



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA – UNEB
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – DCET1
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

Robson Santana Lima

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE
NÍQUEL SUPORTADOS EM ÓXIDOS MISTOS DE LANTÂNIO E
MAGNÉSIO APLICADOS NA REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Orientadora: Prof^a.Dr^a. Marluce Oliveira da Guarda Souza

Co-orientador: Prof. Dr^o. Fabiano Vargas Pereira

SALVADOR-BA

2008

Robson Santana Lima

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES E
CATALISADORES DE NÍQUEL A BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE
LANTÂNIO E MAGNÉSIO APLICADOS NA REFORMA A VAPOR DO
ETANOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado
Da Bahia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Química

SALVADOR-BA

2008

*Dedico a Deus, minha mãe Maria Helena, meus
irmãos Reginaldo e Elisinaldo, minha esposa
Elisângela e ao meu filho Raphael.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

A Professora Dra. Marluce Oliveira Souza, não só pelo papel de orientadora, mas por toda compreensão, apoio e exemplo de profissional e pessoa honesta e verdadeira que é constantemente.

Ao Professor Dr. Fabiano Vargas pelo apoio como co-orientador.

Agradecimentos a dedicação e competência de Diogo Assis Secretário do PGQA.

Aos demais professores de química da UNEB por construírem dentro da Universidade pública o ensino de alta qualidade e as diversas palavras de incentivo ao longo da vida acadêmica: Bárbara, Marli, Álvaro, Cesário, Marta, Marcos Malta, Arnaud, Abraão, Mauro, Vera, Madson, Carmem e Tatiana.

Ao Professor Dr. Artur Mascarenhas e a professora Dra. Eloisa Martins Carvalho por todas as análises realizadas no Labcat e aos colegas que sempre me receberam de braços abertos: Edcarlos, Fabio Esmeralso, Fredson, Olivalter, Paulo e Alisson.

A Professora Dra. Maria do Carmo Rangel pelas análises realizadas no GECAT e aos colegas que sempre estiveram dispostos a ajudar: Antonia, Jadson, Rodrigo, Karla, Márcinha, Lindalva, Mauricio, Sirlene, Manuela, Juliana, Joselito e Marcio.

A Professora Dra. Zenis Novais pelas análises de infravermelho.

Ao colega Luciano Menezes pelas análises de microscopia no laboratório do CEPED.

A Professora Dra. Elisabete Assaf e a Dra. Alexandra Fonseca do IQSC/USP pela realização dos testes catalíticos.

Agradecimentos especiais aos amigos da graduação Joelma, Mariana e Silvia que sempre incentivaram e torceram pelo meu sucesso.

Aos velhos amigos, tão velhos quanto o sonho de ser estudante de química, Francisco Julião, Adriana e Selminha.

Aos colegas da UNEB sempre positivos: Liliam, Maria Luiza, Hilma, Yuri, Jania, Diniz, Viviana, Adriana, Eduardo, Vitória e Tiago. Desculpas aqueles que respondi sem olhar nos olhos enquanto estava de cabeça baixa escrevendo a dissertação.

"O que nos falta é a capacidade de traduzir em proposta aquilo que ilumina a nossa inteligência e mobiliza nossos corações: a construção de um novo mundo." (Betinho)

Resumo

Este trabalho visou investigar os suportes e os catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio, óxido de magnésio e óxidos mistos de lantânio e magnésio nas proporções 1:1, 2:1 e 1:2. Os sólidos foram preparados por coprecipitação partindo das soluções de nitratos metálicos, hidróxido de potássio e carbonato de potássio.. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), medida de área superficial específica pelo método B.E.T., espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise de teor de carbono, microscopia eletrônica de varredura com análise química (MEV), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), medida calorimétrica diferencial (DSC), redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR). Os catalisadores obtidos apresentaram aproximadamente 15% em massa de níquel e razão La/Mg próxima à de partida. Os catalisadores baseados em óxidos mistos apresentaram composição de fases, observados por DRX, semelhante ao sistema níquel – óxido de lantânio, porém com inibição da fase correspondente à perovskita. Os processos de redução são distintos evidenciando diferentes interações metal/suporte. Os catalisadores foram avaliados em um teste microcatalítico de reforma vapor do etanol, durante 6 horas, na temperatura de 600°C, acoplado a um cromatógrafo. A conversão foi superior a 99%, a seletividade a hidrogênio foi superior a 60% e a razão H₂/CO superior a 5,4, em todos os casos sendo o catalisador de níquel suportado em óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1 o sólido que apresentou melhores resultados.

Palavras-chave: Óxido de lantânio, óxido de magnésio, reforma a vapor do etanol.

Abstract

This study aimed to investigate the media and of nickel catalysts supported on lanthanum oxide, magnesium oxide and mixed oxides of lanthanum and magnesium 1:1, 2:1 and 1:2. The solids were prepared by co-precipitation of solutions of nitrate, potassium hydroxide and potassium carbonate. The catalysts were obtained approximately 15% nickel by weight. The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), measure of specific surface area by BET method, infrared spectroscopy to transform Fourier (FTIR), review of the carbon content, scanning electron microscopy with chemical analysis (SEM), thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), reducing temperature-programmed with hydrogen (TPR) for the catalysts. Went studied the effect of magnesium oxide in the matrix of lanthanum oxide and changes in systems and the influence of the nickel oxides. The catalysts were applied in a test microcatalítico of steam reforming of ethanol for 6 hours at a temperature of 600 ° C attached to a gas chromatograph which showed catalytic activity, stability and selectivity to hydrogen. The selectivity to hydrogen produced in catalytic tests was over 60% and H₂/CO ratio greater than 5,4, and the catalyst of nickel supported on mixed oxide of lanthanum and magnesium in the solid 1:1 ratio that showed better results.

Keywords: oxide lanthanum, oxide magnesium, steam reforming of ethanol.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Emprego do níquel como catalisador.....	3
2.2 Suportes.....	6
2.3 Óxido de magnésio.....	7
2.4 Óxido de lantânio.....	9
2.5 Emprego do óxido de lantânio em catalise.....	10
2.6 Reforma vapor do etanol.....	13
2.7 Reforma a vapor do metano.....	17
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Procedência dos reagentes e materiais.....	21
3.2 Preparação dos materiais.....	21
3.3 Caracterização dos materiais.....	24
3.3.1 Análise termogravimétrica.....	24
3.3.2 Análise calorimétrica exploratória diferencial.....	24
3.3.3 Análise térmica diferencial.....	25
3.3.4 Difração de raios X.....	25
3.3.5 Determinação da área superficial específica.....	26
3.3.6 Redução com hidrogênio a temperatura programada.....	26
3.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourie.....	27
3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	27

3.3.9 Determinação do teor de carbono.....	27
4.0 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL.....	28
5.0 RESULTADOS.....	29
5.1 Análise química elementar semi-quantitativa.....	29
5.2 Análise térmica.....	31
5.3 Difração de raios X.....	40
5.4 Difração de raios X dos catalisadores reduzidos e usados na reação de reforma do etanol.....	54
5.5 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier.....	61
5.6 Análise do teor de carbono.....	67
5.7 Redução a temperatura programada.....	68
5.8 Análise de área superficial específica por medida B.E.T.....	69
5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos catalisadores reduzidos a 800°C	70
6.0 TESTE CATALÍTICO.....	73
7.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	80
8.0 CONCLUSÕES.....	82
9.0 PERSPECTIVAS.....	83
10.0 REFERÊNCIAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Aplicação do princípio de Sabatier para reação de decomposição do ácido fórmico usando alguns metais de transição como catalisador.....	5
Figura 2.2. Catalisador de platina suportado em sílica gel.....	7
Figura 2.3. Estrutura cristalina do óxido de magnésio.....	8
Figura 2.4. Estrutura do óxido de lantânio.....	9
Figura 2.5. Modelo proposto por Fatsikostas e colaboradores para explicar a estabilidade do catalisador Ni/La ₂ O ₃	11
Figura 2.6. Estrutura de perovskita.....	12
Figura 2.7. Processo de geração de energia a partir da biomassa.....	15
Figura 2.8. Processo industrial de reforma a vapor do metano.....	19
Figura 3.1. Curva de calcinação dos precursores.....	22
Figura 4.1. Esquema ilustrativo do teste microcatalítico.....	28
Figura 5.1. Curvas de DSC dos precursores dos óxidos.....	31
Figura 5.2. Curvas de DSC dos precursores dos catalisadores.....	34
Figura 5.3. Curvas de DTA dos precursores dos óxidos.....	35
Figura 5.4. Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores.....	35
Figura 5.5. Curvas de análise termogravimétrica dos precursores dos óxidos.....	37
Figura 5.6. Curvas de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores.....	37
Figura 5.7. Curvas de DTG dos precursores dos óxidos.....	39
Figura 5.8. Curvas de DTG dos precursores dos catalisadores.....	39
Figura 5.9. Difração de raios X das amostras baseadas em óxido de magnésio.....	40
Figura 5.10. Difração de raios X das amostras baseadas em óxido de lantânio...	43
Figura 5.11. Difrátogramas de raios X dos materiais a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1.....	47

Figura 5.12. Difrátogramas de raios X dos materiais a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1.....	51
Figura 5.13. Difrátogramas de raios X dos materiais a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2.....	54
Figura 5.14. Difrátogramas da amostra “NLO” reduzido a diversas temperaturas.....	58
Figura 5.15 Difrátograma da amostra “NLO” reduzido a 800°C.....	59
Figura 4.16 Difrátograma da amostra “NLMO” reduzido a 800°C.....	59
Figura 5.17 Difrátograma da amostra “N2LMO” reduzido a 800°C.....	59
Figura 5.18 Difrátograma da amostra “NL2MO” reduzido a 800°C.....	59
Figura 5.19 Difrátograma da amostra “NMO” reduzido a 800°C.....	60
Figura 5.20 Difrátogramas dos catalisadores após teste catalítico.....	60
Figura 5.21 Principais espécies de carbonatos formados na superfície do óxido.....	62
Figura 5.22 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido de lantânio.....	62
Figura 5.23 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1.....	63
Figura 5.24 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 2:1.....	64
Figura 5.25 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2.....	65
Figura 5.26 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de magnésio.....	66
Figura 5.27 Curvas de redução termoprogramada.....	68
Figura 5.28 Microscopia da amostra “NL” reduzida a 800°C.....	71
Figura 5.29 Microscopia da amostra “NLM” reduzida a 800°C.....	71
Figura 5.30 Microscopia da amostra “N2LM” reduzida a 800°C.....	71
Figura 5.31 Microscopia da amostra “NL2M” reduzida a 800°C.....	71
Figura 5.32 Microscopia da amostra “NM” reduzida a 800°C.....	72

Figura 6.1	Determinação da temperatura mais adequada para realização do teste catalítico em condições pré fixadas.....	73
Figura 6.2	Distribuição de produtos e razão H_2/CO em função da temperatura.....	74
Figura 6.3	Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NL.....	75
Figura 6.4	Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NLM.....	75
Figura 6.5	Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra N2LM.....	76
Figura 6.6	Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NL2M.....	76
Figura 6.7	Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NM.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Reações a partir do gás de síntese (CO e H ₂)	17
Tabela 3.1	Concentração das soluções reagentes.....	22
Tabela 3.2	Código das amostras.....	23
Tabela 5.1	Análise química dos precursores.....	29
Tabela 5.2	Análise química dos catalisadores.....	30
Tabela 5.3	Variação de energia envolvida em cada evento.....	33
Tabela 5.4	Variação de energia envolvida em cada evento de decomposição dos precursores dos catalisadores.....	34
Tabela 5.5	Distâncias interplanares calculadas do precursor do óxido de magnésio	41
Tabela 5.6	Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.....	41
Tabela 5.7	Distâncias interplanares calculadas do óxido de magnésio.....	42
Tabela 5.8	Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.	43
Tabela 5.9	Distâncias interplanares calculadas do precursor do óxido de lantânio	43
Tabela 5.10	Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel sobre o óxido de lantânio.....	44
Tabela 5.11	Distâncias interplanares calculadas do óxido de lantânio.....	45
Tabela 5.12	Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio.....	46
Tabela 5.13	Distâncias interplanares calculadas do precursor a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1.....	47
Tabela 5.14	Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1.	48
Tabela 5.15	Distâncias interplanares calculadas do óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1.....	49
Tabela 5.16	Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre o óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1.....	50

Tabela 5.17 Distâncias interplanares calculadas do precursor a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1.....	51
Tabela 5.18 Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1.....	52
Tabela 5.19 Distâncias interplanares calculadas do óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1.....	52
Tabela 5.20 Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre o óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1.....	53
Tabela 5.21 Distâncias interplanares calculadas do precursor a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2.....	54
Tabela 5.22 Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2.....	55
Tabela 5.23 Distâncias interplanares calculadas do óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2.....	55
Tabela 5.24 Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre o óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2.....	56
Tabela 5.25 Formas de ligação do carbonato nas superfícies dos óxidos de lantânio e magnésio e respectivas regiões do espectro.....	61
Tabela 5.26 Teor de carbono nas amostras.....	67
Tabela 5.27 Área superficial específica das amostras calcinadas.....	69
Tabela 6.1 Valores médios das diversos produtos.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de raios X.

DSC – Calorimetria exploratória diferencial.

DTA – Análise térmica diferencial.

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier.

MEV – Microscopia Eletrônica de varredura.

TG – Análise termogravimétrica.

TPR – Redução à temperatura programada.

1.0 INTRODUÇÃO

Mesmo com a recente descoberta de grandes reservas de petróleo na bacia de Santos, anunciadas em novembro de 2007 pela Petrobras, a ameaça de esgotamento das fontes de combustíveis fósseis no mundo fomenta a busca por alternativas que possam substituir os derivados de petróleo por combustíveis oriundos de fontes de energia renováveis e que apresentem rotas de produção mais limpas e menos agressivas ao meio ambiente.

O hidrogênio tem sido apontado, como o combustível do futuro, sua queima é limpa, gerando como produto apenas vapor d'água. A utilização desse gás como fonte de energia aponta para algumas vantagens: (I) o hidrogênio é uma forma sustentável de energia e pode ser produzido de várias fontes primárias, o que reduz as chances da criação de um cartel do hidrogênio similar àquele organizado pela "Organização dos Países Exportadores de Petróleo"; (II) devido à sua baixa densidade, o hidrogênio tem a melhor razão energia/peso dentre os demais combustíveis; (III) pode ser transportado por longas distâncias em canalizações de gás; (IV) pode ser utilizado em células a combustível para gerar eletricidade, o que permite a descentralização da geração de energia (Tseng, 2005).

Uma das principais rotas de produção de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural, que apresenta como componente principal o metano. O processo comercial de reforma a vapor foi aplicado inicialmente na Alemanha pela empresa Basf no ano de 1926 e pela Standard Oil Co (atualmente EXXON – Móbil) nos Estados Unidos em 1930 (Rostrup-Nielson, 1983). A reação de reforma é catalisada e o principal catalisador utilizado nesse processo é baseado em níquel suportado em alumina (Rostrup-Nielson, 1983).

Outra rota de produção do hidrogênio é a reforma vapor do etanol. Nesse processo, ocorre a reação de etanol com vapor d'água obtendo-se hidrogênio. A geração de hidrogênio a partir do etanol é um processo de grande interesse para o Brasil que ocupa o topo da lista dos produtores de etanol, seguido dos Estados Unidos (Godoy, 2006).

Nos processos de produção de hidrogênio, seja reforma a vapor do gás natural ou do etanol, são empregados diversos metais como catalisadores, dentre eles são citados na literatura níquel, cobalto, paládio e platina suportados em

óxidos como: alumina, sílica, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de zircônio, óxido de titânio, óxido de cério, óxido de háfnio, óxido de chumbo, óxido de tântalo, óxido de estanho, óxido de índio, óxido de tório, óxido de estrôncio e de bário, carbeto de silício, fosfato de bário e aluminato de cálcio (Rostrup-Nielson, 1983).

Destaque para aplicação de níquel suportado em alumina, catalisador utilizado em escala industrial para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural. A utilização desse catalisador está associada a dois problemas: (i) a formação de coque nos sítios ácidos da alumina e conseqüente recobrimento da fase ativa do catalisador (ii) e o envenenamento do catalisador por óxidos de enxofre presente no gás natural utilizado no processo produtivo (Joensen, 2002; Shamsi, 2004).

O desempenho dos catalisadores depende do metal, assim como dos suportes. Os suportes catalíticos devem melhorar a ação do metal catalisador, ou pelo menos manter a atividade do metal e não devem promover reações indesejáveis. A combinação de óxidos otimiza as características do suporte, obtendo materiais mais promissores, ou seja, mais ativos, seletivos e com maior estabilidade nas condições de reação (Figueiredo, 1987).

Pesquisas diversas são realizadas com objetivo de maximizar a produção de hidrogênio com redução dos custos de produção e melhor aplicação do hidrogênio. Sistemas baseados em níquel e combinação de óxidos de lantânio e magnésio foram estudados nesse trabalho, investigada a rota de síntese empregada, as propriedades dos sólidos e desempenho dos catalisadores na reação de reforma do etanol.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

- Desenvolver materiais a base de níquel, suportados em óxidos mistos de lantânio e magnésio, visando obter um material com propriedades adequadas para emprego na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter óxidos mistos de lantânio e magnésio e comparar as características e propriedades catalíticas dos sistemas obtidos com aqueles baseados em óxidos puros de lantânio e magnésio.
- Avaliar os catalisadores obtidos na reforma a vapor do etanol.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Emprego do níquel como catalisador

Muitos metais apresentam características que lhes conferem atividade catalítica específica para algumas reações. Uma possível explicação para a atividade catalítica dos metais foi proposta na teoria de *Dowden*, 1950. Segundo esta teoria as moléculas reagentes quando adsorvidas são ativadas através da transferência de carga na superfície do catalisador. Essa transferência de cargas depende da estrutura eletrônica do metal em que deve apresentar o subnível de energia “d” vazio.

Porém por volta de 1960 as idéias de *Sabatier*, 1911 ganharam mais atenção. Segundo *Sabatier*, a atividade catalítica do metal é explicada pela formação de compostos intermediários entre os reagentes e o metal, os quais não podem ser muito estáveis nem muito instáveis. Devem possuir uma estabilidade ótima, que dependerá da força da adsorção química, conforme ilustrado na Figura 2.1. na reação de decomposição do ácido fórmico usando alguns metais de transição como catalisador (Figueiredo, 1987).

