas temperaturas. (Zhang *et al.*, 2011) investigaram diversas combinações de catalisadores em gaseificação de glicose em água supercrítica em reator tubular de fluxo contínuo feito de Inconel 625 em escala de bancada. Foram sintetizados catalisadores de Ni, Ru, Cu e Co promovidos ou não com Na, K, Mg e Ru utilizando como suporte Al₂O₃, ZrO₂ e carvão ativado (C.A.). Os teores mássicos foram de 5, 10, 15 ou 20% para Ni, 1,72, 5 ou 10% para Ru e 5 ou 10% para Co.

Os catalisadores de Ni e Ru suportados em γ -Al₂O₃ apresentaram maior atividade e seletividade para H₂ dentre todos os outros (γ -Al₂O₃>ZrO₂>C.A.). O rendimento a H₂ para 20% Ni/ γ -Al₂O₃ foi de 38,4 mol/Kg de glicose, enquanto que para 20% Ni/ZrO₂ foi encontrado 21,3 mol/Kg de glicose, quase que o dobro de produção. A área superficial metálica para 20% Ni/ γ -Al₂O₃ e 20% Ni/ZrO₂ foi de 0,20 e 0,03 m²/g de amostra, respectivamente. A dispersão de Ni na superfície do suporte para o catalisador 20% Ni/ZrO₂ foi bem menor do que para o catalisador 20% Ni/ γ -Al₂O₃ (0,02% e 0,15%, respectivamente). De acordo com os autores, uma maior dispersão pode influenciar na atividade catalítica e na estabilidade, visto que o metal quando bem disperso reduz as chances de sinterização do catalisador.

Behnia *et al.* (2016) também avaliaram a atividade de suportes nos catalisadores para gaseificação de glicose em meio supercrítico a fim de produzir um produto gasoso rico em hidrogênio e metano. Foram sintetizados e avaliados os catalisadores com diversas proporções de Ni e Ru em γ-Al₂O₃ e TiO₂ (Ni_{30%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃, Ni_{20%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃, Ni_{10%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃, Ni_{20%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃, Ni_{10%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃, Ni_{20%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃, foram 139,5 m²/g e 126,5 m²/g, respectivamente. O catalisador com Ni_{10%}Ru_{2%}/γ-Al₂O₃ converteu 0,6 mol/mol de carbono da matéria-prima para a fase gasosa, enquanto que Ni_{20%}/γ-Al₂O₃

1,0 mol/mol e Ni_{20%}Ru_{2%}/TiO₂ apenas 0,3 mol/mol. A proporção de H₂ na fase gasosa encontrada para o catalisador Ni_{10%}Ru_{2%}/ γ -Al₂O₃ foi de 51,8% em volume, enquanto que para Ni_{20%}Ru_{2%}/TiO₂ apenas 24,4%. Além da interação dos metais com o suporte, uma vez que partículas de TiO₂ podem bloquear geometricamente os locais ativos do catalisador, os autores também citaram uma provável mudança de fase durante a calcinação a 600°C do óxido de titânio para a fase rutilo, que é menos ativa, como possíveis motivos pela baixa atividade em comparação com a γ -Al₂O₃.

2.5 Gaseificação do Etanol

Dentre as várias possíveis biomassas candidatas a matéria prima na gaseificação em água supercrítica, o etanol é uma possibilidade bastante atrativa. Algumas razões são:

- Etanol (CH₃CH₂OH) possui um alto teor de hidrogênio. A molécula de etanol possui uma razão H/C=3:1, que é relativamente alta frente a outras biomassas usadas em gaseificação, como glicose (C₆H₁₂O₆; H/C=2:1) e carvão mineral (Antracito; H/C=1/2) Mount Royal University (2016). O teor de hidrogênio no etanol pode também ser menor quando comparado a outras biomassas, como metanol (CH₃OH; H/C=4:1) e metano (CH₄; H/C=4:1), entretanto, estes dois últimos são comumente produzidos a partir de fontes não renováveis;
- Pouco tóxico, biodegradável e fácil de manusear e transportar (Li, D et al., 2016);
- É produzido em larga escala a partir de fontes renováveis. O principal processo de produção de etanol é através da fermentação de açúcares (cana-de-açúcar), amido (milho) ou celulose, uma grande vantagem em países tropicais com clima quente e com ampla área para plantações (Li, D *et al.*, 2016; Biofuels Association of Australia, 2015).

Depois da etapa de fermentação, o etanol possui alto teor de água e o processo de destilação e secagem demanda uma quantidade muito grande de energia. Esse etanol com excesso de água pode ser aplicado como matéria-prima para produção de hidrogênio a partir da gaseificação em água supercrítica evitando tal etapa (Li, D *et al.*, 2016; Susanti *et al.*, 2014).

Há poucos relatos de estudos do etanol na gaseificação em água supercrítica (Arita *et al.* 2003; Byrd *et al.* 2007a; Voll *et al.* 2009; Hendry *et al.* 2012).

Arita et al. (2003) estudaram a gaseificação do etanol em água supercrítica sem a presença de um material oxidante ou um catalisador. Eles relataram as principais características do processo de formação de H₂ e propuseram a possibilidade de um mecanismo catalisado pela própria água. Para isso eles procederam os testes a aproximadamente 430 bar (~43 Mpa) e temperatura relativamente baixa (450-500 °C) usando como reator um tubo de quartzo, de modo a evitar qualquer possível atividade catalítica da parede de reatores comerciais, que contém metais em sua composição. O produto da gaseificação continha H₂, CH₄, CO₂, CO, C₂H₆ e C₂H₄, e no produto liquido foi encontrado acetaldeído. Os autores propuseram um caminho reacional para formação desses produtos baseado principalmente na (Eq. 1) desidrogenação do etanol, (Eq. 2) decomposição de CH₃CHO e (Eq. 3) reação de deslocamento água-gás ou WGS (do inglês Water Gas Shift):

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2 \tag{1}$$

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$
 (2)

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \tag{3}$$

Therdthianwong *et al*, (2011a) promoveram a reforma e reforma oxidativa do etanol em água supercrítica em temperaturas entre 500 – 600 °C, P=25 Mpa e alimentação com razão molar H₂O/Etanol de 3, 20 e 30. Foi estudado também a presença e ausência de oxigênio (razão molar Oxigênio/Etanol entre 0 e 0.156). Não foi estudado a atividade de materiais catalisadores, mas sim a atividade catalítica dos metais presentes nas

paredes do reator de Inconel 625. Foi observado um aumento na conversão de etanol e na produção de H₂ com maiores razões H₂O/Etanol e em temperatura elevadas. Com razão H₂O/Etanol de 3:1 e temperatura de 500 °C foi observada uma conversão de apenas 19,7% de etanol, rendimento em mol de H₂ de 0,05 e seletividade a H₂ de 37,2%. Quando em razão H₂O/Etanol igual a 20:1 e temperatura igual a 600 °C foi observado uma conversão de etanol de 99,6%, rendimento de H₂ de 0,92 e seletividade para H₂ de 60,1%. Com a presença de pequenas concentrações de oxigênio no meio, para a reforma oxidativa do etanol, foi observado um aumento não só na conversão de etanol como também na produção de H₂. Entretanto, maiores quantidades de oxigênio oxidaram metais ativos presentes na parede do reator causando sua desativação e redução da conversão de etanol, no rendimento e na seletividade de H₂.

Em outro trabalho, Therdthianwong *et al.* (2011b) avaliaram a atividade de catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ para a gaseificação de etanol em água supercrítica. De acordo com os resultados, a reforma sem catalisador produziu H₂ em torno de 0,35 mmol/mol de etanol, enquanto que com a adição de Ni/Al₂O₃ a produção de H₂ aumentou para aproximadamente 1,5 mmol/mol de etanol. Na presença do catalisador promovido com CeZrO₂, a produção de gás H₂ foi menor, em torno de 1 mmol/mol, e a formação de CH₄ foi substancialmente elevada, em torno de 1,25 mmol/mol etanol. Entretanto o catalisador Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ forneceu uma conversão de etanol quase que completa (99,7%) e uma menor formação de CO.

A produção de hidrogênio e alguns efeitos catalíticos na gaseificação de etanol em água supercrítica foram avaliados por Byrd *et al.* (2007a) em um reator tubular produzido em Inconel 600. Os autores consideraram a reação desejada para a reforma de etanol a completa conversão em H₂ e CO₂ (Eq. 4):

$$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6 H_2 + 2 CO_2$$
 (4)

Sem catalisador a produção de hidrogênio foi em torno de 3 mol/mol etanol (T=800 °C; 221 bar; 10% em massa de etanol; tempo de residência 4s). Já na presença de um catalisador comercial 5% Ru/Al₂O₃, nas mesmas condições, o rendimento de gás hidrogênio aumentou para 4,5 mol/mol de etanol. A partir da diminuição da concentração de matéria-prima para 5% em massa, houve um aumento na produção de gás hidrogênio para 5,36 mol/mol de etanol, bem próximo do valor ideal de 6 mol/mol.

O efeito da temperatura foi avaliado a partir da variação da temperatura do reator entre 600 e 800°C. Em menores temperaturas uma menor quantidade de H₂ é formada, enquanto que com o aumento da temperatura (>700 °C) as produções de H₂ e CO₂ aumentam e de CH₄ e CO diminuem, o que pode ser explicado devido a ocorrência da reação WGS (Eq. 3) e da reforma de metano (Eq. 5):

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \tag{5}$$

Outro efeito avaliado foi o tempo de residência. Foi encontrado que em temperatura elevada (800 °C) e tempo de residência pequeno (2 s) o rendimento na produção de H₂ é menor (3,6) se comparado com um tempo de residência relativamente maior (4s, 4,5). Também foi encontrado uma diminuição na produção de CH₄ com essa alteração.

Voll *et al.* (2009), através da minimização da energia de Gibbs, produziram um estudo teórico para avaliar a composição de equilíbrio para a gaseificação de etanol em água supercrítica. Os dados obtidos foram comparados com os resultados experimentais de Byrd *et al.* (2007a). A previsão do modelo mostrou grande desvio quando comparado com os resultados experimentais, e, segundo os pesquisadores, tal desvio se deu pela influência do tempo de residência na gaseificação, de modo que, para mesmas condições, um tempo de residência muito baixo pode não ser suficiente para que a reação alcance o equilíbrio.

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento e/ou seleção de catalisadores heterogêneos para a produção de hidrogênio a partir da gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas. Para tal, a consecução do trabalho foi norteada pelos seguintes objetivos específicos:

- i. Síntese de catalisadores pelo método de impregnação com excesso de solvente, selecionado devido sua facilidade e simplicidade;
- Caracterização dos precursores catalíticos e catalisadores antes e após seu uso nos testes catalíticos, avaliando seus efeitos na conversão de etanol, rendimento a H₂ e seletividade a produtos;
- iii. Realização de testes reacionais a fim de avaliar comparativamente o desempenho dos catalisadores na gaseificação de etanol;
- iv. Avaliação da influência da temperatura do reator sobre a formação e distribuição dos produtos;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Catalisadores

4.1.1 Escolha dos materiais

Com o objetivo de desenvolver e selecionar novos catalisadores para a reação de gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas, foram escolhidos a partir de informações e resultados de diferentes autores citados na seção 2.4.2.1, os seguintes materiais para comporem os catalisadores heterogêneos (fase ativa e suporte):

- <u>Cobre (Cu)</u>: A escolha do cobre para compor a fase ativa do catalisador é feita com base em trabalhos já realizados e evidências de sua alta atividade para formação de gás H₂ em reações de gaseificação de biomassas em água supercrítica (Tavasoli *et al.*, 2016) e em reforma a vapor, principalmente a partir de metanol e etanol (Conant *et al.*, 2008; Shejale e Yadav, 2017), o qual é um importante constituinte de catalisadores, no que se refere a possibilidade de quebra de ligações C-C (Li, D *et al.*, 2016).
- <u>Zinco (Zn)</u>: A escolha do zinco baseou-se em evidências na melhora da seletividade a H₂ para gaseificação em água supercrítica, tanto na presença concomitante de Cu quanto de outros metais na fase ativa (Barati *et al.*, 2014; Mastuli *et al.*, 2016). Também é considerada sua utilização em catalisadores de uso comercial bem como em pesquisa de novos catalisadores na reforma a vapor de metanol (Matsumura & Ishibe, 2012; Nakajima *et al.*, 2016).
- <u>Cobalto (Co)</u>: A escolha de cobalto como fase ativa é proveniente de indícios da possibilidade de quebra de ligações C-C tanto em reforma a vapor (Llorca *et al.*, 2004) quanto em gaseificação em água supercrítica (Pairojpiriyakul *et al.*, 2013; Seif *et al.*, 2016). Também são consideradas evidências de melhoria tanto na produção quanto na seletividade para gás H₂ a partir de diferentes biomassas (Li, S *et al.*, 2011; Seif *et al.*, 2016).