Entre os diversos metais que apresentam atividade catalítica destaca-se o níquel que é empregado em vários processos. Outros metais de transição poderiam substituir o níquel na maioria das reações, a exemplo da platina e do paládio, porém fatores como a abundância do níquel na crosta terrestre, vigésimo segundo metal mais abundante, torna o níquel um material com custo mais baixo que outros metais ativos e principalmente por essa questão o níquel é tão aplicado como catalisador (Lee, 2006). A literatura cita o emprego do níquel como catalisador principalmente nas reações de hidrogenação, desidrogenação, reforma do etanol, reforma de hidrocarbonetos, metanação e reforma a vapor do gás natural e do etanol (Andersson, 2008; Nagaoka, 2007; Souza, 2007).

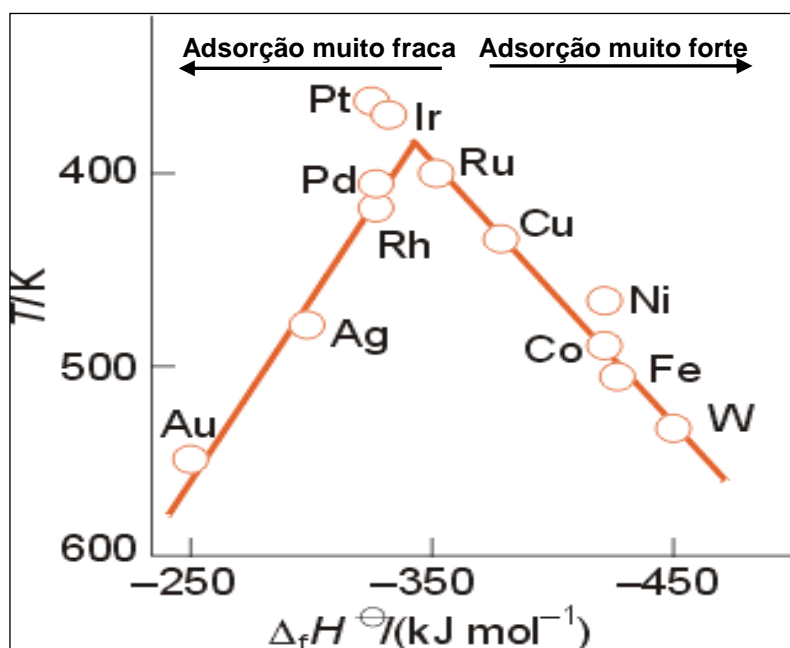


Figura 2.1. Aplicação do princípio de Sabatier para reação de decomposição do ácido fórmico usando alguns metais de transição como catalisador. Temperatura isocinética em função do calor de formação. Fonte: SHRIVER e ATKINS. Química Inorgânica. 3ª Edição. p. 622.

Contudo o uso do catalisador de níquel na reação de reforma de hidrocarbonetos está associado a dois problemas (i) a formação de coque e (ii) o envenenamento por enxofre presente na corrente gasosa, a formação de coque também é observada na reação de reforma vapor do etanol (Bartholomew, 2001; Fatsikostas, 2002; Rakass, 2006; Joensen, 2002; Shamsi, 2004).

Outros trabalhos citam a utilização do níquel além das reações citadas, Costa *et al* revelou interesse em catalisadores de níquel pela formação de complexos diimínicos que associados a alguns compostos orgânicos são capazes de produzir polietilenos ramificados.

Bergadà *et al* empregou níquel como catalisador para obtenção do 2-feniletanol, importante insumo para produção de perfumes, conseguindo alta seletividade no processo.

Outros trabalhos utilizando catalisadores bimetálicos combinam níquel e platina suportados em zeólitas para reação de isomerização de n-hexeno e outras reações de hidrogenação (Jordão, 2000; Malyala, 2000).

Os catalisadores baseados em níquel, empregados nos processos de reforma a vapor do gás natural e do etanol são suportados em diferentes sólidos,

destacando-se a utilização de catalisadores à base de níquel suportado em óxido de alumínio (Al_2O_3) nos processos comerciais da reforma do gás natural (Rostrup-Nielsen, 1983). Diversas investigações foram conduzidas utilizando óxido de magnésio (MgO) e óxido de lantânio (La_2O_3), preparados por rotas de síntese diferentes, possuindo propriedades adequadas ao emprego em sistemas catalíticos (Mateos-Pedrero, 2007; Tompos, 2008; Alvarez-Gavan, 2008). Dessa forma alguns trabalhos em catálise são dedicados ao estudo de novos suportes ou melhoria nas propriedades daqueles já existentes, investigando principalmente alterações nas propriedades texturais e interações metal-suporte, com objetivo de conseguir materiais mais adequados para o emprego em determinadas reações (Assaf, 2005; Souza, 2007).

2.2 Suportes

Os catalisadores podem ser mássicos, quando toda massa do material é constituído por partículas ativas ou catalisadores suportados quando a espécie ativa é dispersa sobre um suporte, conforme ilustrado na figura 2.2. (Figueiredo, 1987).

Alguns suportes podem promover reações, são chamados de suportes ativos e usados principalmente nas reações de craqueamento catalítico da nafta, a exemplo a gama-alumina em que os sítios ácidos do suporte promovem as reações de isomerização.

Os suportes catalíticos devem apresentar propriedades que favoreçam a reação e sejam adequadas ao meio reacional. Dentre essas, destacam-se as propriedades texturais e a seletividade. O suporte deve ter elevada porosidade para permitir a difusão dos gases e não gerar diferenciais de pressão muito elevado em reatores de leito fixo, é desejável que a área superficial específica do suporte seja também elevada, superior a $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o suporte deve apresentar propriedades físicas que resistam as condições do meio reacional, como a sinterização e resistência ao atrito em reatores de leito fluidizado, ainda outra

característica importante do suporte é não catalisar reações indesejáveis ao processo, como a formação de coque em sítios ácidos do suporte.

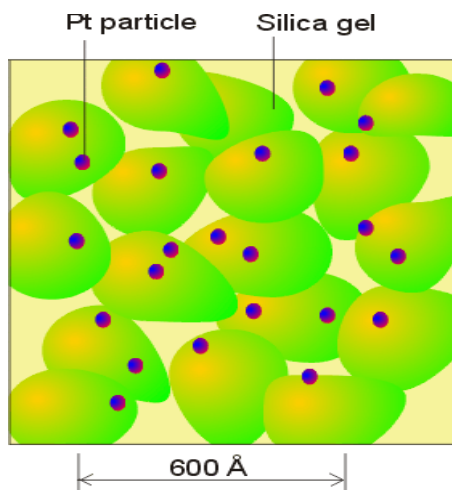


Figura 2.2. Catalisador de platina suportado em sílica gel. Fonte: SHRIVER e ATKINS. Química Inorgânica. 3ª Edição. p. 637.

Dentre os diversos sólidos empregados como suporte em catalisadores baseados em níquel, em distintas reações, podem ser destacados os óxidos de lantânio e magnésio.

2.3 Óxido de magnésio

O óxido de magnésio pode ser obtido por calcinação do carbonato ou hidróxido de magnésio; é um pó branco, leve, que funde a 2800°C. O óxido de magnésio apresenta uma estrutura do tipo sal-gema, número de coordenação do magnésio nessa estrutura é 6 e arranjo espacial na forma cúbica de face centrada, com os cátions ocupando todos os sítios octaédricos do material, neste composto o magnésio apresenta número de oxidação +2, conforme Figura 2.3. (Lee, 2006).

O óxido de magnésio é largamente usado como suporte catalítico em diversas reações, apresentando características superficiais importantes para aplicação em catalise com defeitos na rede cristalina que o conferem propriedades ópticas, eletrônicas e de transporte importantes, sendo o defeito mais importante

na superfície do óxido de magnésio as vacâncias de oxigênio (Tompos, 2008; Trionfetti, 2008; Nagaoka, 2007; Florez, 2008).

Na reforma a seco do metano o óxido de magnésio é o suporte mais empregado apresenta área superficial específica em torno de $110 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, constatado através de técnica de BET, (Florez, 2008; Trionfetti, 2008; Carrara, 2008; Llorca, 2003).

O óxido de magnésio é também utilizado em outras matrizes formando suportes mistos, como magnésio e alumínio que formam hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e lantânio com magnésio (Gonzalez-Cortes, 2007). Devido ao tamanho dos cátions $\text{Mg}^{2+} = 0,72\text{\AA}$ e $\text{Ni}^{2+} = 0,69\text{\AA}$ ocorre à formação de solução sólida com óxido de níquel (Djaidja, 2006; Lee, 2006).

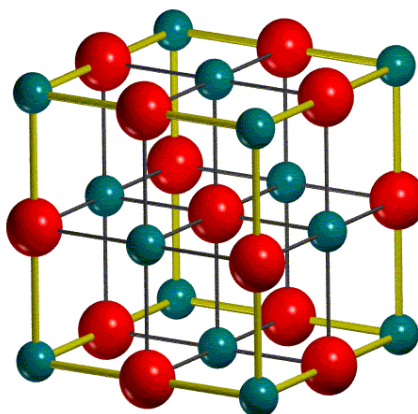


Figura 2.3. Estrutura cristalina do óxido de magnésio. Fonte: <http://www.crystal.unito.it/mssc2006_cd/tutorials/properties/properties_tut.html> Visitado em 18/08/2008

2.4 Óxido de lantânio

Além da aplicação no ramo de catálise, o óxido de lantânio é largamente utilizado na indústria de cerâmicas e na fabricação de semicondutores (Formarine, 2007; Goel, 2008).

O óxido de lantânio é obtido em duas estruturas cristalinas, a mais comum é do tipo hexagonal e a outra estrutura cristalina é a trigonal, sendo a forma hexagonal termodinamicamente mais favorável (Ivanova, 2004; Neumann, 2006). A Figura 2.4 apresenta o óxido de lantânio na forma hexagonal.

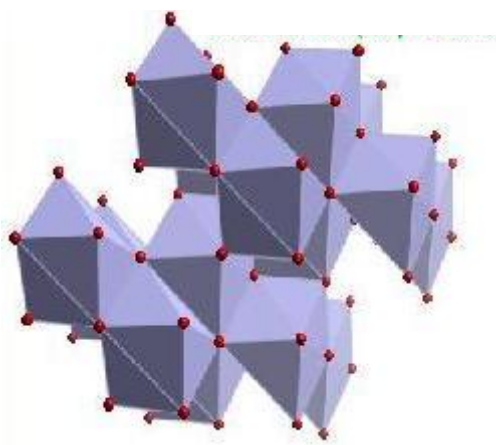


Figura 2.4. Estrutura do óxido de lantânio. Fonte:

<<http://chem.wetpaint.com/page/Lanthanum+is+FIERCE?t=anon>>. Visitado em 18/08/2008

Durante a desidratação do hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$, que apresenta estrutura hexagonal, outro hidróxido menos hidratado é formado (LaOOH) com estrutura cristalina do tipo monoclinico até que toda desidratação se proceda formando o óxido de lantânio (La_2O_3) de estrutura hexagonal (Neumann, 2006).

O processo de desidratação do hidróxido de lantânio é apresentado pelas equações abaixo (Neumann 2006, Shu 2006):



O óxido de lantânio apresenta área superficial específica baixa, comparada com a de outros suportes catalíticos, propriedade importante para difusão dos gases através do sólido. A área superficial específica do óxido de lantânio (medida pela técnica de BET) é em torno de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com pequenas variações de acordo a rota de síntese do material, os óxidos de lantânio comercializados apresentam área superficial específica ainda menor, em torno de $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Ruckenstein, 1996; Souza, 2007).

2.5 Emprego do óxido de lantânio em catalise

Vários trabalhos citam a utilização do óxido de lantânio em diversas reações para geração de hidrogênio, dentre elas está a reforma a vapor do etanol, reforma a vapor de hidrocarbonetos, a oxidação parcial do gás natural e a reforma do metano com dióxido de carbono. O óxido de lantânio é utilizado como suporte catalítico ou como dopante nas reações ou ainda em suportes como óxidos mistos (Fatsikostas 2002, Liguras, 2004; Gallego, 2008; Cui, 2006; Navarro, 2006; Xu, 2008; Souza, 2007; Torres, 2007).

Fatsikostas *et al* propuseram um mecanismo baseado na forte interação do óxido de lantânio com espécies a base de carbono explicando a elevada estabilidade do catalisador Ni/La₂O₃ aplicada na reação de reforma a vapor do etanol, conforme lustrado na Figura 2.5 (Ivanova, 2004).

As espécies de óxido de lantânio que permanecem sobre o níquel reagem com o dióxido de carbono do meio reacional para formar o La₂O₂CO₃.



As espécies de oxicarbonato de lantânio reagem com carbono localizado na superfície do metal, impedindo o crescimento do coque e a desativação do catalisador (Tsipouriari, 2001).



Dessa forma podendo remover não só o carbono superficial, mas também o carbono localizado na interface metal-suporte.

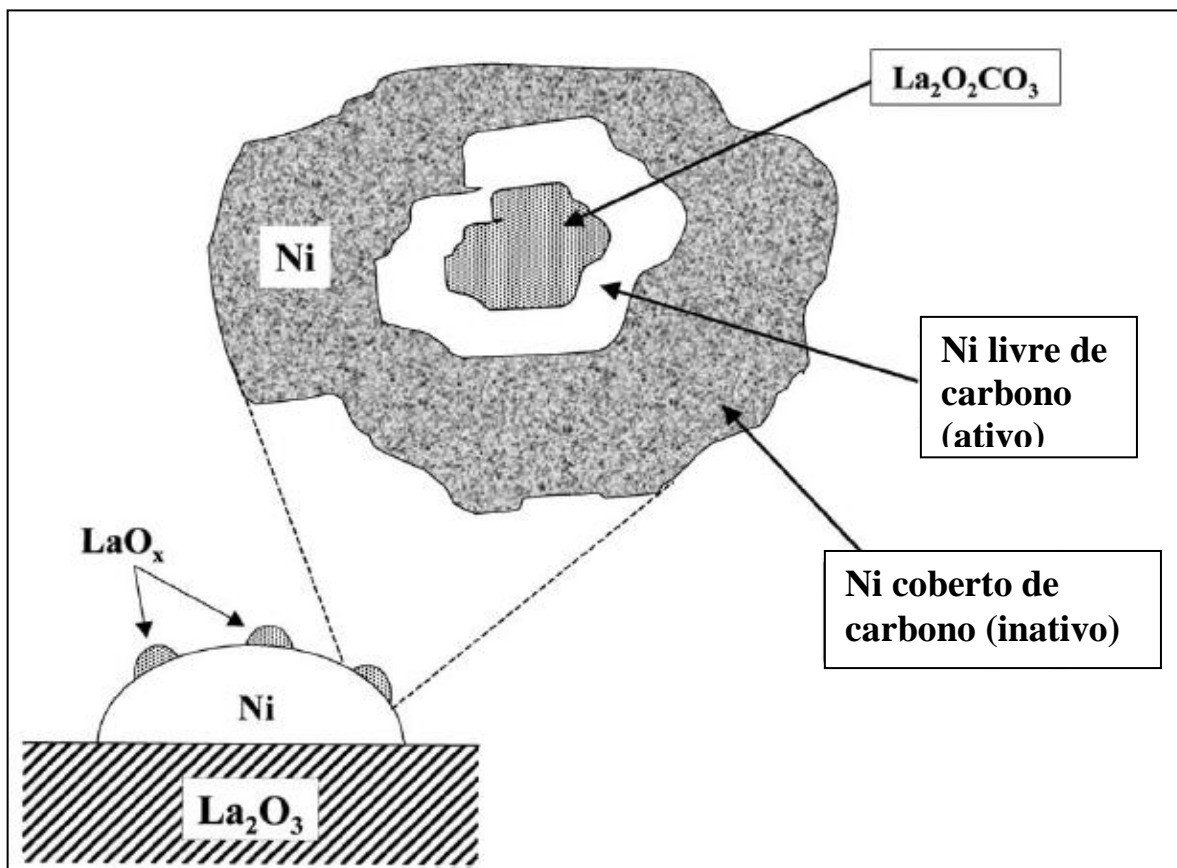


Figura 2.5. Modelo proposto por Fatsikostas e colaboradores para explicar a estabilidade do catalisador Ni/La₂O₃.

Cui *et al* investigaram a adição do óxido de lantânio no catalisador Ni/ α – Al₂O₃ aplicado na reação de reforma do metano com dióxido de carbono, adicionaram 1, 2, 4 e 6% em peso de óxido de lantânio. Os testes revelaram que o catalisador preparado com 4% de óxido de lantânio apresentou maior atividade e maior estabilidade.

Sánchez-Sánchez *et al* realizaram o estudo da adição de óxidos metálicos no catalisador de Ni/Al₂O₃ aplicado na reforma vapor do etanol usando óxidos de magnésio, cério, lantânio e zircônio como dopante. Neste trabalho foi observado a redução da formação de coque no catalisador dopado com óxido de lantânio.

Jiang *et al* estudaram a adição do óxido de lantânio no catalisador de CuO/ γ -Al₂O₃ usado nas reações de oxidação do monóxido de carbono e do metano. A adição de 5% de óxido de lantânio no catalisador de CuO/ γ -Al₂O₃ reduziu a temperatura de máximo consumo de hidrogênio de 270 para 195°C e aumentou a área dos picos de 1,96 para 2,36cm² ou seja a presença de óxido de lantânio no catalisador aumentou a dispersão dos cátions Cu²⁺ na superfície do suporte,

tornando o catalisador mais ativo para reação de oxidação do monóxido de carbono e do metano.

Materiais com estruturas do tipo perovskitas a base de lantânio tem larga aplicação na catalise (Goldwasser, 2005; Gallego, 2008; Gallego, 2006; Deshpande, 2006). As perovskitas tem formula geral ABX_3 na qual a cavidade de coordenação 12 produzidas pelas unidades BX_3 esta ocupada por um íon grande "A" e o íon X é normalmente O^{2-} ou F^- , conforme ilustrado na Figura 2.6.