<u>Alumina (Al₂O₃)</u>: A escolha de Al₂O₃ se dá a partir do catalisador comercial para reforma de metano e metanol e principalmente devido a sua resistência mecânica, tamanho e forma, a evitar problemas durante o processo, como entupimento do reator de leito fixo, caminhos preferenciais e possíveis perdas de materiais catalíticos para o meio reacional. Também é considerada sua vasta aplicação e utilização devido a características como: alta área superficial e estabilidade a altas temperatura (Behnia *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2011).

4.1.2 Reagentes

Para o preparo dos catalisadores e desenvolvimento dos testes catalíticos foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3.

		Fórmula			
Reagente	Reagente Teor Química		Marca	Lote	
Nitrato de Cobalto	≥ 98 %	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma- Aldrich	MKBZ8056V	
Nitrato de Cobre	99–104 %	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Sigma- Aldrich	BCBR2211V	
Nitrato de Zinco	96–103 %	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Dinâmica	44263	
Óxido de Alumínio (pellets de 3 mm)	-	Al ₂ O ₃	Sigma- Aldrich	MKBJ4415V	
Álcool Etílico	99,8%	C_2H_6O	Neon	35283	
Água Deionizada	-	H ₂ O		-	

Tabela 3 - Reagentes usados na sintese dos catalisado
--

A obtenção dos precursores catalíticos se deu a partir dos nitratos dos metais de interesse pelo fato desses compostos serem bastante solúveis em água, o que isenta a utilização de solventes orgânicos na etapa do preparo dos catalisadores. Para atender as etapas de síntese catalítica e de testes reacionais foi utilizado o sistema de purificação de água *Millipore Milli-Q*[®] *Academic*.

4.1.3 Catalisadores Preparados

Na Tabela 4 são apresentados os catalisadores preparados bem como suas identificações e os valores percentuais mássicos nominais de cada componente da fase ativa.

Identificação	Catalisador/Suporte -	Componentes da Fase Ativa (%m/m)		
		Cu	Со	Zn
	Al ₂ O ₃	-	-	-
CuAl	5%Cu/Al ₂ O ₃	5	-	-
CoAl	5%Co/Al ₂ O ₃	-	5	-
ZnAl	5%Zn/Al ₂ O ₃	-	-	5
CoCuAl	5%Co-5%Cu/Al ₂ O ₃	5	5	-
CuZnAl	5%Cu-5%Zn/Al ₂ O ₃	5	-	5
CoZnAl	5%Co-5%Zn/Al ₂ O ₃	-	5	5

Tabela 4 - Identificação e composição nominal dos catalisadores prontos.

4.1.4 Metodologia de preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir do método de impregnação com excesso de solvente usando pellets esféricos de alumina (Al₂O₃) como

suporte (Figura 4). O preparo dos catalisadores envolveu basicamente as seguintes etapas:

- Pesar os pellets esféricos de Al₂O₃ (aproximadamente 80,00 g) e em seguida transferi-los para balão de fundo redondo do evaporador rotativo.
- II. Adicionar água deionizada na proporção 1,5 volume/massa (aproximadamente 120 mL) umedecendo de forma uniforme todo o suporte catalítico.
- III. Pesar e solubilizar em 30 mL de água deionizada os nitratos dos metais precursores escolhidos (Cu(NO₃)₂.3H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O e Zn(NO₃)₂.6H₂O), de cada de modo a obter teor final de massa de metal por massa suporte igual a 5%.
- IV. Adicionar lentamente e cuidadosamente a solução aquosa dos metais no balão contendo o suporte previamente umedecido descrito na etapa II.
- V. Em seguida iniciar a agitação do balão contendo os reagentes por 30 min a 25 rpm e sem aquecimento para total homogeneização.
- VI. A seguir remover o excesso de solvente aquoso via aquecimento (50°C) à pressão reduzida no sistema evaporador rotativo até que o material apresente aspecto seco.
- VII. Em seguida, concluir a secagem do precursor catalítico em estufa a 100 °C/24 h. Pesar o precursor catalítico formado.
- VIII. Transferir o precursor catalítico para cadinho de porcelana e calcinar em mufla em ar atmosférico a 700°C por 4h.



Figura 4 – Pellets esféricos de Al₂O₃ comercial.

4.2 Caracterizações dos Catalisadores

4.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD)

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a massa de uma amostra é monitorada enquanto a temperatura dessa amostra, sob atmosfera específica, é programada. Os equipamentos para análises termogravimétricas consistem, essencialmente, de quatro partes fundamentais: (i) forno e sensores para controle da temperatura; (ii) balança analítica de alta sensibilidade; (iii) sistema de purga de gás, mantendo uma determinada atmosfera de interesse durante a análise; (iv) sistema computadorizado para controle dos parâmetros de análise e para aquisição de resultados (Haines, 1995).

As medidas de perdas de massa em função da temperatura podem fornecer dados importantes como mudanças na composição da amostra, sua estabilidade térmica e também parâmetros para estudos cinéticos de reações químicas. O TG aplicado aos precursores catalíticos e ao suporte catalítico, por exemplo, auxiliam com informações importantes como presença de água e solventes adsorvidos na amostra, da temperatura para a condução da etapa de calcinação e até mesmo para os testes reacionais. O TG, após os testes catalíticos, também pode auxiliar no estudo de possível deposição de material carbonáceo na superfície do catalisador, bem como algum subproduto que possa ser adsorvido mais fortemente pelo material.

A Análise Térmica Diferencial (ATD), ou DTA (do inglês *Differential Thermal Analysis*), consiste numa técnica onde a diferença na temperatura entre a amostra e um material de referência é monitorada em função da temperatura ou do tempo enquanto a temperatura da amostra, em atmosfera específica, é programada (Haines, 1995).

Por meio da ATD pode-se acompanhar efeitos de calor associados com alterações físicas da amostra (fusão, ebulição, sublimação, mudanças de fases cristalina, transição vítrea, etc.) ou reações químicas da amostra (desidratações, decomposições, oxirredução, etc.). Comumente, transições de fase, fusões, dessorções, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos (DH > 0), habitualmente representado por um pico negativo nos perfis de ATD, enquanto que cristalizações, adsorções, oxidações, algumas reações de decomposição (degradação oxidativa, óxido-redução, estado sólido) produzem efeitos exotérmicos (DH < 0), habitualmente representado por um pico positivo nos perfis de ATD (Haines, 1995).

Para os precursores catalíticos, bem como o suporte catalítico, a ATD se mostra interessante para avaliação da estabilidade térmica do material possibilitando a identificação das temperaturas em que podem ocorrer transições estruturais de fases cristalinas.

As análises de TG/DTA foram aplicadas para os precursores catalíticos previamente à etapa de calcinação e para os catalisadores após os testes reacionais. As análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Crti) em equipamento *Shimadzu DTG-60H* com rampa de aquecimento até 1000 °C com início a temperatura ambiente, taxa de aquecimento de 10 °C/min, fluxo de ar sintético a 100 mL/min e utilizando cadinhos de platina de 70 µL.

4.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A determinação da composição dos catalisadores por fluorescência de raios-X (FRX) é fundamental para o entendimento do desempeno catalítico e para avaliação de reprodutibilidade do método de preparo dos catalisadores.

A caracterização por FRX é amplamente utilizado para determinação qualitativa e quantitativa de todos os elementos da tabela periódica com número atômico maior que o do sódio (11). A análise consiste essencialmente por um feixe de raios X, a partir de um tubo de raios X ou um material radioativo, que incide na amostra a ser analisada a fim de excitá-la. Os elementos presentes são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas próprias linhas características de fluorescência de raios X, o que permite a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra Skoog et al. (2009).

A composição química dos catalisadores foi determinada a partir de análise por FRX das amostras calcinadas. Também foi avaliada a composição química dos catalisadores após o seu uso, a fim de avaliar possível perda de fase ativa por lixiviação. Tais análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ/UnB) em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDS) modelo *Shimadzu EDX-720HS* equipado com tubo de Ródio (Rh) para análise de elementos na faixa entre Sódio (Na) e Urânio (U).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece importantes informações acerca da topografia e morfologia das mais variadas superfícies sólidas, o que auxilia na avaliação de elementos característicos do catalisador, como o tamanho médio de aglomerados e porosidade da superfície.

Na MEV um feixe de elétrons de alta energia é incidido sobre uma pequena área da amostra, o que gera elétrons secundários de baixa energia, alguns dos quais escapam da superfície da amostra. Esses elétrons secundários são detectados a partir da medida de intensidade da luz em um fotomultiplicador. Alguns elétrons do feixe atingem núcleos atômicos e retornam, tais elétrons fornecem informações topográficas da superfície (Rothenberg, 2008).

Junto ao MEV pode ser acoplado um sistema de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), o qual possibilita a identificação e composição da amostra. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos constituintes são excitados e, ao retornarem ao seu estado energético inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. O sistema possui um detector instalado na câmara de vácuo do MEV que mede a energia associada a esse elétron e, como os elétrons de determinado átomo possuem energias distintas, é possível determinar quais elementos estão presentes naquele local de incidência do feixe e também a composição elementar da superfície da amostra em questão.

Neste trabalho, por se tratar de catalisadores produzidos a partir de pellets esféricos de Al₂O₃, a análise por EDS se mostra muito conveniente por fornecer a composição superficial do material, visto que tal composição pode apresentar diferenças significativas se comparado com a parte interna ou até mesmo o volume total do catalisador, o qual será verificado pela análise de FRX.

As análises de MEV/EDS dos catalisadores foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta resolução (LabMic) no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (IF/UFG) em um microscópio eletrônico de varredura modelo *JEOL-6610* equipado com EDS *Thermo scientific NSS Spectral Imaging*.

4.2.4 Análise Textural por Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂

O estudo da superfície do catalisador é de grande importância para avaliar e melhor compreender seu comportamento na reação de interesse. Para isso uma das técnicas analíticas de grande importância é a análise textural a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ possibilitando avaliações de propriedades importantes do material, como área superficial, volume e diâmetro dos poros.

O equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) realiza tais medidas de adsorção e dessorção de um gás em temperatura próxima a de seu ponto de condensação (por exemplo o gás N₂ a 77 K) em amostras sólidas. A partir do conhecimento da área ocupada pelo gás adsorvido, a área superficial pode ser determinada a partir do emprego de modelos que descrevem o processo de adsorção em superfícies, como por exemplo os modelos de Langmuir e BET.

A análise das propriedades texturais dos catalisadores calcinados foram possíveis a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K (aproximadamente -196 °C) realizadas na Central de Análises Multiusuário (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG) em equipamento da *Micromeritics ASAP-2020*.

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X (DRX) pode fornecer informações sobre as características próprias de um cristal (como arranjos cristalinos, tamanho do cristalito, deformações, distribuição das orientações cristalinas dos grãos, simetria cristalina, etc.) a partir da detecção de radiação X espalhada por esse cristal. Quando um feixe de raios X incide na superfície de um cristal, a um ângulo θ , parte dele é espalhado pelos átomos da superfície e a parte restante do feixe penetra na segunda camada mais profunda de átomos quando,

novamente, outra fração é espalhada e o restante não espalhado atravessa para a terceira camada, e assim consecutivamente. O fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal é a base do método de DRX Skoog et al. (2009).

Há uma relação entre a radiação utilizada, com comprimento de onda λ , e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância *d* funcionam como uma rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem *n* para os ângulos θ que satisfaçam a relação de Bragg (Eq. 6):

$$n\lambda = 2dsen(\theta) \tag{6}$$

A análise de DRX é um método eficaz para determinação dos componentes de um sólido, desde que cristalino, onde se pode identificar e avaliar as fases cristalinas presentes e determinar o diâmetro de partícula dos componentes dos catalisadores preparados.