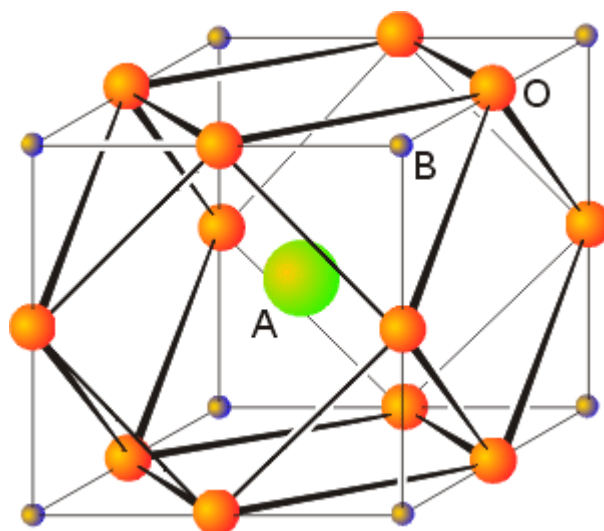


Figura 2.6. Estrutura de perovskita. Fonte: *Química Inorgânica. Shriver e Atkins p. 667.*

Materiais com estruturas do tipo perovskitas podem apresentar elevada atividade catalítica através da substituição de alguns cátions "A" e/ou "B" causando mudanças na rede (Goldwasser, 2005). Perovskitas do tipo $LaNiO_3$ e La_2NiO_4 são usadas como catalisador para produção de hidrogênio, em que a níquel é o catalisador da reação, esses sólidos passam por tratamento de redução em que o níquel passa para fase metálica sobre o suporte de óxido de lantânio (Gallego, 2008; Gallego, 2006).

J. Gao *et al* estudou o efeito da adição de óxido de lantânio no catalisador de Ni/SiO_2 aplicado na reforma autotérmica do metano em reator de leito fluidizado. A presença do óxido de lantânio aumentou a dispersão das partículas de níquel no suporte, a interação metal-suporte e reduziu a formação de coque, consequentemente aumentando a estabilidade do catalisador.

2.6 Reforma vapor do etanol

O hidrogênio pode ser produzido a partir de varias rotas, dentre elas as mais empregadas são a eletrólise da água, a reforma vapor do metano, a oxidação do metano com gás carbônico e a reforma vapor do etanol. A maioria das rotas são processos catalíticos da exceção a eletrolise da água (Nishiguchi, 2005; Assaf, 2005).

A produção de hidrogênio a partir do etanol é uma rota que apresenta algumas vantagens dentre os processos citados acima: (i) o álcool utilizado não precisa ser anidro, dispensado o caro processo de separação entre o álcool e a água, processo aplicado no álcool que é misturado à gasolina (ii) em fácil armazenamento do álcool (iii) acaba com dependência dos combustíveis fósseis e conseqüentemente a redução da emissão de dióxido de carbono, na atmosfera, já que a quantidade de dióxido de carbono produzido durante a reforma, pode ser consumido durante o crescimento da biomassa (iv) trata-se de uma fonte de energia renovável e de baixa toxicologia quando comparado a outros combustíveis líquidos como a gasolina e o metanol (Fatsikostas, 2002; Nishiguchi, 2005; Assaf, 2005).

No Brasil a matéria-prima empregada para produção de álcool etílico é a cana-de-açúcar ocupando o lugar de maior produtor de etanol no mundo com cerca de 38% da produção mundial, seguido por Estados Unidos que são responsáveis por 30% da produção mundial, produzindo álcool a partir do milho (Godoy, 2006).

A possibilidade de produzir hidrogênio de alta pureza a partir do etanol e a posição que o Brasil ocupa na lista de produtores de álcool, torna-o um potencial produtor de hidrogênio para aplicação em células a combustível, substituindo a utilização de combustíveis fosseis em veículos automotores por energia elétrica de células a combustível de uma fonte de energia limpa e renovável, o etanol (Wendt, 2000; Breen, 2002; Arteaga, 2008).

A Figura 2.7 apresenta o processo de geração de energia a partir da biomassa e o ciclo do gás carbônico liberado na reforma do etanol.

Inicialmente o cultivo da biomassa (1) e a utilização de resíduos de atividades agroindustriais (2) formam a biomassa necessária para o processo que por sacarificação/fermentação (3) geram uma mistura com cerca de 8 a 10% de etanol. Em seguida o produto aquoso originado na fermentação é destilado obtendo-se cerca de 45 – 55% de etanol (4) o resíduo do processo de destilação é utilizado como alimento para digestão anaeróbica (5), onde nessa etapa é produzido o biogás, mistura de CH_4 e CO_2 . O etanol produzido na destilação, junto com biogás passam pelo processo de reforma para produzir hidrogênio (6,7). Em seguida os produtos da primeira etapa reacional vão para um reator de deslocamento gás-água (reação de *shift*) em que o monóxido de carbono e água reagem para formar mais H_2 e CO_2 (8) em seguida ocorre então oxidação seletiva do CO (9) e o hidrogênio segue para uma célula de combustível para produzir eletricidade (10).

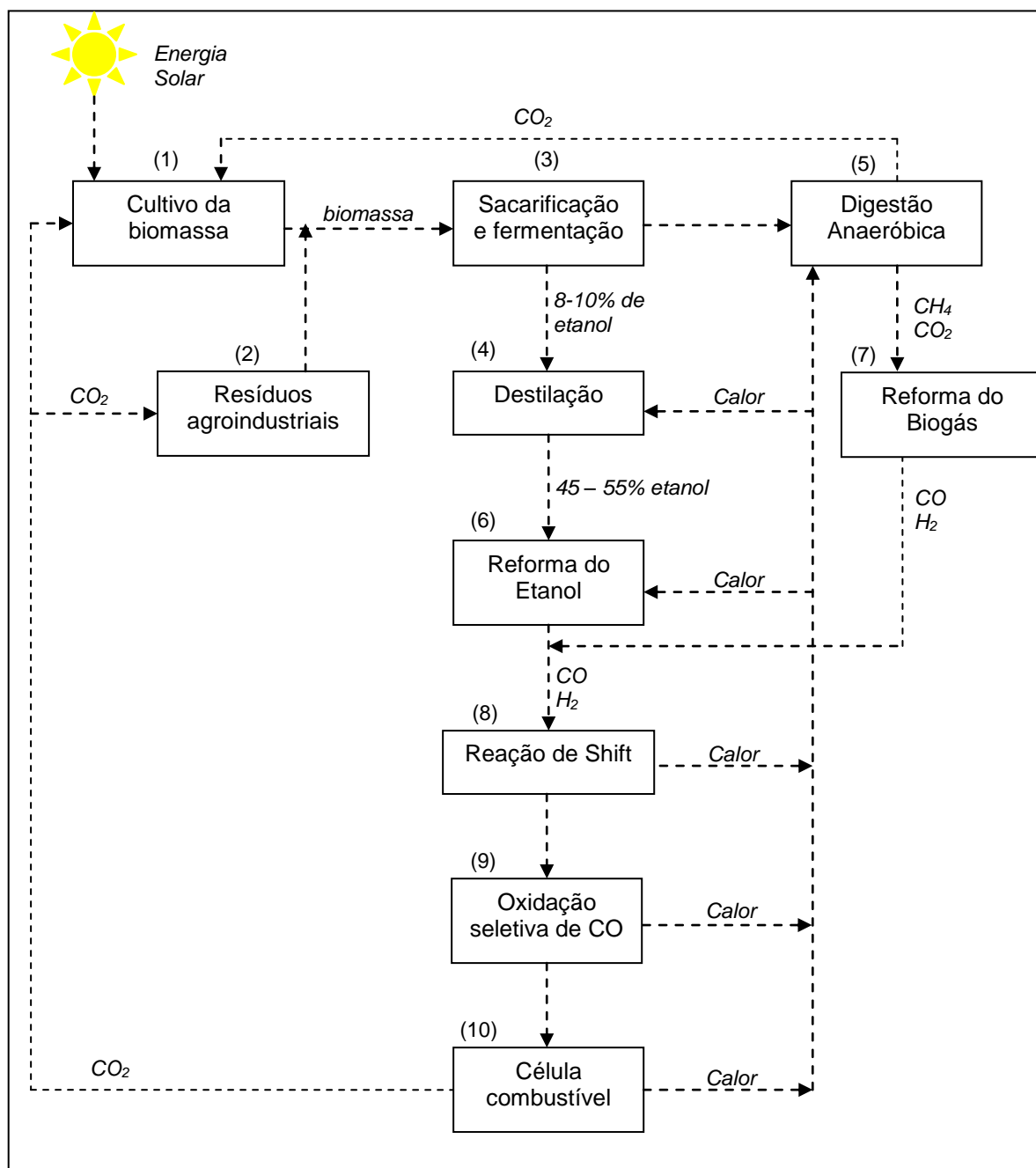
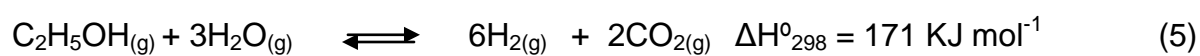


Figura 2.7. Processo de geração de energia a partir da biomassa. (baseado em Fatsikostas *et al.*, 2002).

A reforma do etanol tem seu processo global representado pela reação 5.



Esse processo ocorre em duas etapas: a primeira etapa é uma reação endotérmica onde etanol reage com vapor d'água produzindo quatro moléculas de hidrogênio e duas moléculas de monóxido de carbono.



Estudos termodinâmicos mostram que a reação da reforma vapor do etanol ocorre em temperaturas próximas a 300°C produzindo também etano, eteno e etanal a partir de reações secundárias (Assaf, 2005; Sun, 2005). Por se tratar de uma reação endotérmica, o aumento da temperatura tende a favorecer a reação no sentido dos produtos, porém o aumento da temperatura também favorece a formação de coque, que é minimizado pela elevação da razão de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ni, 2007; Trimm, 1999; Vasudeva, 1996).

A literatura apresenta alguns estudos de reforma do etanol com variação de temperatura e da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, diante de diferentes catalisadores, em que são conseguidas conversões superiores a 80% (Ni, 2007; Nishiguchi, 2005; Sun, 2005; Vasudeva, 1996).

A outra etapa da reforma do etanol é a reação de shift (reação de deslocamento gás-água – WGS). O monóxido de carbono formado na primeira etapa da reação, reage com vapor d'água para formar hidrogênio e gás carbônico (Nishiguchi, 2005; Sun, 2005; Vasudeva, 1996).



A reação de *shift* é conduzida sob dois estágios, necessários para alcançar maiores conversões dos produtos: o primeiro estágio ocorre a temperaturas mais elevadas, em torno de 300 - 360°C (HTS- *Higt Temperature Shift*). O segundo estágio ocorre a temperaturas mais baixas, em torno de 190 – 230 °C (LTS – *Low Temperature Shift*). A reação de shift é uma etapa importante em diversos processos industriais, principalmente na síntese da amônia e na produção e hidrogênio (Souza, 1997).

De acordo com as condições do meio reacional e do catalisador utilizado, outras espécies podem ser formadas a partir do CO e H₂ conforme demonstrado na Tabela 2.1(Figueiredo, 1987).

Tabela 2.1 – Reações a partir do gás de síntese (CO e H₂).

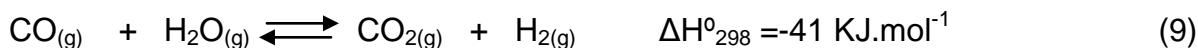
Condições	Catalisador	Produtos
100 – 200°C, 1 – 10 atm	Ni	CH₄ + H₂O
400°C, 500 atm	ZnO-Cr ₂ O ₃	CH₃OH + H₂O
190°C, 1- 20 atm	Co/ThO ₂	CH₄, C₂H₆ e H₂O
315 °C, 15 atm	Fe + alcali	CH₄, C₂H₆ + olefinas, álcoois e ácidos
200°C, 200 atm	Ru	Alcanos de peso molecular elevado + H₂O
400°C, 200 atm	ThO ₂	Alcanos de cadeia ramificada + H₂O

2.7 Reforma a vapor do metano

O gás natural é formado basicamente de metano com pequenas frações de hidrocarbonetos leves (etano, eteno e propano) e ainda gases inorgânicos tais como nitrogênio e dióxido de carbono. Este sistema constitui a carga mais utilizada na produção de hidrogênio de alta pureza, representando cerca e 80 a 85% da produção mundial desse gás (Simpson, 2007; Assaf, 2003). A rota de produção de hidrogênio a partir do gás natural é utilizada industrialmente desde 1924.

O processo de reforma a vapor consiste em converter hidrocarbonetos, principalmente metano, o qual constitui o maior percentual do gás natural, e vapor d'água em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono (Assaf, 2003).

As etapas desse processo são representadas pelas equações abaixo.



A equação 8 expressa a reação principal do processo de reforma a vapor do metano, em que ocorre a conversão direta do metano e vapor d'água em hidrogênio e monóxido de carbono. A proporção molar entre hidrogênio e monóxido de carbono na reação de reforma vapor é 3:1. No processo ocorre também a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (reação de *shift*) representada pela equação 9 e favorecida a temperaturas inferiores a da reforma a vapor de metano (Souza,1997).

A reação de reforma a vapor do metano é conduzida normalmente em temperaturas relativamente altas, na faixa de 500 a 800°C, pressões de 20 a 40 bar e razão molar de alimentação do vapor d'água/metano variando de 2 à 4 (Cui, 2007).

O reator de reforma vapor é constituído de tubos contendo o leito catalítico fixo montados no interior de uma fornalha, nesse reator a corrente gasosa entra nos tubos e em contato com o leito catalítico poroso se processa a reação. Um problema inerente a esse reator são as limitações difusionais existentes devido à disposição do próprio leito catalítico e com o decorrer do processo a formação de coque no catalisador obstruindo os poros do catalisador diminuindo ainda mais a área de passagem dos gases e recobrindo os sítios catalíticos (Ming, 2002).

O processo de reforma vapor do gás natural é representado pela Figura 2.8.

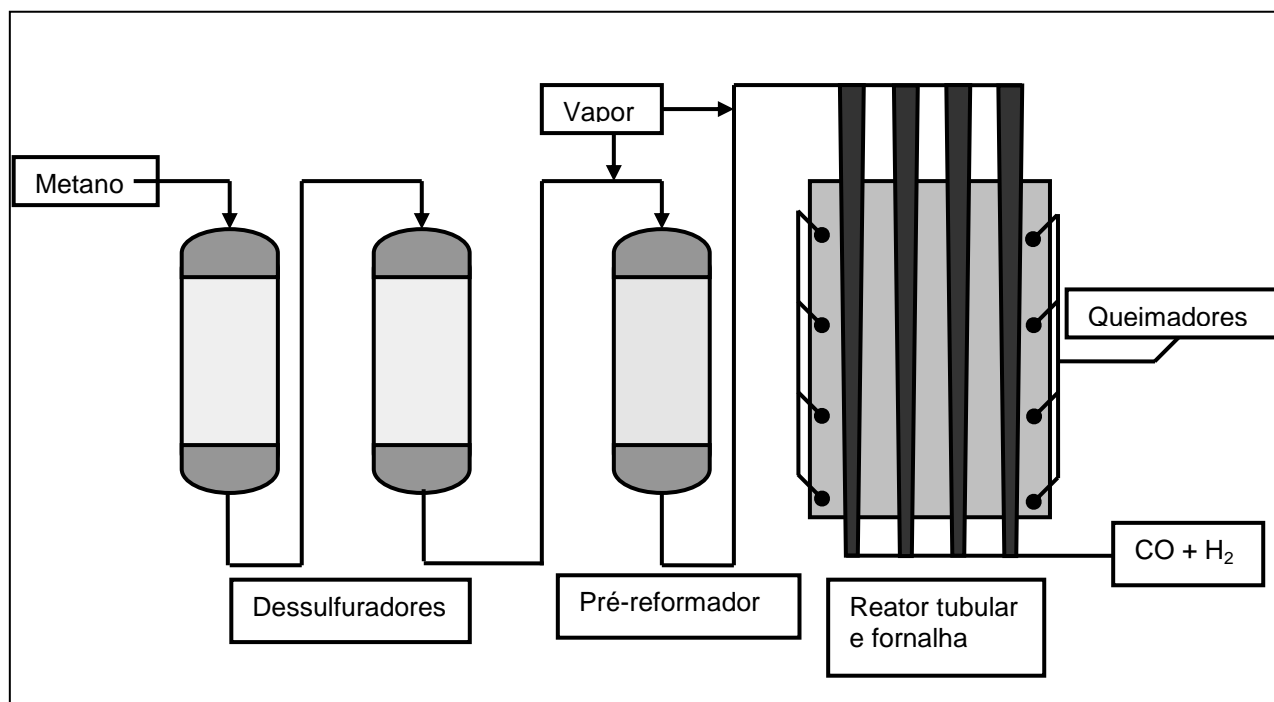
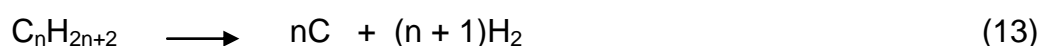
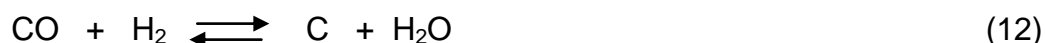


Figura 2.8. Processo industrial de reforma a vapor do metano. Fonte: *Catalyst development for water-gas shift*. Cap. 16

A corrente de gás natural inicialmente passa pelo processo de purificação que consiste basicamente na remoção de compostos a base de enxofre presente no gás natural, o enxofre deve ser removido por ser veneno para o catalisador de reforma. Em seguida a corrente gasosa por um pré-reformador que tem por objetivo converter hidrocarbonetos maiores a metano, hidrocarbonetos de cadeias maiores facilmente se depositariam no leito catalítico de reator. Na sequência a corrente gasosa que sai do pré-reformador é misturada com vapor e alimentada aos reatores tubulares, a razão vapor/metano é um importante parâmetro para controle da formação de coque no leito catalítico (Ming, 2002; Assaf, 2003; Simpson, 2007).

Nos processos industriais de reforma a vapor do metano o catalisador empregado é baseado em níquel suportado em alumina (Rostrup-Nielsen, 1983). Outros metais são ativos para reação de reforma a vapor, como platina, paládio, rutênio e ródio porém dentre eles o níquel apresenta menor custo (Garcia 2000, Ming, 2002; Assaf, 2003).

O principal problema da reforma vapor do metano é a formação de coque sobre a superfície do catalisador (Assaf, 2003; Rivas, 2008). Quatro reações estão associadas à formação de coque (Trimm, 1999; Assaf, 2003):



A equação 10 representa a reação de *Boudouard* em que ocorre a conversão do monóxido de carbono em carbono e dióxido de carbono (Oudghiri-Hassani, 2007). A equação 11 representa a decomposição do metano (Gallego, 2008; Rivas, 2008). A equação 12 representa a formação do coque a partir do gás de síntese e a equação 13, a reação de hidrocarbonetos formando diretamente o coque.

Quando hidrocarbonetos se dissociam na superfície do catalisador produzem espécies de carbono altamente reativas que por polimerização formam filamentos de carbonos chamados de *whiskers*, estes difundem para interface metal suporte e deslocam os cristais de níquel da superfície, inicialmente ocorrendo uma maior exposição do cristal, mas o contínuo crescimento dos filamentos de carbono irão causar o recobrimento da fase ativa e obstruções nos poros do leito catalítico e como consequência ocorrerá a elevação de pressão do reator para valores inoperáveis, necessitando de parada do sistema produtivo (Assaf, 2003; Rakass, 2006).

Estudos são direcionados para reduzir a formação do coque e aumentar o tempo de campanha do catalisador, algumas medidas como adição de promotores e mudanças de suporte catalítico são listadas na literatura (Gallego, 2008; Mawdsley, 2008; Alvarez-Galvan, 2008).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência dos reagentes e materiais

Nitrato de lantânio, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	VETEC
Nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	VETEC
Nitrato de magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	VETEC
Carbonato de potássio, K_2CO_3 , p.a	VETEC
Hidróxido de potássio, KOH, p.a	SYNTH
Hidrogênio (99,9999%)	AGA
Ar sintético (79% N_2 e 21% O_2)	White Martins
Nitrogênio (99,9999%)	White Martins

3.2 Preparação dos materiais

Os suportes foram preparados através da precipitação das soluções de nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) e nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) com hidróxido de potássio (KOH) juntamente com solução de carbonato de potássio (K_2CO_3). Os catalisadores também foram preparados por precipitação das soluções de nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ com as soluções de hidróxido de potássio (KOH) juntamente com solução de carbonato de potássio (K_2CO_3), com objetivo de obter materiais com aproximadamente 15% em peso de níquel.

A Tabela 3.1 apresenta a concentração das soluções usadas na preparação dos sólidos.

Tabela 3.1. Concentração em mol.l⁻¹ das soluções reagentes.

La/Mg	[La ³⁺]	[Mg ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[OH ⁻]	[Ni ²⁺]
2:1	0,50	0,25	0,25	2,00	0,023
1:1	0,38	0,38	0,19	1,88	0,019
1:2	0,38	0,75	0,19	2,62	0,023
La	0,05	-	-	0,22	0,023
Mg	-	0,18	-	0,39	0,018

As soluções foram dosadas com vazão aproximada de 0,7 ml.min⁻¹ em meio com pH controlado entre 10 e 10,5 e temperatura controlada entre 60 e 65°C. O gel formado foi mantido sob agitação por duas horas na mesma faixa de temperatura para promover a maturação dos cristais. O material obtido foi filtrado e em seguida lavado com 1 litro de água a 60°C, os precursores do La₂O₃ e do Ni/La₂O₃ precisaram ser lavados com solução de hidróxido de potássio a pH 10 para evitar pepitização. Em seguida o material foi seco em estufa a 80°C por 24h e calcinados ao ar durante duas horas a 600°C, conforme curva abaixo.

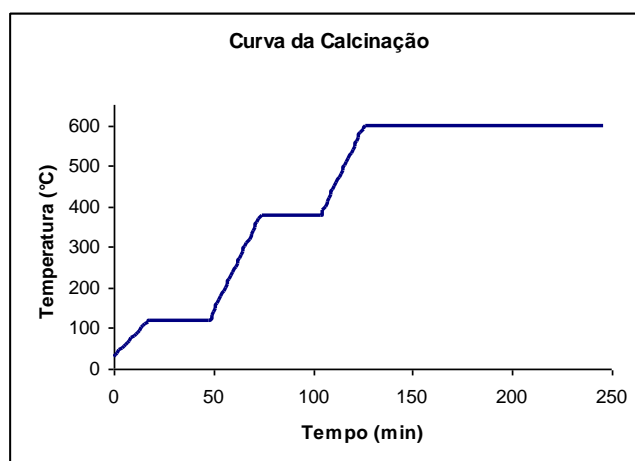


Figura 3.1. Curva de calcinação dos precursores.

Os catalisadores foram reduzidos em forno elétrico a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ com fluxo de hidrogênio de $5 \text{ ml}.\text{s}^{-1}$ nas temperaturas de 400, 600 e 800°C por duas horas.

A Tabela 3.2 apresenta a identificação das amostras com os respectivos códigos que serão usados na dissertação.

Tabela 3.2. Código das amostras.

Material Obtido	Código
Precursor do La_2O_3	L
Precursor do $\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	LM
Precursor do $2\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	2LM
Precursor do $\text{La}_2\text{O}_3.2\text{MgO}$	L2M
Precursor do MgO	M
Precursor do $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	NL
Precursor do $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	NLM
Precursor do $\text{Ni}/2\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	N2LM
Precursor do $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3.2\text{MgO}$	NL2M
Precursor do Ni/MgO	NM
La_2O_3	LO
$\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	LMO
$2\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	2LMO
$\text{La}_2\text{O}_3.2\text{MgO}$	L2MO
MgO	MO
$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	NLO
$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	NLMO
$\text{Ni}/2\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$	N2LMO
$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3.2\text{MgO}$	NL2MO
Ni/MgO	NMO

Quando reduzidos os catalisadores serão representadas com uma barra depois da letra “N” (N/LO, N/LMO, N/2LMO, N/L2MO e N/MO).

3.3 Caracterização dos materiais

As amostras foram caracterizadas através de análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), medida calorimétrica exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX), medida de área superficial específica (Sg), redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química elementar e análise do teor de carbono.

3.3.1 Analise termogravimétrica (TG)

As medidas de termogravimetria (TG) foram conduzidas em um aparelho SHIMADZU TGA-50. Todos os precursores foram analisados a fim de estabelecer a temperatura e a curva ideal de calcinação para as amostras. Os experimentos foram conduzidos a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético (30 ml.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Através desses dados, também foram traçadas as curva de DTG. O aparelho pertence ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal da Bahia - LabCat.

3.3.2 Analise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimétrica exploratória diferencial (DSC) foram conduzidas em um aparelho SHIMADZU DSC-50. Todos os precursores foram analisados a fim estudar a variação de entalpia envolvida em cada perda de massa dos sólidos. Os experimentos foram conduzidos a partir da temperatura ambiente até 550 °C, sob fluxo de ar sintético (30 ml. min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O aparelho pertence ao Laboratório de Analise Térmica Prof. Ivo Giolito – LTIG da

Universidade do Estado de São Paulo, campus SP, sobre responsabilidade do Profº. Jivaldo do Rosário Matos.

3.3.3 Analise térmica diferencial (DTA)

As medidas de análise térmica diferencial foram conduzidas em um aparelho TGA/SDTA 851 da Mettler Toledo. Todos os precursores foram analisados a fim de obter os tipos de eventos entálpicos durante a elevação de temperatura. Os experimentos foram conduzidos a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético (30 ml.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Através desses dados. O aparelho pertence ao Grupo de Estudos de Cinética e Catalise – GECAT da Universidade Federal da Bahia.

3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro LAB X – XRD 6000 SHIMADZU. O aparelho estava equipado com filtro de níquel e radiação CuK α (1,54051). A potência do tubo foi de 40 kV, a corrente de 30 mA e a atenuação de 1000 cps. As fendas utilizadas foram divergente (1,0), espalhamento (1,0) e recebimento (0,15 mm). A velocidade de varredura no goniômetro foi de 2°(2 θ).min⁻¹ numa faixa de ângulo de 10 a 80°. Todos os difratogramas obtidos foram comparados com fichas do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). O aparelho pertence ao Grupo de Estudos em Cinética e Catálise – GECAT da Universidade Federal da Bahia.

3.3.5 Determinação da área superficial específica (Sg) $m^2.g^{-1}$

Os experimentos de determinação de área superficial específica foram realizados em um equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020. Cerca de 0,25g da amostra foram tratadas a 200 °C por duas horas sob vácuo de 500 mmHg. Os experimentos de fisissorção foram conduzidos a temperatura de 77K. O aparelho pertence ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal da Bahia – Labcat.

3.3.6 Redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR)

Os experimentos de redução com hidrogênio a temperatura programada foram realizados em equipamento Micrometrics, modelo Chemisorb 2720. Cerca de 0,10 g de amostra foi acondicionada em uma cela de quartzo e tratada com fluxo de nitrogênio (30 ml.min⁻¹), com elevação de temperatura com taxa de 10 °C.min⁻¹ até 200 °C onde permaneceu nessa temperatura por duas horas. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada com fluxo de nitrogênio até a temperatura ambiente e então iniciado o aquecimento com taxa de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de uma mistura de 5% de hidrogênio em nitrogênio. O consumo de hidrogênio foi acompanhado por um detector de condutividade térmica (TCD). O aparelho pertence ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal da Bahia.

3.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, foram realizadas em um aparelho Varian Cary 5G equipado com cela de reflectância. Foi utilizada uma massa aproximadamente 0,03 g e uma

pressão de 8 ton para preparação das pastilhas, as análises foram realizadas a temperatura ambiente. Os espectros foram coletados em resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento pertence ao Laboratório de Química de Coordenação da Universidade Federal da Bahia sobre responsabilidade da Prof^a. Zenis Novais.

3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O aparelho utilizado para fazer análise de microscopia e composição química das amostras foi um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE acoplado a um detector XEDS com sensibilidade de leitura do sódio ao urânio, em que foram realizadas as análises química elementar semi-quantitativa. As análises foram realizadas no laboratório do CEPED/UNEB.

3.3.9 Determinação do teor de carbono

Os experimentos foram conduzidos em um analisador de carbono e enxofre LECO, modelo CS 200. Em cada análise, foi utilizado aproximadamente 0,050g de amostra, colocado em uma célula de cerâmica em que os compostos a base de carbono contido na amostra sofrem queima em um forno de indução, em presença de oxigênio. O teor de carbono foi determinado medindo-se a quantidade de dióxido de carbono produzido durante a queima.

4.0 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor do etanol, com alimentação da solução etanol/água na razão de 3:1 com vazão de alimentação de $0,05 \text{ ml.min}^{-1}$ em reação conduzida a 600°C durante 6 horas. Os gases foram analisados em cromatógrafo VARIAN CHROMPACK modelo CP-3800 a cada 17 min. A linha de teste de reforma vapor do etanol pertence ao laboratório de físico-química da Universidade Estadual de São Paulo, campus de São Carlos sob responsabilidade da Professora Dra. Elisabete Assaf. A Figura 3.2 ilustra o teste microcatalítico.

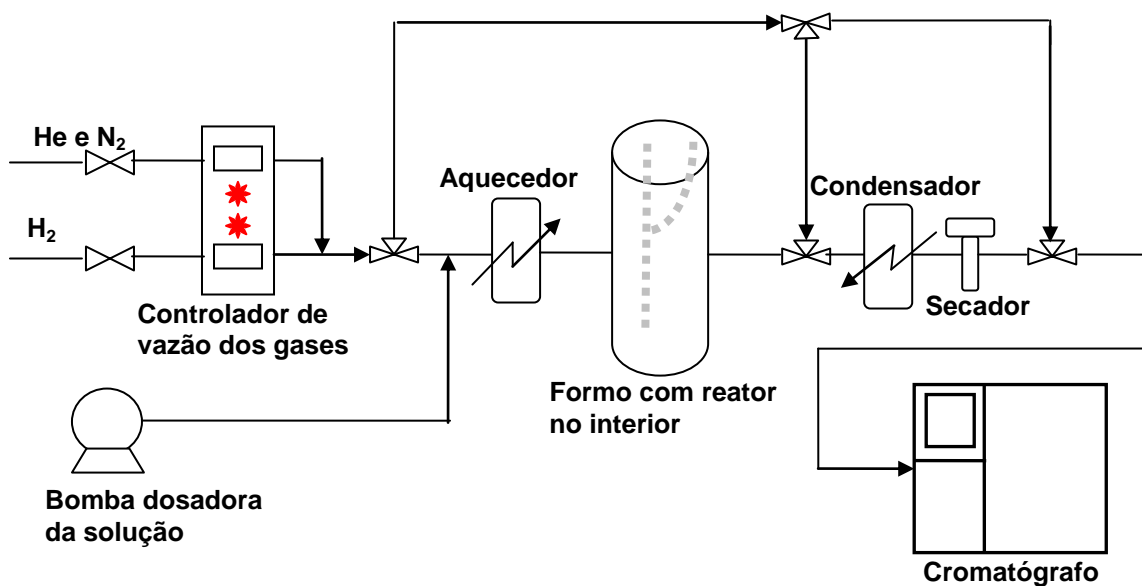


Figura 4.1. Esquema ilustrativo do teste microcatalítico.

5.0 RESULTADOS

5.1 Análise química elementar semi-quantitativa

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados de análise química dos precursores e dos materiais calcinados respectivamente, em percentual atômico.

Tabela 5.1. Análise química elementar dos precursores.

	% atômico			
	La	Mg	Ni	La/Mg
L	94	-	-	-
LM	47	48	-	1
2LM	68	29	-	2,3
L2M	32	63	-	0,5
M	1	88	-	-
NL	52	-	18	-
NLM	39	39	19	1,00
N2LM	51	26	18	2
NL2M	27	54	16	0,5
NM	-	82	16	-

Amostras: (L) precursor do óxido de lantânio, (LM) precursor do óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1, (2LM) precursor do óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 2:1, (L2M) precursor do óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2, (M) precursor do óxido de magnésio, (NL) precursor do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio, (NLM) precursor do catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1, (N2LM) precursor do catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 2:1, (NL2M) precursor do catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2, (NM) precursor do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

Tabela 5.2. Análise química elementar dos catalisadores.

	% atômico			
	La	Mg	Ni	La/Mg
LO	94	-	-	-
LMO	42	55	-	0,8
2LMO	75	24	-	3,
L2MO	32	62	-	0,5
MO	0,4	97	-	-
NLO	59	-	22	-
NLMO	35	44	17	0,8
N2LMO	49	25	21	2
NL2MO	27	53	16	0,5
NMO	-	84	15	-

Amostras: (LO) óxido de lantânio, (LMO) óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1, (2LMO) óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 2:1, (L2MO) óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2, (MO) óxido de magnésio, (NLO) catalisador de níquel sobre óxido de lantânio, (NLMO) catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1, (N2LMO) catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 2:1, (NL2MO) catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2, (NMO) catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

Os resultados da análise dos precursores mostram que as razões La/Mg obtidas estão de acordo com as razões de partida em todos os casos, indicando que condições de síntese foram favoráveis a obtenção dos sólidos. Após a calcinação observou-se uma variação maior apenas na amostra “2LMO” que pode esta associada à imprecisão da medida.

5.2 Análise térmica

As Figuras 5.1 a 5.8 apresentam os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG) dos precursores. As energias envolvidas nos diferentes processos são apresentadas nas Tabelas 5.3 e 5.4.

A Figura 5.1 apresenta as curvas de DSC dos precursores dos óxidos. As curvas mostram diferentes perfis de acordo com a composição das amostras.

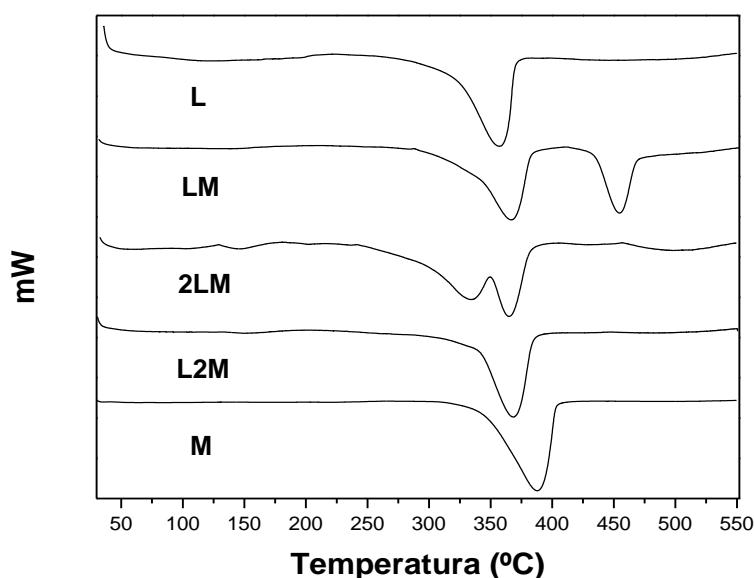
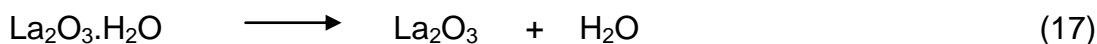
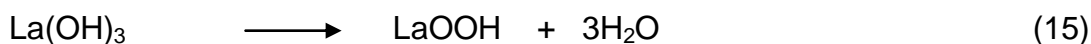
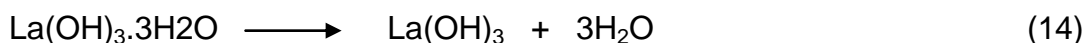
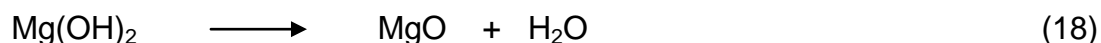


Figura 5.1. Curvas de DSC dos precursores dos óxidos. Amostras: L – precursor do óxido de lantânio; LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/2. M – precursor do óxido de magnésio.

É conhecido na literatura que a decomposição térmica do hidróxido de lantânio ocorre em duas ou mais etapas distintas, representadas pelas equações 14 a 17 (Souza, 2007; Shu, 2006; Neumann, 2006).