As amostras de catalisadores e do suporte catalítico foram submetidas a análise de DRX no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Crti) em difratômetro *Bruker D8 Discover* utilizando radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para K α_1 operando em 40 kV e 40 mA, configuração Bragg-Brentano θ -2 θ , detector unidimensional *Lynxeye*, intervalo de 2 θ de 2º a 80º, com passo de 0,01º. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Unidade Reacional

Os testes foram realizados em uma unidade experimental o qual é detalhado no esquema apresentado na Figura 5.

Inicialmente a mistura reagente é transportada a partir de um frasco estoque para o interior do sistema reacional por uma bomba isocrática de alta pressão (*Agilent Technologies 1260*, escala preparativa). A seguir encontrase o pré-aquecedor com forno bipartido para manter a alimentação da mistura reagente a uma temperatura próxima da temperatura crítica da água, de modo a assegurar que a mistura reagente se encontre em condições adequadas ao entrar no reator.



Figura 5 - Esquema da unidade reacional

Após passar pelo primeiro estágio de aquecimento a mistura chega ao reator o qual consiste de um tubo de *Inconel 625* (30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno) instalado em um segundo aquecedor (forno bipartido) a fim de alcançar as temperaturas de reação desejadas.

Após o reator de leito fixo encontra-se um condensador tipo serpentina de aço inox 316, refrigerado por banho termostatizado (*Cole-Parmer Polystat*) configurado a temperatura de 6 °C. Logo em seguida se encontra uma válvula do tipo *back pressure*, a qual assegura a alta pressão desejada desde a

entrada dos reagentes a partir da bomba. Em seguida se encontra um separador de fases em aço inoxidável 316 (também refrigerado pelo banho termostatizado do condensador) onde os produtos são coletados ou direcionados para um medidor de vazão. Os produtos gasosos foram coletados em ampolas de vidro próprias para gases e os produtos líquidos foram coletados em frascos específicos e armazenados sob refrigeração.

As amostras gasosas foram analisadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM) em um cromatógrafo a gás (GC) modelo *ThermoFinnigan TRACE GC* equipado com detector por condutividade térmica (TCD), sistema de válvulas de 10 vias contando com uma coluna *Porapak* em série com uma *Peneira Molecular 13X*. As análises ocorreram em modo isotérmico com as colunas à 55 °C e detector a 130 °C. Como gás de arraste foi utilizado Argônio à vazão constante.

A figura 6 corresponde a um cromatograma típico de uma análise do padrão de gases usado para análise quantitativa, enquanto que na Tabela 5 estão descritos os picos referentes aos gases da mistura padrão e seus respectivos tempos de retenção.



Figura 6 - Cromatograma característico de análise da mistura de gás padrão.

Tempo de retenção		Nomo	Conc. Padrão (%	
	(min)	Nome	vol.)	
	0,03	Evento Externo ¹	-	
	1,59	Hidrogênio	50,45	
	2,34	Nitrogênio	21,3	
	3,66	Metano	4,9	
	4,07	Monóxido de Carbono	2,04	
	5,27	Evento Externo ¹	-	
	5,94	Dióxido de Carbono	2,01	
	7,29	Eteno	9,7	
	8,88	Etano	9,6	

Tabela 5 - Identificação e descrição dos picos cromatográficos da mistura de gases padrão

¹ Correspondem ao acionamento da válvula de 10 vias para injeção e reversão

As amostras dos produtos líquidos também foram analisadas no laboratório do DEQ/UEM em equipamento modelo *Varian 3300* equipado com detector de condutividade térmica (TCD), gás Hélio como gás de arraste à vazão constante, coluna empacotada Carbowax, temperatura de detecção 150 °C, temperatura do injetor a 120 °C e temperatura de coluna variando entre 40 a 100 °C da seguinte maneira: inicialmente a 40 °C por 2 minutos seguido de uma rampa de aquecimento de 25 °C/min até atingir 100 °C mantendo-se nessa temperatura por 1,6 min.

Na Figura 7 é apresentado um cromatograma típico de uma amostra do produto líquido, onde há picos referentes a presença de éter etílico, acetaldeído, acetona, etanol e água.



Figura 7 – **A)** Cromatograma característico da uma análise de produto líquido. **B)** Cromatograma ampliado para os três primeiros analitos.

Para obter os resultados quantitativos a partir dos cromatogramas das amostras líquidas foi necessário o uso de fatores de correção para os valores de área respectiva a cada composto encontrado. Tal correção é uma função da resposta de um dado composto ao dispositivo de detecção, nesse caso, o detector de condutividade térmica (TCD), conforme relatado por Dietz 1967. Com a correção das áreas foi realizada a normalização das áreas resultantes e, assim, estimados os valores da composição mássica de cada amostra.

4.3.2 Condições Reacionais e Parâmetros de Avaliação de Atividade Catalítica

As condições reacionais para a consecução do trabalho estão descritas na Tabela 6.

Parâmetros reacionais	Valores	
Proporção Etanol:H2O (mol/mol)	1:10	
Massa de catalisador (g)	5	
Vazão de alimentação (ml/min)	5	
Pressão do sistema (bar)	250	
Temperatura do pré-aquecedor (°C)	350	
Temperatura do reator (°C)	400, 450, 500, 550, 600 e 650	
Temperatura de Resfriamento (°C)	6	

Tabela 6 – Condições reacionais para os testes catalíticos

A avaliação da atividade catalítica consistiu em: conversão de etanol, rendimento de H₂ e seletividade a produtos, bem como um balanço de massa, levando em consideração a existência de reações paralelas à reação estequiométrica de reforma do etanol (Eq. 4):

$$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6 H_2 + 2 CO_2$$
 (4)

A conversão (*X*) foi calculada a partir dos dados de consumo de etanol através da análise da fase líquida após a reação e também aferição da vazão volumétrica na entrada e saída do sistema. A conversão *X* (%) é dada pela Eq. 7:

$$X(\%) = \left(\frac{F_{E \ entra} - F_{E \ sai}}{F_{E \ entra}}\right) \times 100 \tag{7}$$

Em que, X(%) é conversão total de etanol (%), $F_{E entra}$ é vazão molar de etanol na corrente de entrada do sistema (mol/min) e $F_{E sai}$ é a vazão molar de etanol não reagido na corrente de saída do sistema (mol/min).

O rendimento de H₂ foi calculado utilizando a Eq. 8:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{E \,entra}} \tag{8}$$

Em que, R_{H_2} é o rendimento ao produto H₂, F_{H_2} é a vazão molar de hidrogênio na corrente dos produtos (mol/min), $F_{E entra}$ é a vazão molar de etanol na entrada do sistema (mol/min).

Seletividade ao produto de interesse (S_p) é dado pela razão entre a saída de produto de interesse e o somatório de todos os outros produtos (Eq. 9):

$$S_p(\%) = \left(\frac{F_{p\,sai}}{\sum F_{p\,sai}}\right) \times 100 \tag{9}$$

Em que, S_p (%) é a seletividade percentual ao produto p, $F_{p \, sai}$ é a vazão molar de saída do produto de interesse (mol/L) e $\sum F_{p \, sai}$ é o somatório das vazões de todos os produtos formados descontando etanol e H₂O.

5 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES

5.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD)

As análises de TG/ATD dos precursores catalíticos fornecem importantes informações, como possíveis mudanças estruturais de fase cristalina e ou perdas de massa quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos, de suma importância para se estudar o comportamento do catalisador durante a etapa de síntese (calcinação) como também após seu uso em meio reacional para identificar possíveis acúmulos de materiais carbonáceos (coque). Os perfis de TG/ATD do suporte catalítico Al₂O₃ são mostrados na Figura 8.



Figura 8 - Perfil de TG/ATD do suporte catalítico Al₂O₃.

Na curva de TG para Al₂O₃ (Figura 8) são observadas duas etapas de perda de massa com uma sutil inflexão entre ambas. A primeira etapa se inicia a 25 °C e se estende até por volta de 230 °C com uma perda de massa de aproximadamente 7%, atribuído a desidratação da amostra. Em seguida é possível notar um pequeno desvio na inflexão, culminando no início de uma

outra etapa de perda de massa de aproximadamente 5% com início em torno de 230 °C se estendendo até aproximadamente 780 °C. O segundo evento pode-se atribuir a dehidroxilação, ou seja, perda de água fortemente ligada e/ou ainda, à perda de materiais empregados pelo fornecedor na produção dos *pellets* de alumina.

Ainda sobre o perfil TG/ATD do suporte Al₂O₃, a curva ATD apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro com máximo próximo à temperatura de 76 °C, atribuído à primeira perda de massa observada na curva TG, e outro pico mais largo com máximo por volta de 560 °C, atribuído à segunda região de perda de massa.

Considerando que os precursores catalíticos possuem características semelhantes entre si, é destacado aqui apenas alguns pontos comuns a todos, enquanto o restante dos resultados é apresentado no Apêndice A.

Os perfis de TG/ATD referente ao precursor catalítico impregnado com nitrato de cobalto são apresentados na Figura 9. É observado uma perda de massa de aproximadamente 6,5% com início logo a 25 °C e que se estende até por volta de 160 °C, podendo ser atribuída a desidratação do material. Em seguida um novo evento térmico é observado com início em torno de 160 °C se estendendo até temperaturas próximas a 290 °C com perda de massa associada da ordem de 8% e que pode ser atribuído a decomposição do nitrato (precursor da fase ativa). Uma terceira região de perda de massa, entre 290 e 800 °C com uma perda de massa em torno de 7% pode ser atribuída à dehidroxilação, ou seja, perda de água fortemente ligada e/ou ainda, à perda de materiais empregados pelo fornecedor na produção dos *pellets* de alumina.

Diferentemente dos outros materiais, o perfil de TG/ATD do precursor catalítico de nitrato de cobre (Figura 10) exibe mais dois eventos de perda de massa. Resultado semelhante é observado também para o precursor à base de nitratos de cobre e zinco. Tais eventos são mais facilmente elucidados a partir da análise de TG/ATD dos nitratos metálicos (Co(NO₃)₂·6H₂O), (Cu(NO₃)₂·3H₂O) e (Zn(NO₃)₂·6H₂O), apresentados no Apêndice A.



Figura 9 – Perfil TG/ATD do precursor catalítico de cobalto.



Figura 10 - Perfil TG/ATD do precursor catalítico de cobre.

O primeiro evento térmico do perfil de TG/ATD para o precursor catalítico de cobre (Figura 10) é atribuído à desidratação do material, que

inicia em temperatura ambiente e se estende até por volta de 160 °C. Os demais eventos podem ser interpretados como formação de intermediários durante a decomposição do nitrato, sugerido a partir da análise térmica apenas do nitrato como também a partir de relatos em literatura Ghose; Kanungo (1981).

Para todos os precursores catalíticos a perda de massa inicial, atribuída a desidratação, ocorreu até aproximadamente 150 °C e com um percentual de perda de massa variando entre 7 e 10%. Para os demais eventos térmicos as perdas de massas ficaram entre 16 e 19%.

Para os catalisadores monometálicos, as máximas temperaturas de decomposição pouco variaram de acordo com a natureza do metal (fase ativa), sendo temperaturas próximas de 600 °C para Cu e Zn e temperatura próximas a 700 °C para Co.

MAŁECKA *et al.*, 2015 estudaram a decomposição térmica de nitratos metálicos, dentre eles cobalto, cobre e zinco, impregnados em alumina nanométrica. Eles observaram que as temperaturas finais de decomposição dos nitratos não ultrapassaram 320 °C, valor abaixo do escolhido no presente trabalho para prosseguir com tratamento térmico de calcinação dos precursores catalíticos, constatando que o procedimento de calcinação conforme realizado é suficiente para garantir a ausência de umidade, resíduos dos precursores catalíticos provenientes do processo de síntese e formação dos óxidos metálicos.

A análise termogravimétrica também foi realizada para os catalisadores após o seu uso com o objetivo de avaliar se ocorre a formação de coque na superfície do catalisador após os testes reacionais. Os termogramas referentes ao suporte Al₂O₃ e aos catalisadores monometálicos CuAl, CoAl e são apresentados na Figura 11. Os termogramas referentes aos catalisadores bimetálicos CoCuAl, CoZnAl e CuZnAl são apresentados na Figura 12.