Por outro lado a decomposição térmica do hidróxido de magnésio ocorre em única etapa, conforme equação 18 (Souza, 2007).



Considerando esses aspectos, pode-se analisar as curvas representadas na Figura 4.1 que apresenta as curvas de DSC dos precursores dos óxidos, em que é possível observar na amostra “L” etapas da decomposição térmica do hidróxido de lantânio. A primeira etapa da decomposição térmica ocorre em 119°C, (anexo 1)

$\text{La(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{La(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, em seguida o pico de energia em 357°C corresponde a segunda etapa da decomposição térmica do hidróxido de lantânio, $\text{La(OH)}_3 \longrightarrow \text{LaOOH} + 3\text{H}_2\text{O}$, formando óxido de lantânio hidratado, LaOOH.

A curva de DSC da amostra “M” apresenta um único pico em 388°C, relacionado à decomposição térmica do hidróxido de magnésio ocorrendo em única etapa.

A amostra “LM” apresenta dois picos de energia, em que o primeiro deles ocorre a 366 e o segundo a 449°C. O primeiro pico provavelmente corresponde à decomposição do hidróxido de lantânio e o segundo corresponde provavelmente a decomposição da espécie LaOOH para formar o óxido de lantânio, associado a decomposição de espécies de nitrato residuais observadas por infravermelho. É pouco provável que tenha ocorrido a decomposição de espécies de carbonato em temperaturas inferiores a 600°C uma vez que os resultados de carbono indicaram a mesma quantidade de carbono, nos precursores e nos óxidos.

A amostra “2LM” apresenta dois picos correspondentes à energia envolvida no processo de decomposição térmica, em valores de temperatura muito próximos (333 e 364°C), enquanto que a amostra “L2M” que contém o maior teor de magnésio dos precursores mistos apresenta único pico em 367°C, 20°C abaixo do pico de decomposição do hidróxido de magnésio. Esses resultados indicam que o magnésio desloca a decomposição térmica do hidróxido de lantânio para temperaturas mais elevadas com maior energia associada (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Variação de energia envolvida em cada evento.

<i>ΔH envolvido em cada evento de perda de massa</i>				
	T °C	kJ.g⁻¹	T °C	kJ.g⁻¹
L	118,75	-112,37	357,65	-234,63
LM	366,64	-181,41	454,27	-80,79
2LM	333,21	-48,38	364,68	-49,54
L2M	367,17	-398,01	-	-
M	388,49	-1053,79	-	-

Amostras: L – precursor do óxido de lantânio; LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. L2M – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/2.

Nota-se que a decomposição térmica do hidróxido de magnésio envolve uma energia maior, seguido do sistema misto na razão lantânio/magnésio 1/2.

As curvas DSC dos precursores dos catalisadores são apresentadas na Figura 5.2. Comparando com os resultados apresentados na Figura 5.1 observa-se que a amostra “NL” apresenta alterações no perfil da curva em relação à amostra “L”, observando-se dois picos associados às transformações térmicas do precursor “NL”, ambos em temperaturas inferiores e menores valores de energia associado (Tabela 5.4) ao único evento observado na curva da amostra “L”. Comparando-se as curvas das amostras “M” e “NM” observa-se apenas a diminuição na temperatura de decomposição de hidróxido de magnésio de 388 para 365°C.

Nas amostras dos precursores dos catalisadores mistos, as interações entre lantânio e níquel mudaram os perfis das curvas de DSC em relação aos precursores dos óxidos, nas curvas de DSC é possível observar o deslocamento dos picos para temperaturas inferiores, principalmente nas amostras com maior teor de lantânio, o que sugere que há formação de novas fases entre lantânio e níquel diminuindo a estabilidade térmica do hidróxido de lantânio e outras espécies decompostas na mesma faixa de temperatura.

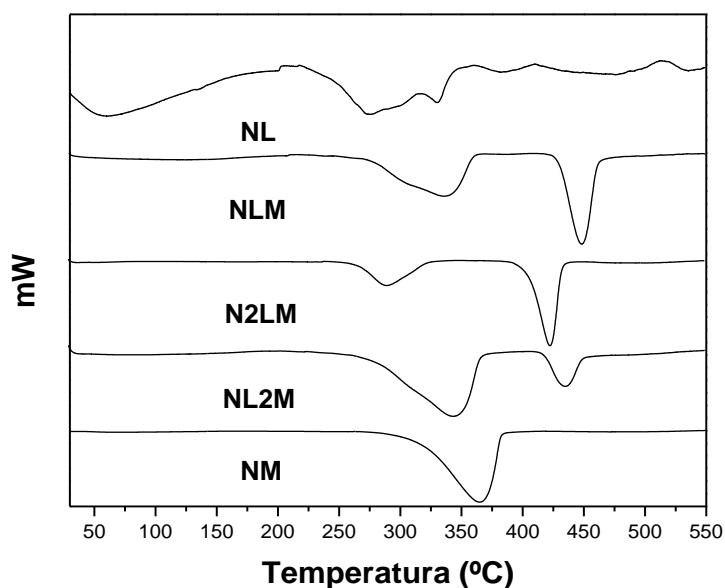


Figura 5.2. Curvas de DSC dos precursores dos catalisadores. Amostras: NL – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio; NLM – precursor do catalisador baseado em níquel óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. N2LM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. NL2M – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão ½. NM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de magnésio.

Tabela 5.4 - variação de energia envolvida em cada evento de decomposição dos precursores dos catalisadores.

<i>ΔH envolvido em cada evento de perda de massa</i>				
	T °C	kJ.g⁻¹	T °C	kJ.g⁻¹
NL	276,65	-82,20	328,75	-10,48
NLM	336,62	-210,27	448,84	-150,35
N2LM	289,81	-116,23	424,05	-227,82
NL2M	343,72	-359,20	435,36	-70,88
NM	365,37	-1107,44	-	-

Amostras: NL – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio. NLM – precursor do catalisador baseado em níquel óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. N2LM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. NL2M – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão ½. NM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de magnésio.

Os resultados de análise térmica diferencial dos precursores dos óxidos e catalisadores são apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

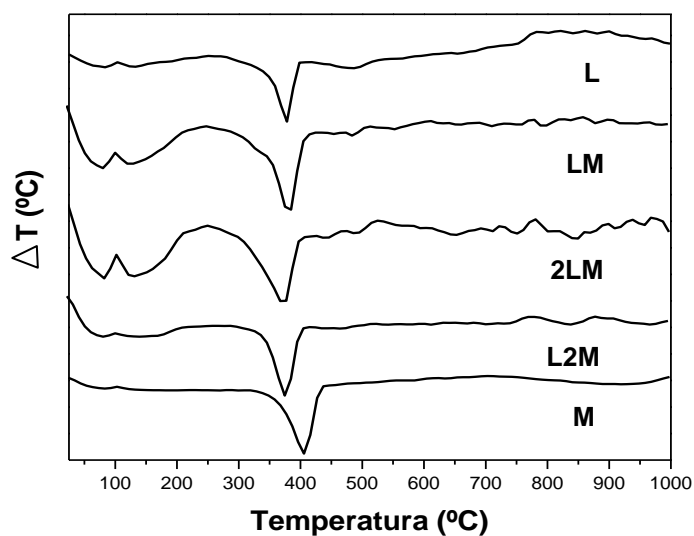


Figura 5.3. Curvas de DTA dos precursores dos óxidos. Amostras: L – precursor do óxido de lantânio; LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/2. M – precursor do óxido de magnésio.

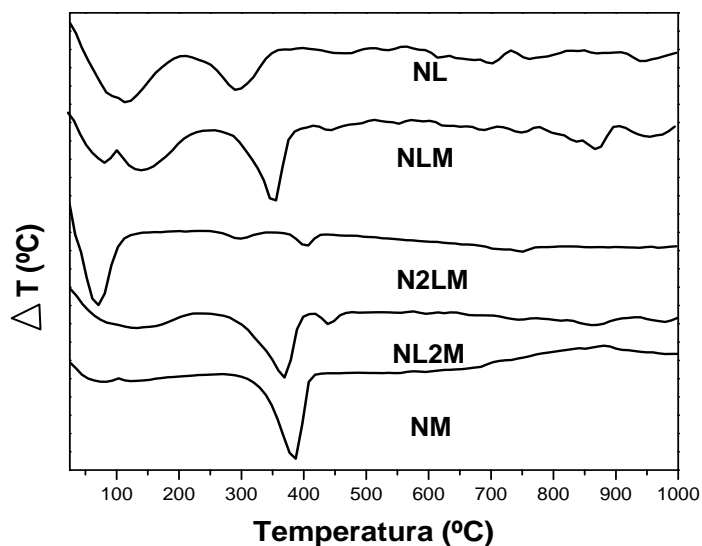


Figura 5.4. Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores. Amostras: NL – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio; NLM – precursor do catalisador baseado em níquel óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. N2LM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. NL2M – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 1/2. NM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de magnésio.

Analisando as figuras é possível observar nas curvas de todos os precursores picos de eventos endotérmicos em temperaturas inferiores a 100°C,

relacionados a eliminação de água e voláteis adsorvidas no sólido. Nos sistemas a base exclusivamente de magnésio esse evento endotérmico abaixo de 100°C ocorre de forma mais discreta.

A presença de níquel nos sistemas causa alterações nos perfis de DTA dos catalisadores em comparação com os óxidos, deslocando os picos de eventos endotérmicos para temperaturas inferiores. Alguns eventos de perda de massa nos precursores ocorreram de forma bastante gradativa, como mostram os resultados de análise termogravimétrica, envolvendo pouca variação de energia não sendo observado nas curvas de análise térmica diferencial (Figuras 5.3 e 5.4).

As curvas de análise termogravimétrica (Figuras 5.5 e 5.6) dos precursores dos óxidos e dos catalisadores evidenciam a influência do níquel nos sistemas, deslocando as perdas de massa para temperaturas inferiores e alterando a estabilidade térmica do hidróxido de lantânio e do hidróxido de magnésio, como visto na curva de análise termogravimétrica do “NL” em relação a curva “L” e do “NM” em relação a curva “M” e conseqüentemente dos materiais mistos. Estes resultados indicam que a presença do níquel no sistema gerou perdas de massa mais gradativas no decorrer da decomposição térmica dos precursores fato também observado nas análises de DSC.

Através das curvas de TG é possível observar que os materiais mistos apresentam as perdas de massa mais significativas nas regiões de 340 a 360°C correspondente a decomposição térmica do hidróxido de lantânio e magnésio (equações 15 e 18 respectivamente) e em 630°C correspondente última etapa da decomposição térmica do hidróxido de lantânio (equação 17).

As Figuras 5.7 e 5.8 complementam a análise térmica dos precursores apresentando as curvas de análise termogravimétrica diferencial (DTG) com os valores de temperatura nos eventos de perda de massa. Os resultados mostram eventos associados à perda de massa em temperaturas mais elevadas não observados por DSC nem por DTA.

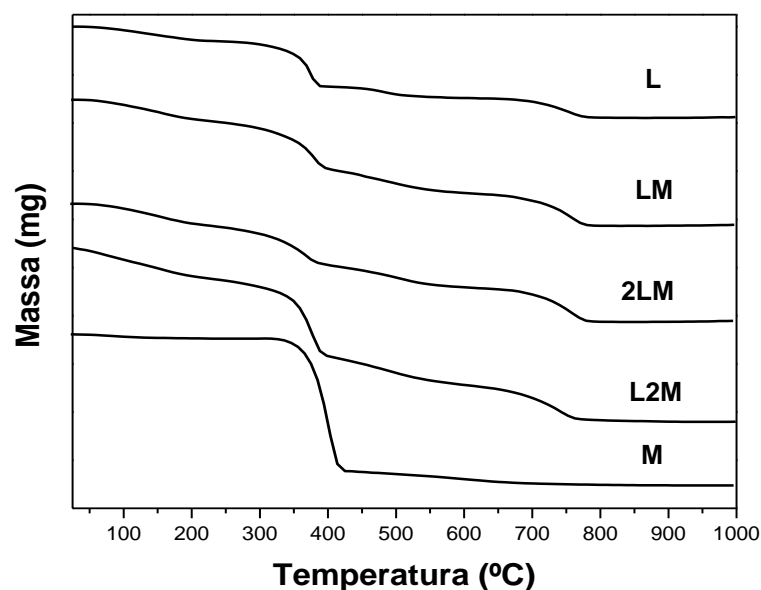


Figura 5.5. Curvas de análise termogravimétrica dos precursores dos óxidos. Amostras: L – precursor do óxido de lantânio; LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/2. M – precursor do óxido de magnésio.

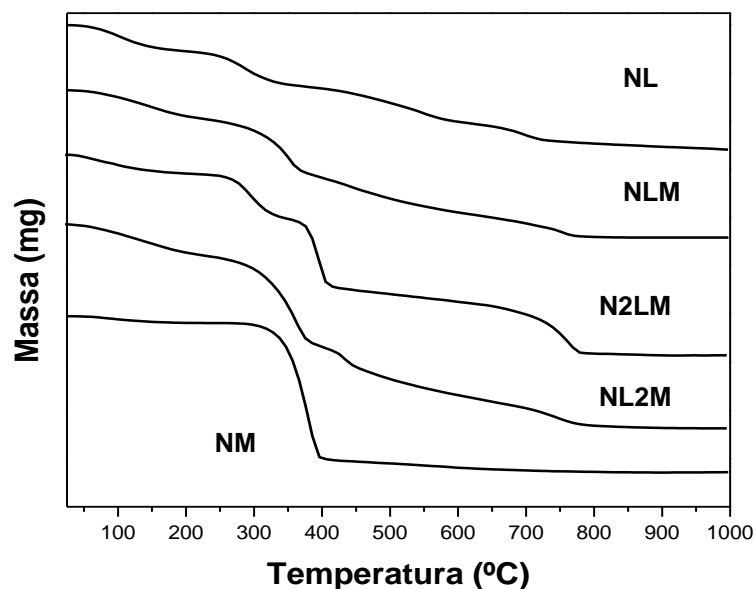
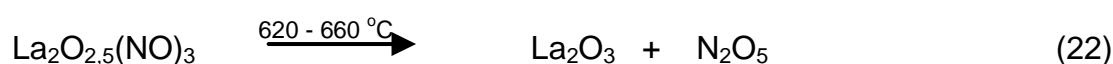
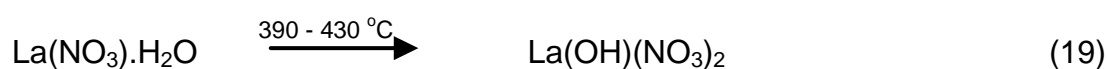


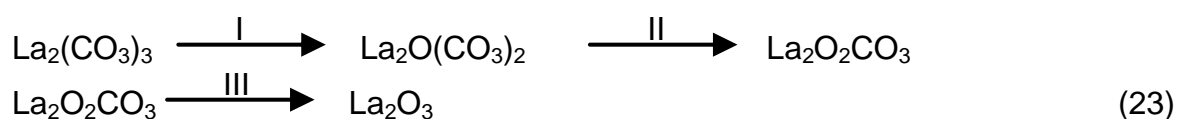
Figura 5.6. Curvas de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores. Amostras: NL – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio; NLM – precursor do catalisador baseado em níquel óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. N2LM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. NL2M – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 1/2. NM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de magnésio.

Os eventos de perda de massa em temperaturas mais elevadas podem estar associados à decomposição de espécies nitrato e carbonato residuais.

Eventos de perda de massa observados na curva DTG do precursor do sistema níquel lantânio, na temperatura de 626°C, e deslocado para temperaturas mais altas nas curvas dos precursores mistos podem estar associados à decomposição de espécies de nitrato residuais nas amostras. É conhecido da literatura que a decomposição de espécies de nitrato, ocorre em várias etapas, mostradas nas equações 19 a 22.



O deslocamento dos eventos de perda de massa observados a 626°C nas curva da amostra “NL” para temperaturas mais altas nas curvas dos precursores mistos pode ser consequência da decomposição simultânea de espécies nitrato e carbonato. Algumas espécies de carbonato de lantânio são decompostas de acordo com as etapas I e II, em temperaturas variando na faixa de 420 a 550°C e III com temperatura na faixa de 670 a 710°C.



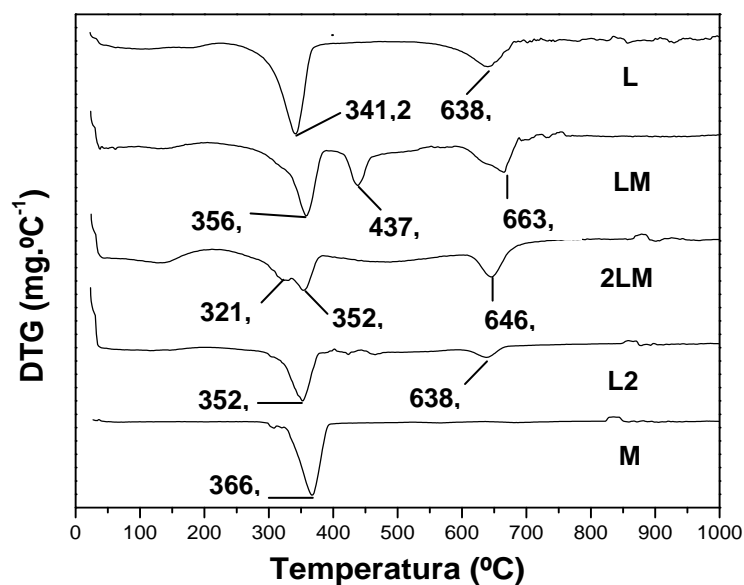


Figura 5.7. Curvas de DTG dos precursores dos óxidos. Amostras: L – precursor do óxido de lantânio; LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio na razão ½. M – precursor do óxido de magnésio.

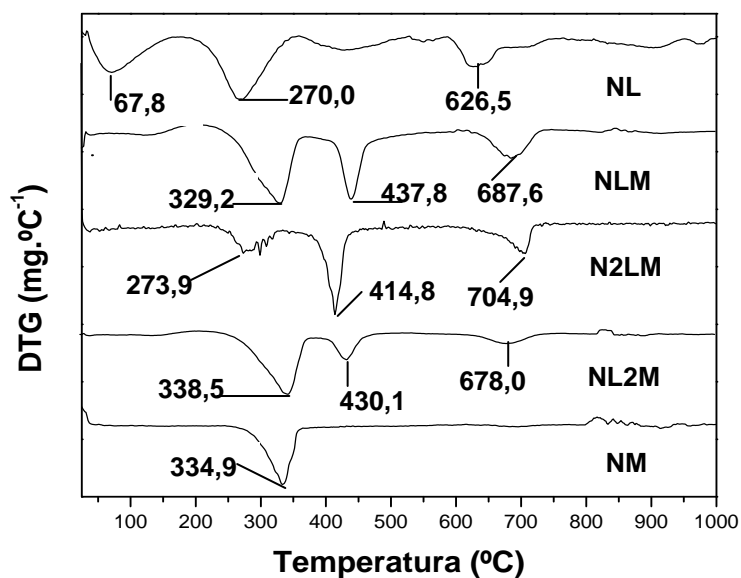


Figura 5.8. Curvas de DTG dos precursores dos catalisadores. Amostras: NL – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio; NLM – precursor do catalisador baseado em níquel óxido de lantânio e magnésio na razão 1/1. N2LM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão 2/1. NL2M – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de lantânio e magnésio na razão ½. NM – precursor do catalisador baseado em níquel e óxido de magnésio.

5.3 Difração de raios X

Os resultados de difração de raios X são apresentados nas Figuras 5.9 a 5.13, a composição de fases foi obtida comparando os resultados com as fichas JPSDC conforme mostrado nas Tabelas 5.5 a 5.24.

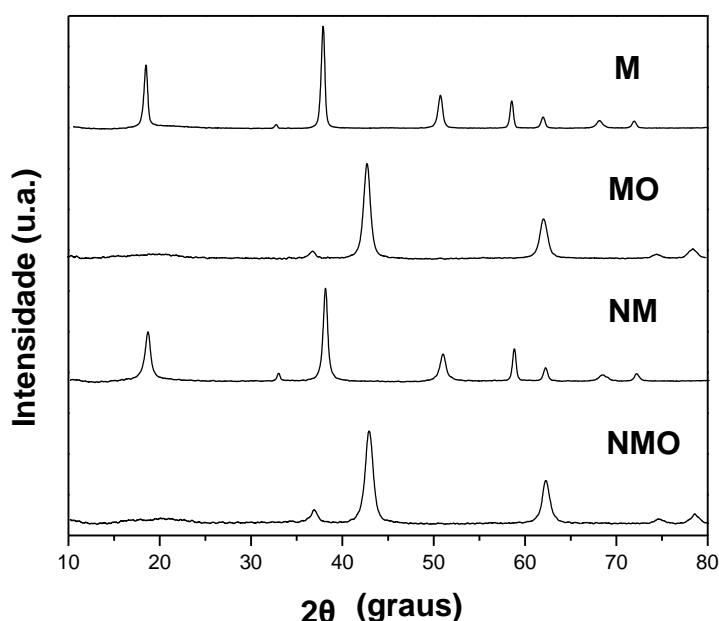


Figura 5.9. Difração de raios X das amostras baseadas em óxido de magnésio. Amostras: M – precursor do óxido de magnésio. MO – óxido de magnésio. NM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio. NMO – catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

Através da análise de difração de raios X nos sistemas a base de magnésio e magnésio níquel não calcinados, amostras “M” e “NM” na Figura 5.9, os picos predominantes são referentes à presença da fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conforme mostrado nas Tabelas 5.5 e 5.6. Nas amostras calcinadas a base de magnésio, “MO” e “NMO”, a fase predominante é o MgO (Tabelas 5.7 e 5.8). Além da existência da fase MgO na amostra “NMO”, a presença de níquel no sistema sugere a formação de fases entre níquel e magnésio com picos simultâneos a fase MgO , as fases observadas foram MgNiO_2 e $\text{MgO} \cdot 4\text{NiO} \cdot 6\text{O}$, conforme mostra a Tabela 5.8. Através da análise de TPR é possível evidenciar a formação de diferentes fases entre níquel e magnésio na amostra “NMO”. Magnésio e níquel formam solução sólida, a

estabilidade desse material origina perfis de redução do níquel característico de diferentes interações com o suporte.

Tabela 5.5. Distâncias interplanares calculadas do precursor do óxido de magnésio. Amostra M – precursor do óxido de magnésio. Ficha JPSDC 86-0441.

Amostra M		
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	Mg(OH)₂ Hexagonal 86-0441
18	4,78	4,71
32	2,72	2,71
37	2,37	2,34
50	1,79	1,77
58	1,57	1,56
62	1,49	1,48
68	1,37	1,35
72	1,31	1,30

Tabela 5.6. Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio. Amostra NM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio. Ficha JPSDC 86-0441.

Amostra NM		
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	Mg(OH)₂ Hexagonal 86-0441
18	4,78	4,71
32	2,72	2,71
38	2,37	2,34
50	1,79	1,77
58	1,57	1,56
62	1,49	1,48
68	1,37	1,35
72	1,31	1,30

Tabela 5.7. Distâncias interplanares calculadas do óxido de magnésio. Amostra MO – óxido de magnésio. Ficha JPSDC 78-0430.

Amostra MO		
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	MgO Cúbico 78-0430
37	2,43	2,43
43	2,11	2,10
62	1,49	1,48
74	1,27	1,27
78	1,21	1,21

Tabela 5.8. Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio. Amostra NMO – catalisador de níquel sobre óxido de magnésio. Fichas JPSDC 78-0430; 34-0410 e 03-0999.

Amostra NMO				
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	MgO Cúbico 78-0430	MgO.4NiO.6O Cúbico 34-0410	MgNiO₂ Cúbico 03-0999
37	2,44	2,43	2,42	2,42
43	2,11	2,10	2,10	2,10
62	1,49	1,48	1,48	1,48
74	1,27	1,27	1,26	1,26
78	1,21	1,21	1,21	1,21

A Figura 5.10 apresenta os difratogramas das amostras à base do óxido de lantânio e as Tabelas 5.9 e 5.12 a composição de fases obtidas comparando os resultados com as fichas JPSDC.

Nos sistema a base de lantânio e lantânio níquel é possível observar nos precursores a predominância da fase $\text{La}(\text{OH})_3$. Através do difratograma é possível perceber que a presença do níquel diminui a cristalinidade sistema, sendo o precursor “NL” menos cristalino do que o sistema “L”.

Após a calcinação dos materiais é possível perceber o surgimento de novos picos referentes às fases LaOOH e o La_2O_3 em detrimento a fase $\text{La}(\text{OH})_3$.

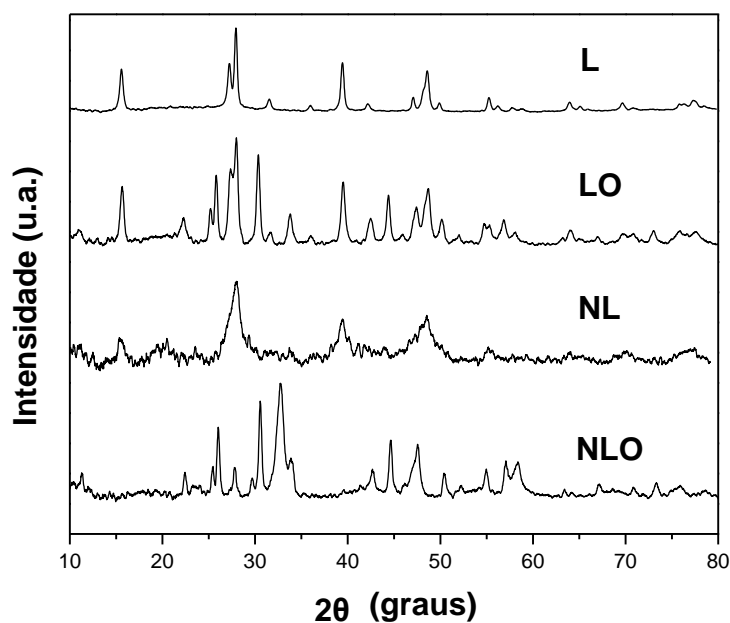


Figura 5.10. Difração de raios X das amostras baseadas em óxido de lantânio. Amostras: L – precursor do óxido de lantânio. LO – óxido de lantânio. NL – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. NLO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio.

Tabela 5.9. Distâncias interplanares calculadas do precursor do óxido de lantânio. Amostra: L – precursor do óxido de lantânio. Ficha JPSDC 83-2034.

Amostra L		
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La(OH) ₃ Hexagonal 83-2034
15	5,66	5,67
27	3,27	3,27
28	3,18	3,18
31	2,83	2,83
36	2,49	2,49
39	2,30	2,28
42	2,14	2,14
47	1,92	1,92
48	1,89	1,89
49	1,87	1,87
55	1,66	1,66
63	1,45	1,45
69	1,35	1,35

Tabela 5.10. Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel sobre o óxido de lantânio. Amostra: NL – precursor do catalisador de níquel sobre o óxido de lantânio. Ficha JPSDC 83-2034.

Amostra NL		
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La(OH) ₃ Hexagonal 83-2034
15	5,68	5,66
28	3,19	3,18
32	2,77	2,83
39	2,28	2,28
48	1,87	1,89
55	1,66	1,66

Comparando as Tabelas 5.9 e 5.10 é possível observar o efeito do níquel no sistema, a quantidade de picos referentes à fase La(OH)₃ reduziu, porém sem identificação de novas fases no sistema.

Nos difratogramas das amostras calcinadas observa-se a presença da fase La₂O₂CO₃ evidenciada por um pico em 2 θ igual a 22 (Figura 5.10, Tabela 5.11) que não havia nos difratogramas dos precursores, pico esse referente à presença de espécies de oxicarbonato de lantânio, proveniente da adsorção do CO₂ atmosférico durante a calcinação ao ar, já que na síntese desse sólido não foi usado carbonato como ocorreu nos sistemas mistos. A presença de espécies de carbonato também foi identificada através da técnica de infravermelho.

Mesmo após a calcinação a 600°C durante duas horas ainda é possível observar picos referentes à presença da fase La(OH)₃, coerente com as informações de decomposição térmica desse material apresentado no tópico “análise térmica” nas curvas de DTG, Figura 5.7. Através do difratograma da amostra “LO” é possível notar a presença das principais fases da decomposição térmica do La(OH)₃ (LaOOH e La₂O₃). Em 2 θ igual a 33 o pico corresponde à fase La(NO₃)₃ do nitrato provavelmente remanescente da síntese, de fase na definida na ficha JPSDC.

Em 2 θ aproximadamente 27, tem-se o pico mais intenso do sistema “LO” relacionado à presença da fase La₂O₃ que também está presente na amostra “NLO” de forma mais discreta.

Tabela 5.11. Distâncias interplanares calculadas do óxido de lantânio. Amostra: LO – óxido de lantânio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 25-0424 e 83-2034.

Amostra LO						
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La ₂ O ₃ Hexagonal 83-1355	LaOOH Monoclínico 77-2349	La(NO ₃) ₃ --- 84-1112	La ₂ O ₂ CO ₃ Hexagonal 25-0424	La(OH) ₃ Hexagonal 83-2034
15	5,65					5,66
22	3,99				3,98	
26	3,46	3,51			3,44	
27	3,22	3,21			3,22	3,27
30	2,94		2,91		2,93	
31	2,82		2,83			2,83
33	2,65			2,67		
36	2,49			2,50		2,49
39	2,28			2,29		2,28
42	2,13		2,10		2,12	2,14
44	2,04	2,02	2,04		2,03	
47	1,91		1,90		1,91	1,92
48	1,87		1,87			1,87
50	1,82	1,82	1,82		1,81	
51	1,76	1,75	1,74		1,76	
54	1,67	1,69	1,66		1,67	1,66
56	1,62	1,60	1,62		1,61	
64	1,45	1,46	1,45			1,45
73	1,29	1,30	1,30			

Tabela 5.12. Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. Amostra: NLO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 25-0424 e 88-0633.

Amostra NLO						
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La ₂ O ₃ Hexagonal 83-1355	LaOOH Monoclínico 77-2349	La(NO ₃) ₃ --- 84-1112	La ₂ O ₂ CO ₃ Hexagonal 25-0424	LaNiO ₃ Romboédrico 88-0633
22	3,96				3,98	
25	3,50	3,51				
26	3,42				3,44	
28	3,20	3,21			3,22	
30	2,92		2,91		2,93	
32	2,73					2,72
33	2,64			2,67	2,65	
42	2,11		2,10		2,12	
44	2,02	2,02	2,04		2,03	
47	1,91		1,90		1,91	1,91
50	1,80	1,82	1,82		1,81	
55	1,67		1,66		1,67	
57	1,61	1,60	1,62		1,61	
58	1,58		1,58	1,56		1,57
67	1,39		1,40			

No sistema “NLO”, o pico mais intenso correspondente ao valor de 2θ aproximadamente 32, é associado à formação de perovskita (LaNiO₃) que se repete em 2θ igual a 47.

Em 2θ igual a 26 ocorre o pico referente à fase La₂O₂CO₃ proveniente da adsorção de CO₂ atmosférico durante a calcinação ao ar. Em 2θ igual a 25 o pico corresponde à fase La₂O₃.

Os picos a partir dos valores de 2θ superiores a 42 apresentam distâncias interplanares correspondentes a mais de uma fase, não sendo possível afirmar a que fase exclusiva o pico corresponde.

A Figura 5.11 apresenta os difratogramas das amostras à base de lantânio e magnésio na proporção 1:1.

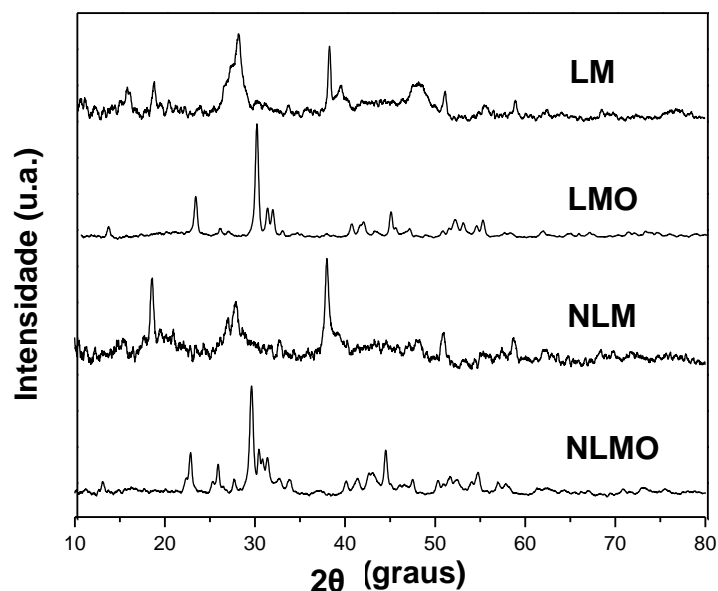


Figura 5.11. Difratogramas de raios X dos materiais a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1. Amostras: LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio. LMO – óxido de lantânio e magnésio. NLM – precursor do níquel sobre óxido de lantânio e magnésio. NLMO – níquel sobre óxido de lantânio e magnésio.

A composição de fases existentes no sistema lantânio/magnésio 1:1 são apresentadas nas Tabelas 5.13 a 5.16.

Tabela 5.13. Distâncias interplanares calculadas do precursor a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1. Amostras: LM – precursor do óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-2034; 86-0441.

Amostra LM			
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	La(OH) ₃	Mg(OH) ₂
		Hexagonal 83-2034	Hexagonal 86-0441
15	5,62	5,67	
18	4,78		4,71
28	3,19	3,18	
38	2,36		2,34
39	2,29	2,28	
51	1,79		1,77
58	1,57		1,56

O sistema “LM” (precursor do óxido misto na proporção 1:1) apresenta as mesmas fases presentes nas amostras “M” e “L” com picos distintos das fases La(OH)_3 e Mg(OH)_2 ambos com estrutura hexagonal.

Tabela 5.14. Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1. Amostras: NLM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-2034; 86-0441 e 88-0633.

Amostra NLM				
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La(OH)₃	Mg(OH)₂	LaNiO₃
		Hexagonal 83-2034	Hexagonal 86-0441	Romboédrico 88-0633
18	4,75		4,71	
27	3,29	3,27		
28	3,20	3,18		
32	2,73			2,72
38	2,36		2,34	
50	1,79		1,77	
58	1,57	1,57	1,56	1,57

O sistema “NLM” (precursor do catalisador de níquel sobre o óxido misto na proporção 1:1) apresenta além das fases presentes na amostra “LM” um pico característico da fase perovskita (LaNiO_3), em 2θ igual a 32. A formação de perovskita também foi observada na amostra “NLO” (catalisador de níquel sobre óxido de lantânio).

Tabela 5.15. Distâncias interplanares calculadas do óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1. Amostras: LMO – óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 25-0424 e 27-0759.

Amostra LMO						
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La ₂ O ₃ Hexagonal 83-1355	LaOOH Monoclínico 77-2349	La(NO ₃) ₃ --- 84-1112	La ₂ O ₂ CO ₃ Hexagonal 25-0424	MgO ₄ Romboédrico 27-0759
13	6,72			6,74		
22	3,89			3,90		3,89
29	3,01		3,03	3,01		
30	2,90		2,91		2,93	2,90
31	2,85		2,87	2,84		
40	2,24			2,25		
41	2,18		2,17	2,17		
44	2,03		2,02	2,05	2,03	
46	1,95		1,96	1,95		1,93
51	1,77		1,77	1,77		
52	1,74	1,75	174	1,74		
53	1,69	1,69		170		
54	1,67			1,68	1,67	

No sistema “LMO” é possível observa a presença de óxido de lantânio e da espécie LaOOH originaria da primeira desidratação do hidróxido de lantânio, nesse sistema não foi observado linhas de difração referente à espécie La(OH)₃, encontrado na amostra “LO” mas permanecem a presença das fases de nitrato de lantânio e oxicarbonato de lantânio, na síntese dos sistemas misto foi utilizado carbonato.

Com relação às fases a base de magnésio, ocorre mudança em relação à fase presente na amostra “MO” onde não foi possível identificar a presença da fase MgO e sim linhas de difração características da espécie MgO₄, porém com picos simultâneos a outras espécies (Tabela 5.15).