A partir da análise das curvas da Figura 11 nota-se que todos os catalisadores e o suporte apresentam uma perda de massa de aproximadamente 2% em temperaturas entre 600 e 800 °C. Mesmo sendo

uma perda de massa bem pequena é possível observar que para o catalisador CoAl há uma perda um pouco maior, em torno de 2%, enquanto que para o catalisador CuAl há uma perda menor, de 1%.



Figura 11 - Perfis de TG do suporte e dos catalisadores monometálicos usados.

O mesmo fato é observado para os catalisadores bimetálicos CoCuAl, CoZnAl e CuZnAl (Figura 12) para os quais também é observada uma perda de massa em torno de 2%.



Figura 12 - Perfis de TG dos catalisadores bimetálicos usados.

5.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

Na tabela 7 são apresentados os resultados da análise da composição química dos catalisadores por fluorescência de raios X (FRX).

Os resultados indicam que a metodologia praticada para a impregnação dos metais no suporte catalítico ocorreu de forma satisfatória, levando em conta a velocidade e simplicidade do método. Contudo, nota-se que os teores reais dos metais impregnados nos catalisadores são superiores aos valores nominais, previamente apresentados na Tabela 4 (tópico 4.1.4).

Como visto, nos resultados termogravimétricos (tópico 5.1), os pellets de alumina contêm uma grande quantidade de água presente, o que levou a uma previsão equivocada do teor nominal durante a etapa de síntese, pois a alumina utilizada como suporte não passou por tratamentos térmicos prévios ao processo de impregnação. Assim, após a remoção da água durante a etapa de calcinação, o teor mássico dos metais após impregnação representa uma parcela maior do que a nominal nos catalisadores.

Catalisadores		Teor mássico (%)	
	Со	Cu	Zn
Al ₂ O ₃	-	-	-
CuAlu	-	6,03	-
CoAlu	6,94	-	-
ZnAlu	-	-	6,60
CoCuAlu	6,17	6,23	-
CoZnAlu	7,07	-	6,74
CuZnAlu	-	5,81	6,05

Tabela 7 – Composição química total dos catalisadores novos por FRX

A composição dos catalisadores após o uso nos testes reacionais é apresentada na Tabela 8.

Catalisadores		Teor mássico (%)	
	Со	Cu	Zn
Al ₂ O ₃	-	-	-
CuAlu	-	6,75	-
CoAlu	7,04	-	-
ZnAlu	-	-	6,70
CoCuAlu	6,47	6,49	-
CoZnAlu	6,43	-	6,67
CuZnAlu	-	5,78	6,15

Tabela 8 - Composição química total dos catalisadores usados por FRX

Observa-se a partir da composição dos catalisadores após o uso que não houve perda de fase ativa por lixiviação após o uso dos catalisadores no meio reacional contendo água supercrítica, o que demonstra estabilidade do material nas condições de trabalho.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Na Figura 13 são apresentadas as micrografias da superfície externa e da parte interna dos pellets do suporte catalítico Al₂O₃ antes e após a etapa de calcinação. A análise da superfície interna foi possível após a cisão de alguns pellets unitários. Para os pellets não calcinados é possível observar que sua superfície externa (A) é formada por presença de partículas mais proeminentes e mais espaçadas, enquanto que a parte interna dos pellets (B) possui partículas menores e com espaçamento menor.



Figura 13 - MEV do suporte catalítico Al₂O₃. (**A**) Superfície externa do material não calcinado; (**B**) Superfície interna do material não calcinado; (**C**) Superfície externa de material calcinado; (**D**) Superfície interna de material calcinado.

Para a superfície externa do suporte Al₂O₃ já calcinado (Figura 13 C) é notado uma morfologia semelhante à da superfície externa do material não

calcinado (Figura 13 A), porém com maior presença de partículas salientes e um pouco mais espaçadas. Já a superfície interna do suporte calcinado (Figura 13 D) apresenta certa regularidade e uma estrutura mais fragmentada em relação ao material não calcinado (Figura 13 B), que apresenta uma superfície mais irregular e particulada. Tais resultados, associados aos de análise textural por adsorção e dessorção de N₂, confirmam uma mudança morfológica do material quanto a sua área superficial específica.

As micrografias referentes a Al₂O₃ calcinado são apresentadas na Figura 14 e as micrografias dos catalisadores monometálicos CuAl, CoAl e ZnAl são apresentados na Figura 15 em mesma escala de ampliação (2000x). É observado uma diferença significativa na superfície externa dos catalisadores (Figura 15 A, C e E) em relação à superfície externa dos pellets do suporte catalítico (Figura 14).

É possível notar uma superfície um pouco mais rugosa nos catalisadores impregnados com Cu (Figuras 15 A) e Co (Figura 15 C) na superfície externa dos pellets, e um pouco menos rugosa para o catalisador impregnado com Zn (Figura 15 E).

Também é possível notar uma modificação na superfície interna dos catalisadores com a adição dos metais que compõem a fase ativa. Para a superfície interna do catalisador CuAl (Figura 15 B) nota-se uma superfície porosa e mais reticulada. Para o catalisador CoAl (Figura 15 D) se nota também uma superfície mais particulada mesmo que com uma superfície mais regular, enquanto que para o catalisador ZnAl (Figura 15 F) observa-se superfície com partículas um pouco maiores. Tais resultados estão de acordo com a análise textural por adsorção e dessorção de N₂ em que é observado uma área superficial menor para o catalisador ZnAl em relação aos demais catalisadores monometálicos.



Figura 14 - MEV do suporte catalítico Al₂O₃. (**A**) Superfície externa; (**B**) Superfície interna.



Figura 15 - MEV dos catalisadores monometálicos CuAl superfície externa (A) e superfície interna (B); CoAl superfície externa (C) e superfície interna (D) e ZnAl superfície externa (E) e superfície interna (F).

As micrografias referentes aos catalisadores bimetálicos CoCuAl, CoZnAl e CuZnAl são exibidas na Figura 16.



Figura 16 - MEV dos catalisadores bimetálicos CoCuAl superfície externa (**A**) e superfície interna (**B**); CoZnAl superfície externa (**C**) e superfície interna (**D**) e CuZnAl superfície externa (**E**) e superfície interna (**F**).

Algumas características morfológicas, como a irregularidade da superfície e presença de fissuras, são encontradas em todos os catalisadores bimetálicos, mas principalmente para o catalisador CoCuAl (Figura 16 A e B)
que apresenta uma superfície externa com partículas menores e mais irregulares. Entretanto, para o catalisador CuZnAI (Figura 16 E e F), nota-se uma certa regularidade e presença de partículas maiores para a superfície interna. Tais resultados estão em concordância com os resultados de análise textural por adsorção e dessorção de N₂, visto que para os catalisadores bimetálicos o catalisador CuZnAI possuiu a menor área superficial, enquanto que o catalisador CoCuAI possuiu maior área.

A análise por EDS, a partir de pontos aleatoriamente escolhidos em uma micrografia, fornecem informações acerca da composição superficial do material. A Figura 17 é referente a análise por EDS do catalisador CoAI em que é possível observar a superfície externa do pellet do catalisador (A) e a parte interna (B) do pellet partido. Nota-se a presença de AI e O, que estão em maiores frações, bem como Co, fase ativa deste catalisador.



Figura 17 - Espectros de EDS referentes ao catalisador CoAl (**A**) superfície externa; (**B**) superfície interna.

A partir de uma avaliação semi-quantitativa, com base nos resultados por EDS dos catalisadores, é notado uma maior dispersão da fase ativa na superfície externa dos pellets do que na superfície interna dos pellets do suporte, o que sugere como resultado da impregnação uma distribuição da fase ativa semelhante a uma casca. Tal característica indica que durante a etapa de preparação a difusão da solução de nitratos não ocorre a distâncias significativas da superfície externa, produzindo uma distribuição não uniforme de metal da fase ativa ao longo do raio do pellet do suporte e, portanto, uma menor dispersão metálica.

Por apresentar resultados semelhantes ao CoAI, os espectros por EDS dos demais materiais são apresentados no Apêndice B.

5.5 Análise Textural por Isotermas de Adsorção e Dessorção de N2

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para o suporte catalítico (Al₂O₃) sem tratamento térmico e após calcinação são apresentadas na Figura 18. As isotermas de adsorção e dessorção para o restante dos catalisadores CuAl, CoAl, ZnAl, CoCuAl,CoZnAl e CuZnAl são apresentados no Apêndice C e não indicaram mudanças significativas em relação às isotermas do Al₂O₃ calcinado quanto ao tipo de isoterma bem como o tipo de histerese.

As isotermas do Al₂O₃ antes e depois da calcinação apresentam classificação do tipo IV, segundo a IUPAC, característica de sólidos mesoporosos (20 a 500 Å)(Thommes et al., 2015).

Nas isotermas desse tipo os processos de condensação e evaporação do gás no interior dos poros não são iguais, o que resulta no fenômeno de histerese, o que nos resultados apresentados, correspondem a histerese tipo H-3, indicando agregados de partículas semelhantes a placas que dão origem a poros em forma de fenda.



Figura 18 - Isoterma de Adsorção/Dessorção do Al₂O₃ não calcinado (**A**) e calcinado (**B**).

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da análise textural do suporte catalítico sem tratamento e com tratamento térmico. Foi utilizado o método BET para determinação da área superficial específica e o método BJH para determinação do volume e diâmetro de poros, mais indicado para materiais mesoporosos.

Tabela 9 - Propriedades texturais do suporte Al₂O₃.

Al ₂ O ₃	Área superficial	Volume de poros	Diâmetro médio
	específica (m²/g)	(cm³/g)	de poros (Å)
Não calcinado	299,82	0,385	45,39
Calcinado	128,28	0,414	90,45

É observado uma significativa diminuição na área superficial do suporte após o tratamento térmico, de 299,82 para 128,28 m²/g. Essa diminuição pode ser explicada pelo aumento, em praticamente duas vezes no diâmetro médio de poros, indicando uma alteração na porosidade da superfície do material após o tratamento térmico. Na Tabela 10 são apresentados os resultados da análise textural dos catalisadores e suporte catalítico, o que permite avaliar características resultantes da impregnação dos metais no suporte catalítico seguido do tratamento térmico.

Catalisador	Área superficial específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Al ₂ O ₃ calcinado	128,28	0,414	90,45
CuAl	120,61	0,382	86,33
CoAl	130,45	0,331	73,60
ZnAI	105,79	0,279	76,26
CoCuAl	113,20	0,290	73,40
CoZnAI	113,18	0,293	74,75
CuZnAI	110,61	0,283	71,69

 Tabela 10 - Propriedades texturais dos catalisadores prontos.

Dentre os resultados apresentados na Tabela 10 observa-se que, assim como visto para o suporte Al₂O₃, há uma diminuição da área superficial específica bem como para o diâmetro médio dos poros de quase todos os catalisadores quando comparado com o suporte catalítico calcinado sem impregnação. Como exceção pode-se destacar os catalisadores CoAl e CuAl.

O catalisador CuAI, segunda maior área superficial, apresentou maior volume de poros e diâmetro médio de poros dentre os demais catalisadores. Tais resultados foram também os que mais se aproximaram do suporte catalítico calcinado.

5.6 Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade do suporte catalítico e dos catalisadores foi avaliada a partir da técnica de difração de raios-X. Na Figura 19 são apresentados os difratogramas do suporte Al₂O₃ não calcinado (Al₂O₃ NC), calcinado a 700 °C (Al₂O₃ 700) e calcinado a 1000 °C (Al₂O₃ 1000).

É possível observar que o suporte não calcinado (Al₂O₃ NC) não apresenta picos de difração, característica de materiais amorfos. O mesmo perfil amorfo é observado para o suporte calcinado a 700 °C (Al₂O₃ 700).

Para efeito de comparação com os resultados para o suporte Al₂O₃ não calcinado e calcinado a 700 °C, foi realizada também a calcinação do material a 1000 °C por 4 horas (Al₂O₃ 1000), o qual também tem seu difratogramas apresentado na Figura 19. Para o material Al₂O₃ 1000 é observado a presença de cristalinidade a partir de picos de difração característicos de estrutura cristalina romboédrica do óxido de alumínio (α -Al₂O₃, JCPDS card # 11-0661) como também indicativo da presença de uma outra fase cristalina monoclínica do óxido de alumínio (θ -Al2O3, JCPDS card # 35-0121). Os valores de distância interplanar e intensidade relativa são exibidos no Apêndice D.



Figura 19 - Difratogramas do suporte Al₂O₃.

Com o tratamento térmico a partir da alumina amorfa, várias transições de fase ocorrem a medida que se tem o aumento da temperatura, de forma a percorrer a seguinte ordem: γ (gama) $\rightarrow \delta$ (delta) $\rightarrow \theta$ (teta) $\rightarrow \alpha$ (alfa), sendo esta última a fase de maior estabilidade alcançada com tratamento em temperaturas em torno de 1200 °C Boumaza et al. (2009 e Samdani et al. (1972).

A medida que o aumento da temperatura ocorre a uma taxa de aproximadamente 5 °C/min as possíveis transições ocorreram, e, ao alcançar a temperatura patamar de 1000 °C durante 4 horas, há uma transição de fase por inércia para a fase α-Al₂O₃, mas não o suficiente para deixar de coexistir as demais fases metaestáveis na amostra.

Portanto, análogo ao discutido para o material calcinado a 1000 °C, ao observar o difratograma referente ao suporte calcinado a 700 °C, pode-se perceber que o patamar de temperatura não foi o suficiente para que ocorresse alguma completa transição de fase para uma estrutura cristalina do material, de modo a atestar sua característica amorfa.

Vale ressaltar que para o material escolhido como suporte, pellets esféricos de Al₂O₃, foi verificado que o mesmo perde sua capacidade de aglomeração quando submetido ao tratamento térmico com temperaturas próximas a 1000 °C, o que os torna fisicamente frágeis. A escolha da temperatura de calcinação a 700 °C se deu a fim de manter a estrutura rígida dos pellets e, portanto, prolongando a estabilidade física do material a fim de evitar problemas operacionais, como o entupimento do reator.

Os difratogramas referentes aos catalisadores calcinados a 700 °C são apresentados na Figura 20. Nota-se que, assim como o suporte, os difratogramas dos catalisadores não apresentam picos de difração ou apresentam picos de baixíssima intensidade, característica de materiais amorfos ou pouco cristalinos.



Figura 20 - Difratogramas dos catalisadores prontos.

A ausência de picos de difração referentes aos óxidos dos metais na fase ativa pode ser em razão da existência de pequenos cristalitos devido à grande dispersão dos metais na fase ativa. A ausência de cristalinidade também pode ser explicada pela formação de óxidos amorfos ou pela pequena quantidade destes na amostra.

Ainda que não apresentando picos cristalinos com boa resolução, a partir dos difratogramas ampliados pode ser visto que todos os catalisadores apresentaram picos deformados e de baixa intensidade em ângulos de difração semelhantes, melhor visualizado para o catalisador CoZnAI. Não foi possível distinguir qual fase cristalina tais picos sugerem, mas entende-se ser referente ao suporte Al₂O₃, visto que o óxido de alumínio é comum a todos os catalisadores.

6 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

O melhor entendimento do processo de gaseificação do etanol em meio contendo água em condições supercríticas, exige o entendimento das possíveis reações envolvendo o meio reacional água-etanol na presença de catalisador. As possíveis reações são propostas a partir da avaliação de resultados obtidos de diversos trabalhos mencionados no Capítulo 2. Tal levantamento de material para apoio reune não somente gaseificação de etanol em água supercrítica como tamém reforma à vapor de etanol, visto que a quantidade de relatos envolvendo este processo é relativamente maior e que possuem caracteristicas bastantes semelhantes com as do processo proposto no presente trabalho.

Na Tabela 11 são apresentadas as possíveis reações envolvidas no processo, as quais são citadas e discutidas no decorrer dos resultados dos testes de gaseificação realizados.

Descrição	Reação geral	Eq.
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	Desidrogenação de etanol	(1)
$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	Decomposição de acetaldeído	(2)
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Deslocamento Água-Gás	(3)
$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	Reforma de Etanol	(4)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Reforma de metano	(5)
$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2CO + 3H_2$	Reforma incompleta de acetaldeído	(10)
$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$	Decomposição de etanol	(11)
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	Desidratação de etanol	(12)
$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	Desidratação de etanol	(13)
$C_2H_6 \textbf{+} H_2 \rightarrow 2CH_4$	Craqueamento de etano	(14)
$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$	Decomposição de eteno	(15)
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Hidrogenação de eteno	(16)

 Tabela 11 - Reações possíveis no sistema de gaseificação de etanol.

6.1 Avaliação do suporte catalítico Al₂O₃

Os resultados envolvendo apenas o suporte catalítico (Al₂O₃) no reator são apresentados nas Figuras 21 e 22. O suporte apresentou baixa conversão de etanol, sendo inferior a 10% em temperaturas menores que 500 °C. Com o aumento da temperatura houve também o aumento da conversão de etanol, exceto à temperatura de 600 °C em que apresentou uma queda em relação à temperatura de 550 °C, porém ambas se encontram abaixo de 20%. A maior taxa de conversão observada foi à temperatura de 650 °C, alcançado valor próximo a 47%.



Figura 21 - Conversão de etanol com suporte Al₂O₃.

A Figura 22, referente a seletividade a produtos, mostra alta seletividade a eteno. A produção de hidrogênio vem em seguida, mas para qualquer temperatura de trabalho observa-se uma maior tendência a formação de eteno. A baixas temperaturas, em torno de 400 °C, a formação

de hidrogênio ocorre principalmente pelas possíveis reações de desidrogenação do etanol (Eq. 1) e pela reforma do etanol (Eq. 4). A formação de eteno se dá principalmente pela desidratação do etanol (Eq. 12).

Entre as temperaturas de 400 e 550 °C há uma decrescente seletividade à produção dos produtos CH₄, CO e CO₂, porém, há um aumento significativo a éter etílico, de modo que em tais condições a desidratação do etanol apresenta uma tendência a formar (C₂H₅)₂O (Eq. 13), além de C₂H₄ (Eq. 12).



Figura 22 - Seletividade a produtos com suporte Al₂O₃.

A temperaturas superiores a 550 °C é notado um aumento na tendência à formação de C₂H₄O e H₂ e, ao mesmo tempo, uma diminuição da seletividade à C₂H₄, o que leva ao entendimento que, sob tais condições, há o favorecimento à rota de desidrogenação do etanol (Eq. 1) em detrimento da rota de desidratação (Eq. 12 e Eq. 13). A partir de 550 °C houve uma baixa significativa na formação de eteno e, consequentemente, um aumento significativo da fração de etano, possivelmente a partir da hidrogenação de eteno (Eq. 16). Nas temperaturas de 600 e 650 °C é possível atribuir a decomposição do C₂H₄O como a principal fonte para CH₄ e CO (Eq. 2). É notado que a fração de CO se encontra um pouco menor do que CH₄ à 650 °C, o que pode ser atribuído à reação de deslocamento água-gás (Eq. 3) produzindo, além de H₂, CO₂.

6.2 Catalisadores monometálicos

6.2.1 Catalisador CuAl

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos referentes ao catalisador CuAl são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Quando comparado com os resultados do teste contendo apenas o suporte catalítico, fica evidente que a presença de cobre na fase ativa melhora significativamente a conversão de etanol mesmo em temperaturas mais baixas.



Figura 23 - Conversão de etanol sobre catalisador CuAl.

Acima de 500 °C verifica-se o aumento na conversão à medida que há o aumento da temperatura e a conversão máxima se encontra próximo a 67% a temperatura de 650 °C. Abaixo dessa temperatura a conversão é essencialmente próxima a 15%, com exceção da temperatura mais baixa, de 400 °C, onde a conversão é em torno de 23%. O catalisador à base de cobre a essa temperatura possui elevada seletividade a C₂H₄O, o que é observado na Figura 24.



Figura 24 - Seletividade a produto sobre catalisador CuAl.

À temperatura de 400 °C é suposto que a rota de desidrogenação do etanol (Eq. 1) é favorecida. Com o aumento da temperatura para 450 °C a seletividade a produção de H₂ é ainda maior, aproximadamente 83%.

Com temperaturas próximas a 500 °C é observado um aumento da tendência à formação de C₂H₄, sugerindo um favorecimento à rota de desidratação do etanol (Eq. 12), porém tal tendência é desfavorecida com o consequente aumento da temperatura, onde é possível sugerir que a rota de desidrogenação do etanol é mais influente.

Em temperaturas mais altas, em torno de 650 °C, é observado uma diminuição de C₂H₄O e aumento de CH₄, CO e CO₂, assim como observado para o teste usando apenas o suporte catalítico Al₂O₃, possivelmente a partir da decomposição do acetaldeído e consequente reação de deslocamento gás-água (Eq. 2 e 3).

6.2.2 Catalisador CoAl

Os resultados envolvendo o catalisador CoAl são apresentados nas Figuras 25 e 26. É observado que em temperaturas menores que 500 °C a conversão de etanol é próxima de 0%, se comparado com apenas o suporte catalítico, fica evidente que a impregnação do cobalto na fase ativa levou a uma menor atividade catalítica para a conversão de etanol.



Figura 25 - Conversão de etanol sobre catalisador CoAl.

Entretanto em temperaturas superiores a 550 °C a conversão de etanol é substancialmente elevada, com sua máxima próximo a 85% à temperatura de 650 °C.



Figura 26 - Seletividade a produto sobre catalisador CoAl.

A seletividade, como visto na Figura 26, mostra uma maior tendência a formação de H₂ e CO₂ em temperaturas mais baixas, em torno de 400 °C, provavelmente a partir da reforma de etanol (Eq. 4) e deslocamento água-gás (Eq. 3). Além destes é observada a tendência à formação de CH₄ e CO. Com o aumento da temperatura é notada uma diminuição da seletividade à produção de tais produtos.

O aumento da temperatura, leva consequentemente ao aumento da conversão de etanol, a seletividade a hidrogênio é reduzida e é observado uma tendência a formação de C₂H₄, sugerindo a rota de desidratação do etanol (Eq. 12).

Entre 500 e 600 °C a seletividade a produção de C₂H₂ e H₂ se mantém estabilizada, enquanto é notado um pequeno aumento à formação de éter e

também acetaldeído no produto líquido. Com o aumento da temperatura para 650 °C é observada uma redução da seletividade à formação de C₂H₂. É observado também que nessas condições há uma tendência à formação de CH₄ e CO junto à diminuição simultânea para formação de C₂H₄O, o que pode ser atribuído à decomposição do acetaldeído (Eq. 2).

6.2.3 Catalisador ZnAl

Os resultados envolvendo o catalisador ZnAl se encontram nas Figuras 27 e 28.



Figura 27 - Conversão de etanol sobre catalisador ZnAl.

Assim como visto nos outros testes catalíticos, a conversão de etanol a temperaturas menores, em torno de 400 e 450 °C, se encontra abaixo de 10%, como é mostrado na Figura 23. A partir de 500 °C é observado o aumento da conversão de etanol à medida que há o aumento da temperatura, chegando ao máximo da conversão próximo de 62% a 600 °C. Como visto na Figura 28 a seletividade a produção de H₂ se mostra maior à temperatura de 400 °C, em torno de 45%, e diminui com o aumento da temperatura. A formação de H₂ a temperaturas menores pode ser atribuída principalmente a reforma do etanol (Eq. 4), correlacionada com a presença de CO₂. Entretanto, também pode ser observada a provável rota de desidratação do etanol devido a alta fração de C₂H₄ (Eq. 1) bem como subprodutos da decomposição de C₂H₄O (Eq. 2) CH₄ e CO.



Figura 28 - Seletividade a produto sobre catalisador ZnAl.

A rota de desidratação do etanol é favorecida com o aumento da temperatura, visto que é observada a maior seletividade à produção de C_2H_4 (Eq. 12) e também (C_2H_5)₂O (Eq. 13), com ambos em maior fração a temperatura de 500 °C.

Com o aumento da temperatura, a partir de 450 °C, é observado o aumento também gradativo da seletividade a C₂H₄O. A 600 °C é observado que a seletividade a C₂H₄O diminui enquanto a seletividade a CH₄ e CO aumento, o que pode ser atribuído a decomposição do acetaldeído (Eq. 2). Os

resultados do teste a 650 °C não foram computados devido a ocorrência de entupimento do sistema reacional.