Tabela 5.16. Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre o óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:1. Amostras: NLMO – catalisador de níquel suportado em óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 88-0633; 25-0424 e 27-0759.

Amostra NLMO							
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	La ₂ O ₃ Hexagonal 83-1355	LaOOH Monoclínico 77-2349	La(NO ₃) ₃ --- 84-1112	LaNiO ₃ Romboédrico 88-0633	La ₂ O ₂ CO ₃ Hexagonal 25-0424	MgO ₄ Romboédrico 27-0759
22	3,88			3,90			3,89
26	3,43					3,44	
28	3,21	3,21				3,22	
29	3,01		3,03	3,01			
30	2,93		2,91			2,93	
31	2,89		2,87				2,90
33	2,64			2,67		2,65	
40	2,24			2,25	2,22		
41	2,11		2,10			2,12	
42	2,09			2,09			
44	2,03	2,02	2,02	2,05		2,03	
47	1,91		1,92		1,91	1,91	1,93
51	1,76	1,75	1,74			1,76	
54	1,67	1,69		1,68		1,67	
56	1,61	1,60	1,62	1,59		1,61	

A presença de níquel no sistema 1:1 gerou alteração em relação à amostra “LMO” devido ao surgimento da fase da perovskita (LaNiO₃), com estrutura romboédrica.

Através da observação do difratograma no sistema “NLMO” não foi possível identificar a presença de solução sólida formada entre níquel e magnésio, como ocorre na amostra “NMO”. Picos referente à fase perovskita aparecem simultâneo aos picos da fase La(NO₃)₃ e LaOOH, na amostra “NLMO”, é razoável admitir que nessa proporção de lantânio e magnésio a formação de perovskita seja favorecida na calcinação dos materiais em detrimento a formação da solução sólida de magnésio e níquel.

A Figura 5.12 apresenta os difratogramas de raios X dos sistemas à base de lantânio e magnésio na proporção 2:1.

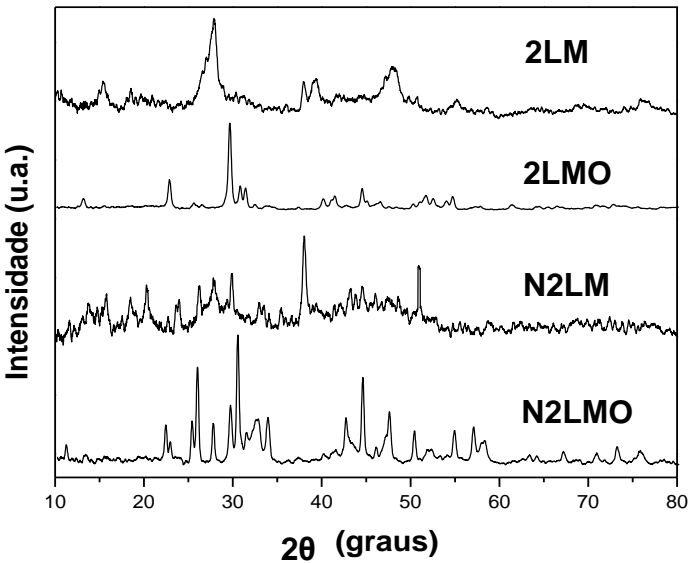


Figura 5.12. Difratomogramas de raios X dos materiais a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1. Amostras: 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio. 2LMO – óxido de lantânio e magnésio. N2LM – precursor do níquel sobre óxido de lantânio e magnésio. N2LMO – níquel sobre óxido de lantânio e magnésio.

As composições de fases dos sólidos baseados em óxidos mistos de lantânio e magnésio nas proporções 2:1 são apresentadas nas Tabelas 5.17 a 5.20.

Tabela 5.17. Distâncias interplanares calculadas do precursor a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1. Amostras: 2LM – precursor do óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-2034 e 86-0441.

Amostra 2LM			
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	La(OH) ₃ Hexagonal 83-2034	Mg(OH) ₂ Hexagonal 86-0441
15	5,72	5,67	
27	3,29	3,27	
28	3,20	3,18	
38	2,36		2,34
39	2,29	2,28	
47	1,92	1,92	
48	1,89	1,89	

Tabela 5.18. Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1. Amostras: N2LM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-2034; 86-0441 e 25-0424.

Amostra N2LM				
		La(OH)₃	Mg(OH)₂	La₂O₂CO₃
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	Hexagonal 83-2034	Hexagonal 86-0441	Hexagonal 25-0424
24	3,58	3,59		
26	3,43			3,44
27	3,29	3,30		
29	3,05			
38	2,34	2,33	2,34	
43	2,10			2,12
50	1,76		1,77	1,76

Nos sistemas lantânio/magnésio na proporção 2:1 (Figura 5.12) é possível observar a presença de maior número de picos relacionados à formação de oxicarbonatos após calcinação em relação ao sistema na proporção 1:1, isto pode estar associado à forte interação do carbonato com o óxido de lantânio que neste sistema se apresenta em maior quantidade.

Tabela 5.19. Distâncias interplanares calculadas do óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1. Amostras: 2LMO – óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 25-0424 e 27-0759.

Amostra 2LMO						
		La₂O₃	LaOOH	La(NO₃)₃	La₂O₂CO₃	MgO₄
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	Hexagonal 83-1355	Monoclínico 77-2349	--- 84-1112	Hexagonal 25-0424	Romboédrico 27-0759
13	6,75			6,74		
22	3,90			3,90		3,89
29	3,02		3,03	3,01		
30	2,91		2,91		2,93	2,90
31	2,85		2,83	2,84		
40	2,25			2,25		
41	2,18		2,17	2,17		
44	2,03	2,02	2,02	2,05	2,03	
51	1,77		1,77	1,77	1,76	
52	1,74	1,75	174	1,74	1,75	
53	1,70	1,71		170		
54	1,68	1,69		1,68	1,67	

Tabela 5.20. Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre o óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 2:1. Amostras: N2LMO – catalisador de níquel suportado em óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 88-0633; 25-0424 e 27-0759.

Amostra N2LMO							
2 θ (graus)	d (Å) \pm 0,05	La ₂ O ₃ Hexagonal 83-1355	LaOOH Monoclínico 77-2349	La(NO ₃) ₃ --- 84-1112	La ₂ O ₂ CO ₃ Hexagonal 25-0424	LaNiO ₃ Romboédrico 88-0633	MgO ₄ Romboédrico 27-0759
22	3,98				3,98		
23	3,90			3,90			3,89
25	3,52	3,51			3,53		
26	3,44				3,44		
27	3,22	3,21			3,22		
29	3,02		3,03	3,01			
30	2,94		2,91	2,92	2,93		
31	2,85		2,87	2,84			
33	2,65			2,62	2,65		
42	2,12		2,10		2,12		
44	2,03	2,02	2,02	2,05	2,03		
47	1,91		1,90		1,91	1,91	
50	1,81	1,82	1,81	1,80	1,81		
54	1,67	1,69	1,65	1,68	1,67		
57	1,61	1,60	1,62	1,62	1,61		
58	1,58		1,58	1,59			
67	1,39		1,40				
73	1,29	1,30	1,30				1,27

A Figura 5.13 apresenta os difratogramas de raios X dos sistemas à base de lantânio e magnésio na proporção 1:2.

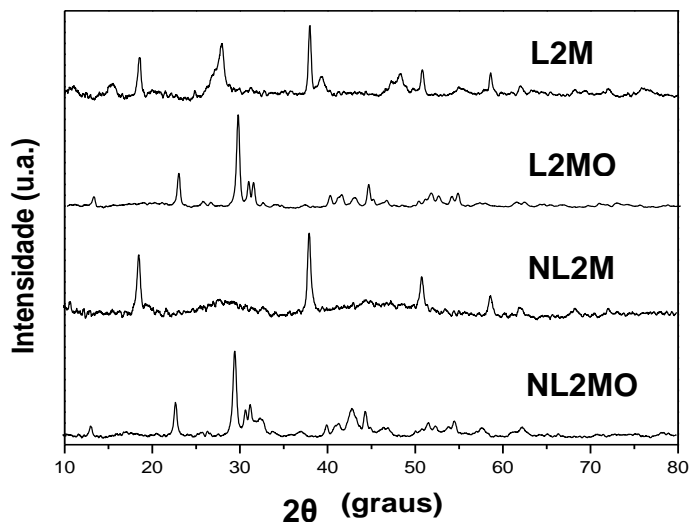


Figura 5.13. Difratogramas de raios X dos materiais a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2. Amostras: L2M – precursor do óxido de lantânio e magnésio. L2MO – óxido de lantânio e magnésio. NL2M – precursor do níquel sobre óxido de lantânio e magnésio. NL2MO – níquel sobre óxido de lantânio e magnésio.

As Tabelas 5.21 a 5.24 apresentam a composição de fases do sistema à base do óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2.

Tabela 5.21. Distâncias interplanares calculadas do precursor a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2. Amostras: 2LM – precursor do óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-2034 e 86-0441.

Amostra L2M			
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	La(OH) ₃ Hexagonal 83-2034	Mg(OH) ₂ Hexagonal 86-0441
18	4,77		
28	3,19	3,18	
38	2,36		2,35
39	2,29	2,28	
48	1,88	1,88	
51	1,79		1,77
58	1,57	1,57	

Tabela 5.22. Distâncias interplanares calculadas do precursor do catalisador de níquel a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2. Amostras: NL2M – precursor do catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-2034; 86-0441 e 77-2349.

Amostra NL2M				
		La(OH)₃	Mg(OH)₂	LaOOH
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	Hexagonal 83-2034	Hexagonal 86-0441	Monoclínico 77-2349
18	4,74		4,71	
38	2,36		2,35	2,33
50	1,79		1,77	1,79
58	1,57		1,56	1,58
62	1,49	1,50	1,48	1,47

Tabela 5.23. Distâncias interplanares calculadas do óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2. Amostras: 2LMO – óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 25-0424 e 27-0759.

Amostra L2MO						
		La₂O₃	LaOOH	La(NO₃)₃	La₂O₂CO₃	MgO₄
2 θ (graus)	d (Å)± 0,05	Hexagonal 83-1355	Monoclínico 77-2349	--- 84-1112	Hexagonal 25-0424	Romboédrico 27-0759
13	6,75			6,74		
22	3,90			3,90		3,89
29	3,02		3,03	3,01		
30	2,90		2,91		2,93	2,90
31	2,86		2,87	2,84		
40	2,25			2,25		
41	2,20		2,20	2,21		
42	2,10			2,09		
44	2,03	2,02	2,02		2,03	
51	1,77		1,77	1,77	1,76	
52	1,74	1,75	1,74	1,74	1,75	
53	1,70	1,71		1,70		
54	1,68	1,69		1,68	1,67	

De forma geral, os sistemas mistos apresentam composições parecidas entre si mesmo diante das variações na proporção de lantânio e magnésio. Destaque para a formação de oxicarbonato de lantânio na amostra “N2LM”, material não calcinado mas com maior quantidade de lantânio que os outros sistemas e para formação da perovskita nos sistemas com lantânio e níquel que não ocorreu na amostra “NL2MO” em que apresenta o maior teor de magnésio.

Tabela 5.24. Distâncias interplanares calculadas do catalisador de níquel sobre o óxido a base de lantânio e magnésio na proporção 1:2. Amostras: NL2MO – catalisador de níquel suportado em óxido misto de lantânio e magnésio. Fichas JPSDC 83-1355; 77-2349; 84-1112; 34-0410 e 27-0759.

Amostra NL2MO						
2 θ (graus)	d (\AA) \pm 0,05	La₂O₃ Hexagonal 83-1355	LaOOH Monoclínico 77-2349	La(NO₃)₃ --- 84-1112	MgO.4NiO.6O Cúbico 34-0410	MgO₄ Romboédrico 27-0759
23	3,88			3,90		3,89
29	3,01		3,03	3,01		
30	2,89		2,87			2,90
31	2,84		2,83	2,84		
40	2,24			2,25		
41	2,17		2,17			
43	2,10		2,10	2,09	2,10	
44	2,03	2,02	2,02	2,05		
54	1,67		1,66	1,68		
57	1,59		1,59	1,59		
62	1,48	1,46			1,48	

Nos sistemas lantânio/magnésio na proporção 1:2 reaparece picos referentes a solução sólida formada entre magnésio e níquel (MgO.4NiO.6O e MgNiO₂ este ultimo com valores de distâncias interplanares iguais a espécie MgO.4NiO.6O), que só ocorreu na amostra “NMO”. Indicando que nessa proporção de lantânio e magnésio a formação da solução sólida é favorecida em relação a formação da perovskita.

5.4 Difração de raios X dos catalisadores reduzidos e usados na reação de reforma do etanol

A redução das espécies de níquel e conseqüente formação do níquel metálico foi acompanhada por difração de raios X. Inicialmente foram realizados experimentos com o sistema níquel-óxido de lantânio, reduzindo as amostras com hidrogênio a 400, 600 e 800°C por das horas à vazão constante de 5 ml.min⁻¹. Os sistemas resultantes foram analisados por DRX.

Não houve alteração no difratograma da amostra reduzida a 400°C (Figura 5.14) em relação à amostra calcinada, apesar do pico de máximo consumo de hidrogênio na redução a temperatura programada do “NLO” aparecer em 385°C (Figura 5.27) ausência do pico da fase metálica do níquel no difratograma pode ser relacionada à possibilidade da espécie estar presente na forma de pequenos aglomerados com baixa cristalinidade, o que dificulta a identificação através de difração de raios x. De qualquer forma os resultados de TPR indicam que algumas fases de níquel são reduzidas a temperaturas mais elevadas. De fato foram observadas nos difratogramas das amostras NL600 e NL800 o pico relacionado à presença do níquel metálico com 2θ aproximadamente 40 (Figura 5.14) a mesma proporção o desaparecimento de uma linha de difração correspondente à perovskita. O mesmo pico permaneceu após redução das amostras a 800°C.

Com base nestes resultados e nos procedimento de redução foi realizado com todos os catalisadores a 800°C. O pico referente à fase do níquel metálico permanece nos catalisadores com exceção ao catalisador Ni/MgO em que o difratograma não apresenta mudanças em relação a amostra “NMO” (Figura 5.19). Isto pode ser explicado considerando os resultados de redução termoprogramada. Na curva de redução à temperatura programada da amostra “NMO” observa-se um pico de redução de maximizado na temperatura de 506°C.

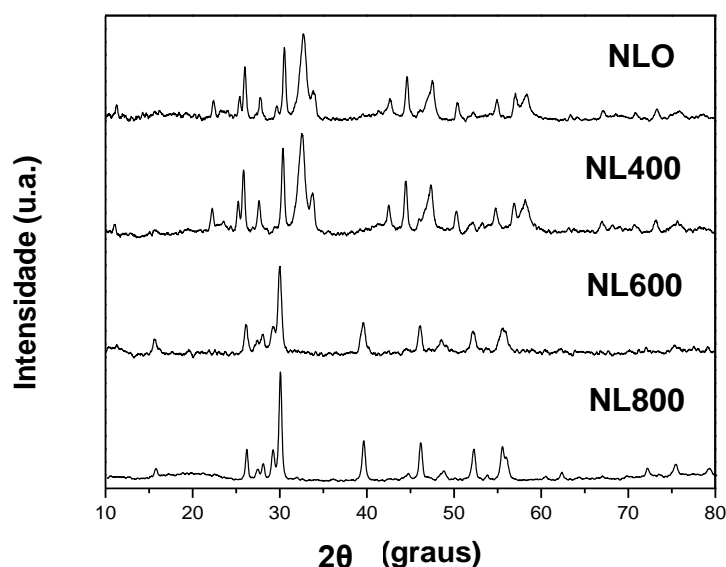


Figura 5.14. Difratogramas da amostra “NLO” reduzido a diversas temperaturas. Amostra NLO: níquel sobre óxido de lantânio, NL400, NL600 e NL800: níquel sobre óxido de lantânio reduzido a 400,600 e 800°C, respectivamente.

As Figuras 5.15 a 5.19 apresentam os difratogramas das amostras reduzidas com hidrogênio a 800°C por duas horas.

Nas amostras contendo lantânio é possível observar a presença de fase relacionada a níquel metálico nos picos em 2θ aproximadamente 40 e 44, com distancia interplanar 2,30 e 2,03 respectivamente (comparado pela ficha JCPDS 45-1027).

O níquel suportado possui estrutura cristalina do tipo hexagonal, os picos sobre os suportes com maior teor de lantânio são mais intensos do que os suportes com maiores teor de magnésio. Na amostra “NMO” não é identificado pico correspondente à fase do níquel metálico. Esse resultado sugere que há partículas de NiO amorfo aos raios x sobre o suporte de óxido de magnésio e que as partículas de óxido de níquel que compõem a solução do sólida não foram reduzidas a essa temperatura (González -Cortés 2007).

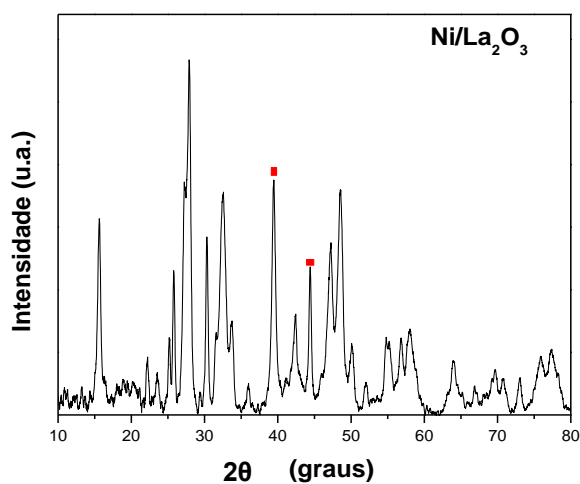


Figura 5.15 Difratoograma da amostra “NLO” reduzido a 800°C .