Abdullah e Croiset (2014) estudaram a gaseificação não catalítica de etanol com água supercrítica em reator tubular de Inconel 625 em temperaturas de trabalho entre 400 e 600 °C. Entretanto os autores relataram falhas nos experimentos em temperaturas superiores a 575 °C devido a entupimento do sistema, destacando reações de craqueamento e decomposições a altas temperaturas para a formação de material carbonáceo.

6.3 Catalisadores bimetálicos

6.3.1 Catalisador CoCuAl

Os resultados referentes ao catalisador bimetálico CoCuAl são apresentados nas Figuras 29 e 30. A conversão de etanol se mostra baixa com valores menores a 10% em quase todas as temperaturas e apenas a 600 °C nota-se um aumento significativo na conversão. Porém a 650 °C é quando se obtém a maior conversão de etanol, obtendo valores próximos a 90%.



Figura 29 - Conversão de etanol sobre catalisador CoCuAl.

A seletividade a H₂ é notavelmente maior a temperaturas menores, entre 400 e 500 °C. A Figura 30 sugere que a principal via de formação de H₂ se dá a partir da desidrogenação do etanol, formando também C₂H₄O (Eq. 1). Porém, a medida que há o aumento de temperatura, acima de 500 °C, a reação de desidratação do etanol tende a ser favorecida ao invés da desidrogenação, observado pela diminuição da seletividade a H₂ e aumento da seletividade a C₂H₄.

Um ponto a se observar é o fato de haver um alto teor de H₂ sem correspondência com outros produtos em temperaturas menores que 600 °C. Uma hipótese para tal resultado pode estar relacionada à perda de acetaldeído durante as análises dos produtos, devido ao fato de o mesmo possuir baixa temperatura de ebulição (20,2 °C).



Figura 30 - Seletividade a produtos sobre catalisador CoCuAl.

Quando submetido a temperatura acima de 600 °C, condições de maiores conversões de etanol, é notado que a seletividade a C₂H₄ é diminuída enquanto é observado aumento da seletividade a CH₄ e CO, o que pode provir da decomposição de C₂H₄O (Eq. 2), sugerido a partir do decréscimo da fração do acetaldeído. Nessa condição também é encontrado a formação de C₂H₆, provavelmente via hidrogenação do eteno (Eq. 14).

6.3.2 Catalisador CoZnAl

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos referentes ao catalisador CoZnAl se encontram nas Figuras 31 e 32, respectivamente. A conversão de etanol se mostra baixa para temperaturas menores que 450 °C, assim como a maioria dos resultados anteriores, com valores de conversão não ultrapassando a faixa de 10%. Assim como os outros resultados apresentados, a conversão de etanol aumenta com o

acréscimo da temperatura e, para o catalisador em questão, o resultado máximo é próximo a 95% na temperatura máxima de 650 °C.



Figura 31 - Conversão de etanol sobre catalisador CoZnAl.

A seletividade (Figura 32) mostra uma alta tendência a desidratação do etanol formando principalmente eteno e em pequenas frações a temperaturas medianas éter etílico (Eq. 12 e 13). A qualquer temperatura trabalhada a seletividade a C₂H₄ é maior do que a seletividade para todos os outros produtos e ainda tem sua produção acentuada com o aumento da temperatura.



Figura 32 - Seletividade a produtos sobre catalisador CoZnAl.

Embora seja baixa, nota-se a partir da observação da seletividade a H₂ e CO₂, que a reforma de etanol (Eq. 4) é uma das principais vias para formação de hidrogênio a temperaturas próximas a 400 °C. Com o aumento da temperatura há uma pequena presença de C₂H₄O, indicando que a formação de H₂ provém da desidrogenação do etanol em tais condições. A presença de CH₄ e CO sugere a influência também da decomposição de acetaldeído principalmente a temperaturas elevadas.

6.3.3 Catalisador CuZnAl

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos referentes ao catalisador CuZnAl se encontram nas Figuras 33 e 34, respectivamente. Assim como para o catalisador ZnAl, o teste catalítico apenas foi possível ser realizado até a temperatura de 600 °C devido a entupimento do sistema reacional à temperatura de 650 °C.

A conversão de etanol manteve-se abaixo de 10% a temperaturas menores que 500 °C. Acima de 500 °C a conversão aumenta com o aumento da temperatura chegando ao máximo de 47% de conversão de etanol à temperatura de 600 °C.



Figura 33 - Conversão de etanol sobre catalisador CuZnAl.

Os resultados de seletividade mostram tendência a desidrogenação do etanol, devido as maiores frações de H₂ e C₂H₄O, em temperaturas menores. Tal tendência é linearmente diminuída com o aumento da temperatura.



Figura 34 - Seletividade a produtos sobre catalisador CuZnAI.

Com o aumento da temperatura é observado claramente que a tendência a desidrogenação é diminuída enquanto a desidratação do etanol é beneficiada, como visto a partir da temperatura de 500 °C em que há o aumento da seletividade a C_2H_4 e (C_2H_5)₂O (Eq. 12 e 13). À temperatura de 600 °C é observado um aumento significativo de CH₄ e CO, indicando uma possível decomposição de acetaldeído (Eq. 1), bem como a uma pequena presença de C_2H_6 , sugerindo possivelmente o favorecimento da reação de hidrogenação de eteno (Eq. 16).

6.4 Discussão comparativa dos catalisadores 6.4.1 Conversão de etanol

A Figura 35 apresenta os resultados referentes a conversão de etanol de todos os testes catalíticos. O perfil da atividade para conversão do etanol se mostra similar para quase todos os testes de modo que, de maneira geral, observa-se uma crescente conversão com o aumento da temperatura. Além disso, é evidente o efeito da presença de metais da fase ativa (Cu, Co e Zn), uma vez que os catalisadores apresentam, em praticamente todas as condições, maior atividade na conversão de etanol do que aquela verificada para o suporte puro.



Figura 35 - Conversões de etanol referente a todos os testes catalíticos.

Para a temperatura de 400 °C nota-se que o catalisador CuAl possui melhor atividade com conversão de etanol acima de 20%, enquanto que os demais se encontram abaixo de 10% e com o catalisador CoAl sendo o de pior desempenho dentre os demais.

O catalisador CuAl possui melhor desempenho até a temperatura de reação de 550 °C. A partir dessa temperatura os catalisadores à base de cobalto possuem maior atividade. A maior atividade é observada para o catalisador bimetálico CoZnAl, com praticamente 95% de conversão à temperatura de 650 °C, enquanto que, para a mesma temperatura, o

catalisador CuAl possui pior desempenho dentre os demais catalisadores, com a conversão máxima em torno de 67%.

A partir da interpretação dos resultados nota-se que os catalisadores à base de cobalto CoZnAI, CoCuAI e CoAI apresentam, respectivamente, os melhores desempenhos à conversão de etanol em temperatura de 650 °C. Não há muitos trabalhos publicados referente a gaseificação de etanol por SCWG, tampouco utilizando catalisadores à base de cobalto, no entanto é possível avaliar os presentes resultados correlacionando-os com algumas informações de reforma à vapor de etanol.

Llorca *et al.* (2002) alcançaram altas conversões em temperaturas de trabalho acima de 400 °C utilizando catalisador à base de cobalto metálico, para os quais obtiveram maiores conversões de etanol frente a outros catalisadores. Todavia, mesmo com alta conversão de etanol, o catalisador apresentou forte tendência à rota de desidratação do etanol formando quase exclusivamente C₂H₄.

À mesma temperatura de 650 °C não é possível avaliar o desempenho para os catalisadores ZnAI e CuZnAI, devido os mesmos não terem sido computados. Porém à temperatura de 600 °C o desempenho dos catalisadores à base de zinco (ZnAI, CoZnAI e CuZnAI) se destacam com conversões superiores a 40%.

6.4.2 Seletividade e vazão molar

As Figuras 36 a 39 apresentam os resultados de vazões molares dos produtos para os testes usando apenas Al₂O₃ e para os testes com os catalisadores monometálicos CuAl, CoAl e ZnAl.

A partir dos resultados de vazões molares é possível analisar melhor o comportamento de cada catalisador utilizado. Os resultados das vazões molares corroboram para o melhor entendimento do perfil de conversão de etanol e seletividade a produtos para os diferentes catalisadores testados. Ao avaliar os testes de seletividade a produtos não é possível ter uma real noção em termos da quantidade de produto formada, e sim uma relação entre as diferentes frações dos produtos avaliados. Aqui é possível visualizar de forma mais clara que, com o aumento da conversão de etanol, diferentes produtos são formados em vazões molares distintas.



Figura 36 - Vazão molar de produtos sobre suporte catalítico Al₂O₃.

Para o suporte catalítico Al₂O₃ (Figura 36) é possível notar que além da tendência à formação de C₂H₄ há também, em menor grau, uma significativa tendência a produção de H₂.

De uma maneira geral, os resultados dos catalisadores monometálicos mostram que em temperaturas maiores, onde se encontram as maiores vazões molares, há uma clara tendência à produção de eteno, com exceção do catalisador CuAI (Figura 37) o qual apresenta uma tendência a formação de H₂, com vazões próximas a 6,5 mmol/min a temperatura de 650 °C.



Figura 37 - Vazão molar de produtos sobre catalisador CuAl.

É possível observar ainda, na Figura 37, a relação entre as vazões molares de H₂ e C₂H₄O em temperaturas menores que 650 °C. Tal comportamento do catalisador à base de cobre é um indicativo da forte tendência à rota de desidrogenação do etanol (Eq. 1) como a principal fonte de produção de H₂. À temperatura de 650 °C, entretanto, já é possível supor outras reações para o aumento da formação de H₂, como a decomposição do acetaldeído (Eq. 2), visto pelo aumento dos produtos CH₄ e CO, seguido da reação de deslocamento água-gás (Eq. 3), devido a maior presença de CO₂.

Já para o catalisador CoAI (Figura 38) é observado que, embora tenha uma vazão de H₂ de 4,5 mmol/min a 650 °C, a tendência a formação de C₂H₄ é muito superior, com vazão molar próximo a 10 mmol/min na mesma temperatura. A tendência de formação de H₂ é semelhante ao visto para o catalisador CuAI, onde provavelmente se dá devido à desidrogenação do etanol em temperaturas inferiores a 650 °C.



Figura 38 - Vazão molar de produtos sobre catalisador CoAl.

Para o catalisador ZnAl (Figura 39) o que se observa é algo próximo ao visto para CoAl, onde há uma grande tendência a desidratação do etanol, formando principalmente C₂H₄ (Eq. 12) nas temperaturas mais altas. Além de C₂H₄ é observado também pequenas vazões molares de (C₂H₅)₂O, também um possível produto da desidratação do etanol (Eq. 13).

Para este catalisador, a temperatura máxima é de 600 °C, onde há um comportamento semelhante ao visto para o catalisador CoAl na mesma condição. Nessa temperatura é observado uma vazão molar de C₂H₄ próxima a 3,5 mmol/min, enquanto que para H₂ a vazão molar gira em torno de 1 mmol/min.



Figura 39 - Vazão molar de produtos sobre catalisador ZnAl.

As Figuras 40 a 42 apresentam os resultados de vazões molares dos produtos para os testes usando os catalisadores bimetálicos CoCuAI, CoZnAI e CuZnAI, respectivamente.

Para os catalisadores bimetálicos também é possível constatar a grande tendência a formação de C₂H₄ com o aumento da temperatura, em especial ao catalisador CoZnAI (Figura 41), onde a vazão molar de C₂H₄ chega próximo ao valor de 17 mmol/min a 650 °C, enquanto que todo o restante de produtos analisados possui vazões molares abaixo de 2 mmol/min.

Para os catalisadores bimetálicos à base de cobre CoCuAl (Figura 40) e CuZnAl (Figura 42), é observado com maior clareza, a partir da relação entre as vazões de H₂ e C₂H₄O, a possível rota de desidrogenação do etanol (Eq. 1) como a principal via de formação de H₂. Tal tendência também foi observada para o catalisador monometálico CuAl, o que sugere uma relação direta entre o cobre presente na fase ativa e tal comportamento.



Figura 40 - Vazão molar de produtos sobre catalisador CoCuAl.



Figura 41 - Vazão molar de produtos sobre catalisador CoZnAI.



Figura 42 - Vazão molar de produtos sobre catalisador CuZnAI.

Como já mencionado no tópico anterior (6.4.1), os resultados de reforma à vapor de etanol alcançados por Llorca et al. (2002) demonstraram grande conversão de etanol mas alta seletividade a C₂H₄ usando catalisadores à base de cobalto suportados em Al₂O₃. No presente trabalho tal comportamento pode ser visualizado para os catalisadores à base de cobalto quando avaliados em temperaturas mais altas.

Os maiores valores de vazão molar de C₂H₄ são referentes aos catalisadores CoAI (Figura 38) e CoZnAI (Figura 41) a temperatura de 650 °C, ambos em torno de 10 e 16 mmol/min, respectivamente. O catalisador CoCuAI (Figura 40), mesmo tendo apresentado maior tendência a formação de C₂H₄ em temperaturas elevadas, quando avaliado a temperatura de 650 °C teve a vazão molar de C₂H₄ diminuída enquanto a vazão molar de C₂H₆ aumentou.

Um ponto especial a se ressaltar está relacionado a uma queda de rendimento dos testes catalíticos a temperaturas intermediarias, próximas a 500 °C. Ao avaliar os resultados de vazões molares tal efeito se torna mais

claro do que quando observado apenas a seletividade relativa aos produtos formados. Tal comportamento aparentemente independe da composição e características do catalisador, visto que é uma queda de atividade comum a quase todos os testes catalíticos.

6.4.3 Rendimento a H₂

Os valores de rendimento a H₂ referente a todos os testes catalíticos são apresentados na Figura 43.



Figura 43 - Rendimento de H₂ referente a todos os catalisadores.

De maneira geral, os catalisadores à base de cobre CuAl, CoCuAl e CoZnAl possuem melhor rendimento a H₂ quando submetidos a temperaturas de reação mais baixas. Essa região mostrada no gráfico, como já observado nos tópicos anteriores, coincide com as condições referentes a tendência a desidrogenação do etanol. Para os catalisadores CoAl, ZnAl, CoZnAl e

também para o suporte Al₂O₃, o rendimento de H₂ é baixíssimo a temperaturas menores que 550 °C.

Para os catalisadores bimetálicos à base de cobalto CoCuAl e CoZnAl em temperaturas maiores que 600 °C observa-se uma queda de rendimento de H₂. Como visto, tais catalisadores nessas condições apresentaram forte tendência à desidratação do etanol levando à maior produção de C₂H₄. Entretanto o catalisador monometálico à base de cobalto, CoAl, apresentou o segundo maior rendimento a H₂ dentre todos os materiais, o que leva a inferir que a associação do metal junto ao cobre ou zinco favorece a formação de outros produtos em detrimento da produção de H₂.

O catalisador CuAl possui o maior rendimento de H₂ a temperatura de 650 °C, o que já foi evidenciado nos resultados de seletividade e vazão molar de produtos.

Como já discutido anteriormente (seção 6.4.2), a região de temperatura intermediária, próximo a 500 °C, possui uma queda de atividade que é facilmente detectada por uma diminuição expressiva das vazões molares dos produtos. Ao avaliar o rendimento de H₂ tal resultado se torna ainda mais claro para todos os testes catalíticos.

7 CONCLUSÕES

7.1 Considerações finais

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir, de maneira direta e objetiva, que:

- Por não envolver uso de solventes orgânicos e por possuir poucas etapas de síntese, a metodologia de produção dos catalisadores em pellets para o presente trabalho se mostrou bastante eficaz, devido sua simplicidade e rapidez. Mesmo havendo divergência entre os valores nominais e reais da composição devido a presença de água não contabilizada na alumina, os erros foram reproduzidos em todas as sínteses permitindo assim a comparação de desempenho dos materiais.
- Levando em consideração a maior escala do reator em relação aos comumente relatados na literatura, os catalisadores sintetizados em pellets mostraram-se interessantes para serem empregados em reatores tubulares, de modo a assegurar que o material não comprometa o funcionamento do sistema reacional e seja de fácil recuperação ao final do processo.
- A partir dos resultados de caracterização por FRX e EDS comprova-se que, a impregnação da fase ativa ocorreu de forma eficaz preferencialmente nas camadas mais externas dos *pellets* do suporte Al₂O₃.
- Os resultados de MEV dos catalisadores revelaram que as alterações morfológicas decorrentes da impregnação no suporte catalítico foram mínimas, promovendo pequenas alterações na rugosidade das superfícies. Diferenças consideráveis são observadas quando são comparadas as superfícies externas e internas dos pellets, de modo que a superfície externa, de maneira geral, aparenta possuir maiores

aglomerados enquanto a superfície interna dos pellets se mostra mais granulada.

- Os resultados de DRX mostraram que tanto o suporte catalítico quanto os catalisadores se encontram no estado amorfo. Tal resultado ocorreu em virtude da temperatura e do tempo de calcinação serem insuficientes para promover qualquer mudança estrutural de fase, tanto para os óxidos metálicos da fase ativa como para o óxido de alumínio do suporte. As propriedades físicas de aglomeração das esferas de Al₂O₃, mantiveram-se preservadas, viabilizando o uso dos catalisadores no reator.
- Os resultados das análises texturais revelaram que o tratamento térmico, bem como a presença da fase ativa no catalisador, levou à diminuição de área superficial e volume de poros.
- Os catalisadores CoAl e CuAl apresentaram os maiores valores de área superficial e volume de poros e, paralelamente a isso, os melhores rendimentos de H₂ a temperaturas superiores a 600 °C nos testes catalíticos.
- Os catalisadores demonstraram conversões superior ao observado apenas para o suporte catalítico Al₂O₃, principalmente a temperaturas maiores que 550 °C. O catalisador CuAl apresentou maior vazão molar de H₂ do que os outros catalisadores à temperatura de 650 °C (6,68 mmol/min) enquanto que o catalisador CoAl apresentou maior vazão molar de H₂ à temperatura de 600 °C (4,34 mmol/min).
- Os catalisadores à base de cobre, CoCuAl e CuZnAl, levaram às maiores seletividades a H₂, principalmente em temperaturas inferiores à 550 °C.
- O catalisador CoZnAl apresentou grande tendência a formação de C₂H₄ com seletividade superior a 55% a qualquer temperatura de reação, chegando a 85,22% de seletividade e vazão molar de 16,61 mmol/min a temperatura de 650 °C.

- A partir da comparação de todos os resultados, temperaturas inferiores a 500 °C favoreceram à rota de desidrogenação do etanol, formando principalmente H₂ e C₂H₄O. Temperaturas acima de 550 °C favoreceram à desidratação do etanol formando principalmente C₂H₄. As principais vias de formação de H₂ observadas, além da desidratação, foram deslocamento água-gás e, em menor importância, a decomposição do etanol.
- Considerando as dificuldades encontradas na implementação e avaliação de catalisadores heterogêneos no processo de gaseificação do etanol em água supercrítica, os resultados atenderam às expectativas do trabalho contribuindo para o desenvolvimento de rotas renováveis de produção de H₂.

7.2 Perspectivas Futuras

A partir dos resultados obtidos, é possível estabelecer pontos importantes acerca de perspectivas de trabalhos futuros, bem como possíveis rotas de estudo, para que o processo de gaseificação de biomassa em água supercrítica para obtenção de outros produtos de alto valor agregado seja aperfeiçoado. Para isso o incentivo ao desenvolvimento de novas pesquisas é crucial para viabilizar a implementação dessa tecnologia em larga escala.

Dentre as várias possibilidades de novas de pesquisas nessa área convém destacar:

- Realizar testes de gaseificação em condições diferentes de concentração de etanol na alimentação bem como diferentes vazões visando encontrar os melhores parâmetros de melhor eficiência gaseificação, rendimento aos produtos e estudo possíveis rotas de formação de produtos de alto valor agregado;
- Realizar testes de gaseificação catalítica com outras biomassas para fins comparativos com o processo com etanol na alimentação;
- Realizar testes de gaseificação de efluentes propondo rotas alternativas para tratamentos de águas residuais;
- Prospecção de novos catalisadores heterogêneos estruturados de modo a avaliar a influência dos teores de fase ativa na atividade catalítica para gaseificação de etanol em água supercrítica visando maior produção de hidrogênio;
- Síntese de catalisadores à base de cobre, devido aos resultados apresentados nesse trabalho, com outros metais compondo a fase ativa, visando melhores resultados de conversão e seletividade aos produtos de interesse;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, T. A. T.; CROISET, E. Evaluation of an inconel-625 reactor and its wall effects on ethanol reforming in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 6, p. 2121–2129, 2014.

AL-MAYMAN, S. I.; AL-JOHANI, M. S.; MOHAMED, M. M.; et al. TiO2-ZnO photocatalysts synthesized by sol-gel auto-ignition technique for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 5016–5025, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.149>.

ARITA, T.; NAKAHARA, K.; NAGAMI, K.; KAJIMOTO, O. Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 5, p. 1083–1086, 2003.

AUSTRALIA, B. A. OF. How is Ethanol Made? Disponível em: http://biofuelsassociation.com.au/biofuels/ethanol/how-is-ethanol-made/. Acesso em: 26/5/2017.

AZADI, P.; AFIF, E.; FOROUGHI, H.; et al. Catalytic reforming of activated sludge model compounds in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, n. May, p. 265–273, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.022>.

BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.137>.

BARATI, M.; BABATABAR, M.; TAVASOLI, A.; DALAI, A. K.; DAS, U. Hydrogen production via supercritical water gasification of bagasse using unpromoted and zinc promoted Ru/γ-Al2O3 nanocatalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 123, p. 140–148, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.005>. .

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Burlington, MA: Academic Press, 2010.

BEHNIA, I.; YUAN, Z.; CHARPENTIER, P.; XU, C. (CHARLES). Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: Effects of metal catalysts and supports. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 27–34, 2016. Elsevier B.V. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015302320>.

BENNEKOM, J. G. VAN; VENDERBOSCH, R. H.; ASSINK, D.; HEERES, H. J. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 99–113, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.005>.

BHASKAR, T.; BALAGURUMURTHY, B.; SINGH, R.; PODDAR, M. K. Thermochemical Route for Biohydrogen Production. In: A. Pandey; J. S. Chang; P. Hallenbeck; C. Larroche (Orgs.); **Biohydrogen**. p.285–316, 2013. Amsterdam: Elsevier Science & Technology.

BOUDJEMAA, A.; POPESCU, I.; JUZSAKOVA, T.; et al. M-substituted (M = Co, Ni and Cu) zinc ferrite photo-catalysts for hydrogen production by water photo-reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 26, p. 11108–11118, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.088>.

BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1171–1176, 2009.

BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from glucose using Ru/Al2O3 catalyst in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 11, p. 3574–3579, 2007a.

BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from ethanol by reforming in supercritical water using Ru/Al2O3 catalyst. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3541–3547, 2007b.

CHEN, G.; ANDRIES, J.; SPLIETHOFF, H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 14, p. 2289–2296, 2003.

CONANT, T.; KARIM, A. M.; LEBARBIER, V.; et al. Stability of bimetallic Pd-Zn catalysts for the steam reforming of methanol. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 64–70, 2008.

DEMIRBAŞ, A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 7, p. 897–909, 2002.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148117303427>.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatography Analyses. **Journal** of Gas Chromatography, p. 68–71, 1967. New Jersey.

EWAN, B. C. R.; ALLEN, R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 8, p. 809–819, 2005.

FSEC - THE FLORIDA SOLAR ENERGY CENTER. Hydrogen Basics - Production. Disponível em:

http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm. Acesso em: 23/5/2017.

GADHE, J. B.; GUPTA, R. B. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water. **Industrial & Engineering Che mistry Research**, v. 2005, n. 2, p. 4577–4585, 2005. Disponível em: .

GARCÍA-JARANA, M. B.; SÁNCHEZ-ONETO, J.; PORTELA, J. R.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. J. Supercritical Water Gasification of Organic Wastes for Energy Generation. In: V. Anikeev; M. Fan (Orgs.); **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**. p.191– 200, 2014. Elsevier.

GHOSE, J.; KANUNGO, A. Studies on the thermal decomposition of Cu(NO3)2.3H2O. **Journal of Thermal Analysis**, v. 20, p. 459–460, 1981.

GONG, M.; NANDA, S.; ROMERO, M. J.; ZHU, W.; KOZINSKI, J. A. Subcritical and supercritical water gasification of humic acid as a model compound of humic substances in sewage sludge. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 130–138, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.018>.

GÜNGÖREN MADENOĞLU, T.; BOUKIS, N.; SAĞLAM, M.; YÜKSEL, M. Supercritical water gasification of real biomass feedstocks in continuous flow system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14408– 14415, 2011.

GUO, Y.; WANG, S. Z.; XU, D. H.; et al. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 334–343, 2010.

HAINES, P. J. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems. 1^a ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

HENDRY, D.; MILLER, A.; JACOBY, W. Turbulent operation of a continuous reactor for gasification of alcohols in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 6, p. 2578–2585, 2012.

HUANG, J.; LIAN, X.; WANG, L.; et al. Hydrogen production from glucose by supercritical water gasification with Ni/Zr(Ce,Y)O2-δ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–13, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319916318791>.

IDRISS, H.; SCOTT, M.; SUBRAMANI, V. Introduction to hydrogen and its properties. In: V. Subramani; A. Basile; T. N. Veziroğlu (Orgs.); **Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Production and Purification**. p.3–19, 2015. Woodhead Publishing. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00001-7.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics 2016. Disponível em: http://www.oecd-ilibrary.org/energy/key-world-energy- statistics-2009_9789264039537-en>. Acesso em: 22/5/2017.

JIN, H.; LU, Y.; GUO, L.; ZHANG, X.; PEI, A. Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass with homogeneous and heterogeneous catalyst. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2014, p. 9, 2014.

JIN, H.; ZHAO, X.; SU, X.; et al. Supercritical water synthesis of bimetallic catalyst and its application in hydrogen production by furfural gasification in supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 4943–4950, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.096>.

JOLLY, W. L. Hydrogen. Disponível em: https://www.britannica.com/science/hydrogen. Acesso em: 20/6/2018.

KANG, K.; AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K.; WANG, H. Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: Catalyst activity and process optimization study. **Energy Conversion and Management**, v. 117, p. 528–537, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.008>.

KRITZER, P.; BOUKIS, N.; DINJUS, E. Review of the corrosion of nickelbased alloys and stainless steels in strongly oxidizing pressurized hightemperature solutions at subcritical and supercritical temperatures. **Corrosion**, v. 56, n. 11, p. 1093–1104, 2000.

LEE, I. G.; IHM, S. K. Catalytic gasification of glucose over Ni/activated charcoal in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 3, p. 1435–1442, 2009.

LI, D.; LI, X.; GONG, J. Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 19, p. 11529–11653, 2016.

LI, S.; LU, Y.; GUO, L.; ZHANG, X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/γAl2O3 catalysts (M = Cu, Co and Sn). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14391–14400, 2011.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; FIERRO, J. L. G.; DE LA PISCINA, P. R. Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 2, p. 470–480, 2004.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P. R. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 306–317, 2002. Disponível em:

http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951702936432>.

LOUW, J.; SCHWARZ, C. E.; BURGER, A. J. Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: Experimental vs thermodynamic equilibrium results.

Bioresource Technology, v. 201, p. 111–120, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.043>.

LU, Y.; LI, S.; GUO, L.; ZHANG, X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/γAl2O3 and Ni/CeO2-γAl 2O3 catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7161–7168, 2010.

LU, Y.; SAVAGE, P. E. Supercritical water gasification of lipid-extracted hydrochar to recover energy and nutrients. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 99, p. 88–94, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.019>.

MAŁECKA, B.; ŁACZ, A.; DROZDZ, E.; MAŁECKI, A. Thermal decomposition of d -metal nitrates supported on alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1053–1061, 2015.

MASTULI, M. S.; KAMARULZAMAN, N.; KASIM, M. F.; et al. Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–14, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.174>.

MATSUMURA, Y.; ISHIBE, H. Durable copper-zinc catalysts modified with indium oxide in high temperature steam reforming of methanol for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 209, p. 72–80, 2012.

MOHAN, S. V.; PANDEY, A. Chapter 1 - Biohydrogen Production: An Introduction. In: S. V. Mohan; A. Pandey (Orgs.); **Biohydrogen**. p.1–24, 2013. Amsterdam: Elsevier. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444595553000015>.

MOUNT ROYAL UNIVERSITY. 7.9: Fuels as Sources of Energy. Disponível em:

<https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Mount_Royal_University/Chem_1202/ Unit_5%3A_Fundamentals_of_Thermochemistry/7.9%3A_Fuels_as_Sources _of_Energy>. Acesso em: 26/5/2017.

NAKAJIMA, H.; LEE, D.; LEE, M. T.; GRIGOROPOULOS, C. P. Hydrogen production with CuO/ZnO nanowire catalyst for a nanocatalytic solar thermal steam-methanol reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16927–16931, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.039>.

NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 378–387, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.023>. .

NANDA, S.; ISEN, J.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. **Energy Conversion**

and Management, v. 110, p. 296–306, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.060>.

NANDA, S.; REDDY, S. N.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 9, p. 4907–4921, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.060>.

NICOLETTI, G.; ARCURI, N.; NICOLETTI, G.; BRUNO, R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 205–213, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.057>.

OSADA, M.; SATO, O.; ARAI, K.; SHIRAI, M. Stability of supported ruthenium catalysts for lignin gasification in supercritical water. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2337–2343, 2006.

PAIROJPIRIYAKUL, T.; CROISET, E.; KIATKITTIPONG, W.; et al. Hydrogen production from catalytic supercritical water reforming of glycerol with cobalt-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4368–4379, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: .

PARK, K. C.; TOMIYASU, H. Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO2 in supercritical water. **Chemical communications (Cambridge, England)**, , n. 6, p. 694–695, 2003.

RAMACHANDRAN, R.; MENON, R. K. An overview of industrial uses of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 7, p. 593–598, 1998. Disponível em:

http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319997001122>

REDDY, S. N.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 6912–6926, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>.

RESENDE, F. L. P.; SAVAGE, P. E. Effect of metals on supercritical water gasification of cellulose and lignin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 6, p. 2694–2700, 2010.

ROTHENBERG, G. **Catalysis: Concepts and Green Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.

SÁ, L. R.; DE, V.; CAMMAROTA; et al. Produção de Hidrogênio Via Fermentação Anaeróbia - Aspectos Gerais e Possibilidade de Utilização de Resíduos Agroindustriais Brasileiros. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 857–867, 2014.

SAFARI, F.; SALIMI, M.; TAVASOLI, A.; ATAEI, A. Non-catalytic conversion of wheat straw, walnut shell and almond shell into hydrogen rich gas in supercritical water media. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 8, p. 1097–1103, 2015. Elsevier B.V. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.03.002>...

SAMDANI, S. G.; LAXMINARASIMHAIAH, J.; ALI, A. Preparation and Phase Changes of Amorphous Alumina. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 31, n. 2, p. 57–60, 1972. Taylor & Francis. Disponível em: https://doi.org/10.1080/0371750X.1972.10840800>.

SAMPAIO, M. J.; OLIVEIRA, J. W. L.; SOMBRIO, C. I. L.; et al. Photocatalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for hydrogen production from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 198–205, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.013>. .

SEIF, S.; FATEMI, S.; TAVAKOLI, O.; BAHMANYAR, H. Hydrogen production through hydrothermal gasification of industrial wastewaters using transition metal oxide catalysts. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 114, p. 32–45, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.028>. .

SHEJALE, A. D.; YADAV, G. D. Cu promoted Ni-Co/hydrotalcite catalyst for improved hydrogen production in comparison with several modified Ni-based catalysts via steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11321–11332, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917309710>.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Intrumental**. 6^a ed. bookman, 2009.

SUSANTI, R. F.; KIM, J.; YOO, K. PUNG. Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation. In: V. Anikeev; M. Fan (Orgs.); **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**. p.111–137, 2014. Amsterdam: Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-62696-7.00006-X.

SUSANTI, R. F.; NUGROHO, A.; LEE, J.; KIM, Y.; KIM, J. Noncatalytic gasification of isooctane in supercritical water: A Strategy for high-yield hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 6, p. 3895–3906, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.095>.

TAVASOLI, A.; BARATI, M.; KARIMI, A. Sugarcane bagasse supercritical water gasification in presence of potassium promoted copper nano-catalysts supported on γ-Al2O3. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 174–180, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.026>.

THERDTHIANWONG, S.; SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, A.; CROISET, E. Hydrogen production from bioethanol reforming in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 57, n. 1, p. 58–65, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.005>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; et al. Physisorption of gases,

with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY'S. Hydrogen Production. Disponível em: https://energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f23/fcto_myrdd_production.pdf>.

VENKATA MOHAN, S.; VIJAYA BHASKAR, Y.; SARMA, P. N. Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2652–2664, 2007.

VOLL, F. A. P.; ROSSI, C. C. R. S.; SILVA, C.; et al. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 24, p. 9737–9744, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.017>. .

VU, T. T.; DEL RÍO, L.; VALDÉS-SOLÍS, T.; MARBÁN, G. Fabrication of wire mesh-supported ZnO photocatalysts protected against photocorrosion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 189–198, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.023>.

WELLS, S. A.; SARTBAEVA, A.; KUZNETSOV, V. L.; EDWARDS, P. P. Hydrogen Economy. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 2011. Disponível em:

http://doi.wiley.com/10.1002/9781119951438.eibc0452>.

ZHANG, J.; GU, J.; HAN, Y.; et al. Supercritical water oxidation vs supercritical water gasification: Which process is better for explosive wastewater treatment? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 4, p. 1251–1260, 2015.

ZHANG, L.; CHAMPAGNE, P.; XU, C. Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 16, p. 9591–9601, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.077>.

APÊNDICE A



Figura A. 1 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de zinco.



Figura A. 2 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de cobalto e cobre



Figura A. 3 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de cobalto e zinco.



Figura A. 4 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico de cobre e zinco.



Figura A. 5 - Perfil de TG/ATD do Co(NO₃)₂·6H₂O.



Figura A. 6 - Perfil de TG/ATD do Cu(NO₃)₂·3H₂O.



Figura A. 7 - Perfil de TG/ATD do Zn(NO₃)₂·6H₂O.

APÊNDICE B



Figura B. 1 - Espectros de EDS referente ao suporte catalítico Al₂O₃ (A) superfície externa; (B) superfície interna.



Figura B. 2 - Espectros de EDS referente ao suporte catalítico Al₂O₃ calcinado (A) superfície externa; (B) superfície interna.



Figura B. 3 - Espectros de EDS referente ao catalisador CuAl (A) superfície externa; (B) superfície interna.



Figura B. 4 - Espectros de EDS referente ao catalisador ZnAI (A) superfície externa; (B) superfície interna.



Figura B. 5 - Espectros de EDS referente ao catalisador CoCuAl (A) superfície externa; (B) superfície interna.



Figura B. 6 - Espectros de EDS referente ao catalisador CoZnAl (A) superfície externa; (B) superfície interna.



Figura B. 7 - Espectros de EDS referente ao catalisador CuZnAl (A) superfície externa; (B) superfície interna.

APÊNDICE C



Figura C. 1 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CuAl.



Figura C. 2 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CoAl.



Figura C. 3 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador ZnAl.



Figura C. 4 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CoCuAI.



Figura C. 5 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CoZnAI.



Figura C. 6 - Isotermas de Adsorção/Dessorção do catalisador CuZnAI.

APÊNDICE D

Dados referentes aos difratogramas de Al₂O₃: ângulo de difração (2 θ), distancia interplanar (d) e intensidade relativa dos picos principais (I/I_o).

20	d(Å)	l/lo	Identificação
35,14	2,55	100,00	
43,34	2,09	95,44	
57,48	1,60	92,48	
25,57	3,48	50,58	Romboédrico
68,18	1,37	43,70	α -Al ₂ O ₃
52,54	1,74	41,58	JCPDS 11-0661
37,77	2,38	39,25	
66,49	1,41	35,12	
76,87	1,24	22,40	
34,79	2,58	18,91	
31,83	2,81	17,32	
67,35	1,39	17,21	Monoclínico
36,69	2,45	13,67	θ -Al ₂ O ₃
64,89	1,44	13,51	JCPDS 35-0121
32,77	2,73	13,35	
38,78	2,32	11,49	

Tabela D. 1 - Dados de DRX do suporte Al₂O₃ calcinado a 1000 °C.