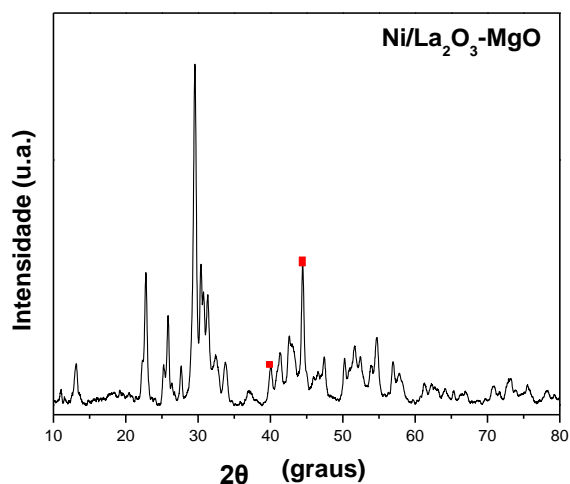


Figura 5.16 Difratoograma da amostra “NLMO” reduzido a 800°C .

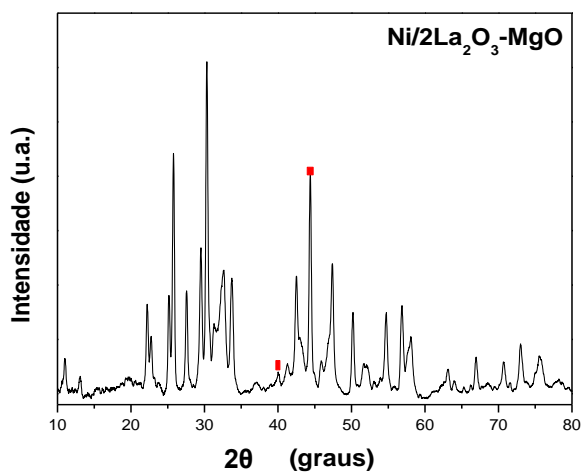


Figura 5.17 Difratoograma da amostra “N2LMO” reduzido a 800°C .

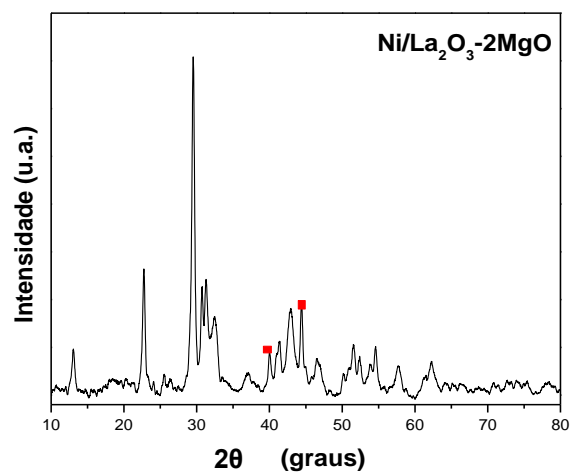


Figura 5.18 Difratoograma da amostra “NL2MO” reduzido a 800°C .

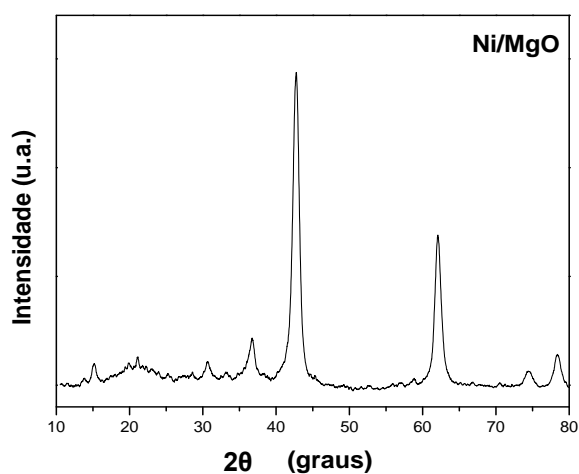


Figura 5.19 Difratoograma da amostra “NMO” reduzido a 800°C .

Em vermelho nos difratogramas o pico referente ao níquel metálico.

A Figura 5.20 apresenta os difratogramas dos catalisadores após teste catalítico.

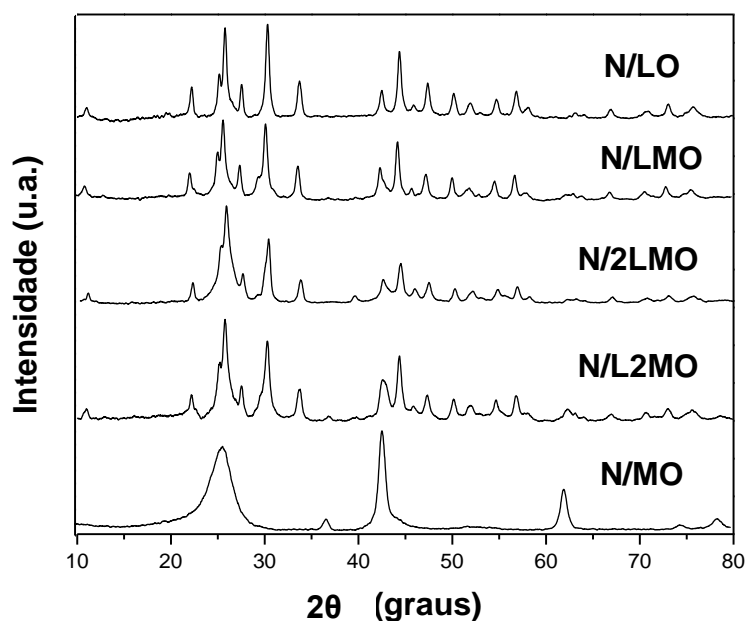


Figura 5.20. Difratogramas dos catalisadores após teste catalítico. N/LO – Níquel suportado em óxido de lantânio. N/LMO – Níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio na proporção 1:1. N/2LMO – Níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio na proporção 2:1. N/L2MO – Níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio na proporção 1:2. N/MO – Níquel suportado em óxido de magnésio.

Os perfis dos difratogramas dos catalisadores contendo lantânio apresentam mudança em relação aos catalisadores reduzidos a 800°C e semelhança muito grande entre si. Em 2θ igual a 13 aparece com maior destaque o pico da fase LaMg_2Ni_9 (ficha JCPDS 50-0454) que em outros difratogramas apareceu com bastante ruído. O pico do níquel metálico permanece em 2θ aproximadamente 44. No catalisador Ni/MgO aparece um pico largo em 2θ aproximadamente 25 que pode está relacionado a formação de fases do óxido de magnésio com espécies do meio reacional, como carbonato, em que a fase identificada foi da espécie $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ através da ficha JCPDS 31-0804.

5.5 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier

Os resultados de infravermelho são apresentados nas Figuras de 5.22 a 5.26. Nos espectros de infravermelho é possível observar a presença de bandas de hidroxilas deslocadas de 3760 cm^{-1} para regiões próximas a 3600 cm^{-1} , essas bandas permanecem nos materiais mesmo depois de calcinados, evidenciando que fases associadas a hidróxidos permaneceram mesmo depois da calcinação, fato também confirmado pela análise de DRX.

As bandas de absorção de hidroxilas deslocadas podem ser atribuídas às vibrações das ligações de espécies hidroxicarbonatos que ocorrem nessa região do espectro (Ivanova, 2004). As espécies hidroxicarbonatos podem ter três origens no material: a permanência de carbonato mesmo depois da calcinação dos óxidos mistos, a adsorção de CO_2 atmosférico a partir da ligação com os sítios do tipo O^{2-} e OH^- e como impureza dos reagentes (Ivanova, 2005).

As diversas bandas de absorção na região de $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas às formas como o carbonato está ligado ao cristal, conforme Tabela 5.25 (Davydov, 1995; Valange 2007).

Tabela 5.25. Formas de ligação do carbonato nas superfícies dos óxidos de lantânio e magnésio e respectivas regiões do espectro.

Tipo de ligação do carbonato	Número de onda (cm^{-1})	
	MgO	La_2O_3
Simétrico	1450 – 1440	-
Monodentado	1530 – 1520 e 1405 - 1395	1500 - 1400
	1585 e 1385 - 1370	1585 e 1350
Bidentado	1630 – 1620 e 1315 - 1310	-
Bicarbonato	1690 - 1680	-

As espécies simétrico, monodentado e bidentado envolve a ligação com sítios O^{2-} superficiais, enquanto que o bicarbonato é a ligação com sítios OH^- (Davydov, 1995). A existência dessas espécies de carbonato revela a presença de

sítios básicos na superfície dos cristais, as espécies ligadas através da forma monodentada são relacionadas a sítios básicos mais fortes que as espécies ligadas de forma bidentada (Davydov, 1995).

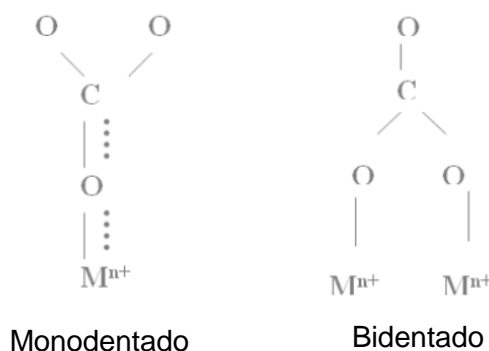


Figura 5.21. Principais espécies de carbonatos formados na superfície do óxido (Souza, 2007).

A Figura 5.22 apresenta os espectros de infravermelho das amostras a base de lantânio.

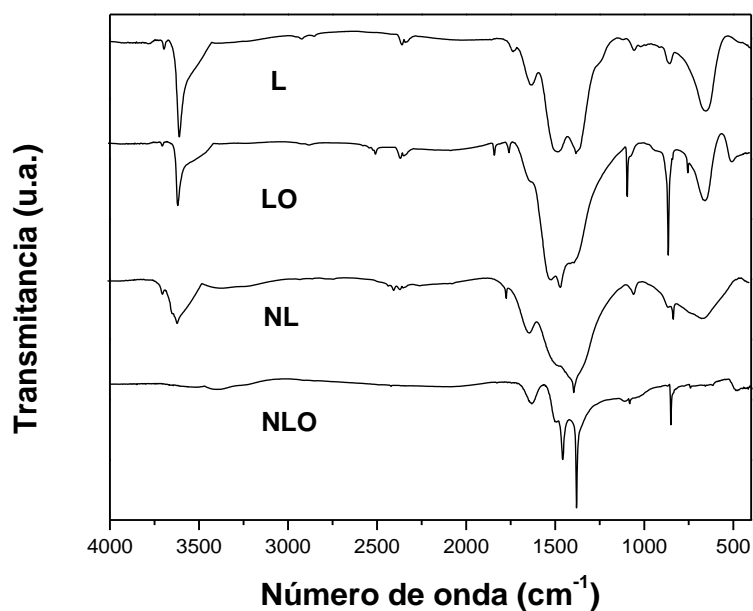


Figura 5.22. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido de lantânio : L – precursor do óxido de lantânio, LO – óxido de lantânio, NL – precursor do níquel sobre óxido de lantânio e NLO – níquel sobre óxido do lantânio.

Na obtenção dos sistemas formados por níquel e lantânio, não foi utilizado carbonato na síntese, portanto neste caso a presença de bandas associadas ao carbonato presentes nos precursores pode ser relacionada a impurezas dos reagentes. Por outro lado, as bandas de carbonato observadas nos óxidos (LO e NLO) provavelmente são associadas a adsorção de CO_2 (Figura 5.22) atmosférico a partir da ligação com os sítios do tipo O^{2-} e OH^- . Esses resultados concordam com os valores da análise de carbono listados na Tabela 5.26.

É possível observar ainda, presença de bandas de nitrato remanescente da síntese dos materiais em regiões próximas a 1200 cm^{-1} . Nas amostras “L”, “LO” e “NL” as bandas de vibração na região de 3620 cm^{-1} , indicam a presença de ligação do tipo OH^- , da água presente na estrutura dos precursores e que permanece no óxido de lantânio (LO) evidenciando a presença de espécies de lantânio ainda hidratadas no material.

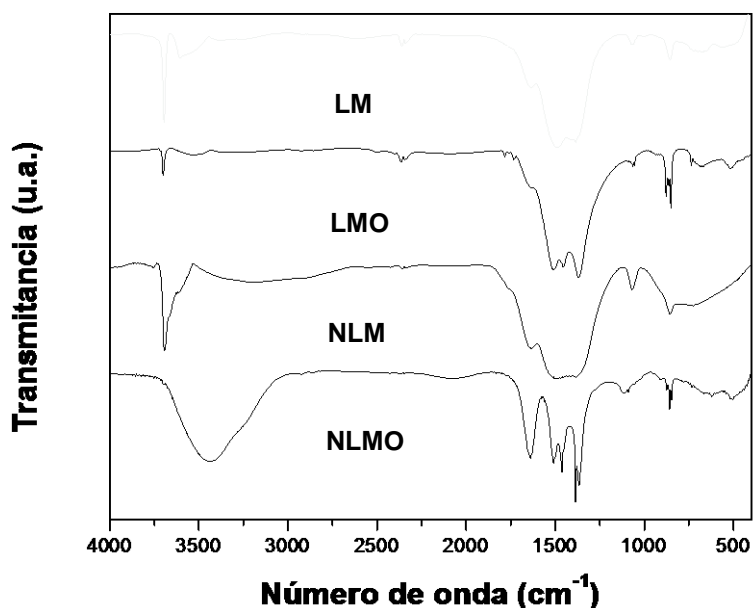


Figura 5.23. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:1: LM – precursor do óxido de lantânio e óxido de magnésio. LMO – óxido misto de lantânio e magnésio. NLM – precursor do níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio. NLMO – níquel sobre óxido de lantânio e magnésio.

A amostra NLO não apresenta mais a banda referente a presença de hidroxilas, indicando que a presença do níquel no sistema não favoreceu a formação de espécies hidratadas a base de lantânio, evento também observado pela análise termogravimétrica.

Nos sistemas LM (óxido de lantânio e magnésio na proporção 1:1) foi utilizado carbonato na síntese, o que justifica a bandas nos materiais LM e NLM, porém nos materiais calcinados é possível observar a presença das bandas de carbonato, indicando que nem todo carbonato utilizado na síntese foi eliminado na forma de CO_2 durante a calcinação e permanecem na superfície do material ligados aos sítios O^{2-} e OH^- .

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam os espectros de infravermelho dos sistemas mistos na proporção 2:1 e 1:2 respectivamente.

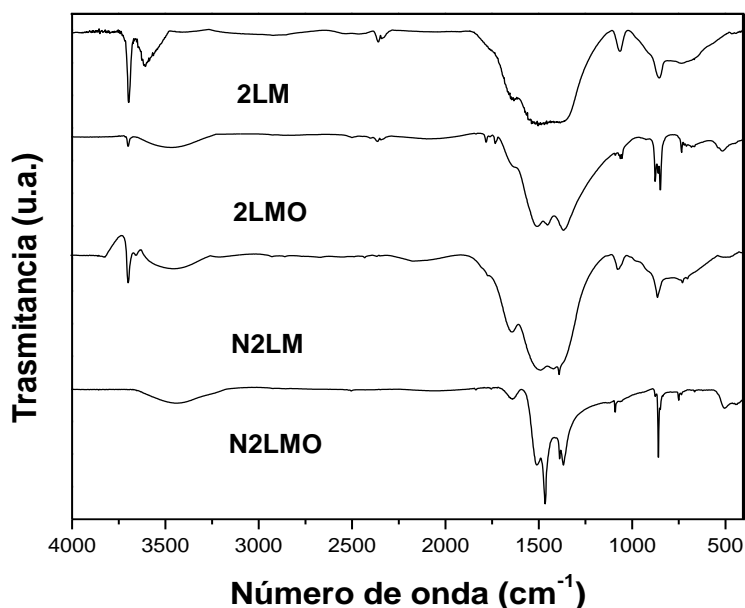


Figura 5.24. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 2:1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e óxido de magnésio. 2LMO – óxido misto de lantânio e magnésio, N2LM – precursor do níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio. N2LMO – níquel sobre óxido de lantânio e magnésio.

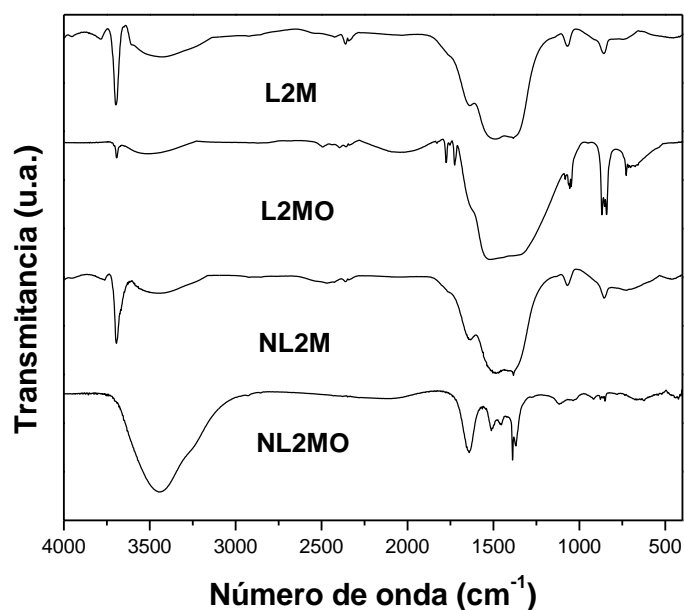


Figura 5.25. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de óxido misto de lantânio e magnésio na proporção 1:2. L2M – precursor do óxido de lantânio e óxido de magnésio. L2MO – óxido misto de lantânio e magnésio, NL2M – precursor do níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio. NL2MO – níquel sobre óxido de lantânio e magnésio.

Os espectros de infravermelho dos óxidos mistos não apresentam grandes mudanças em relação as proporções de lantânio e magnésio. Sendo eles muito mais parecidos com os espectros dos sólidos a base de lantânio do que os sólidos a base de magnésio.

De modo análogo aos sistemas por níquel e lantânio, não foi utilizado carbonato na síntese do sistema níquel magnésio, portanto também neste caso a presença de bandas associadas ao carbonato presentes nos precursores pode ser relacionada a impurezas dos reagentes. Entretanto os espectros são diferentes. As bandas de carbonato observadas nos óxidos, são bandas largas envelopantes de vários sinais (MO e NMO) provavelmente associadas a adsorção de CO_2 (Figura 5.26) atmosférico a partir da ligação com os sítios do tipo O^{2-} e OH^- . Esses resultados concordam com os valores da análise de carbono listados na Tabela 5.26.

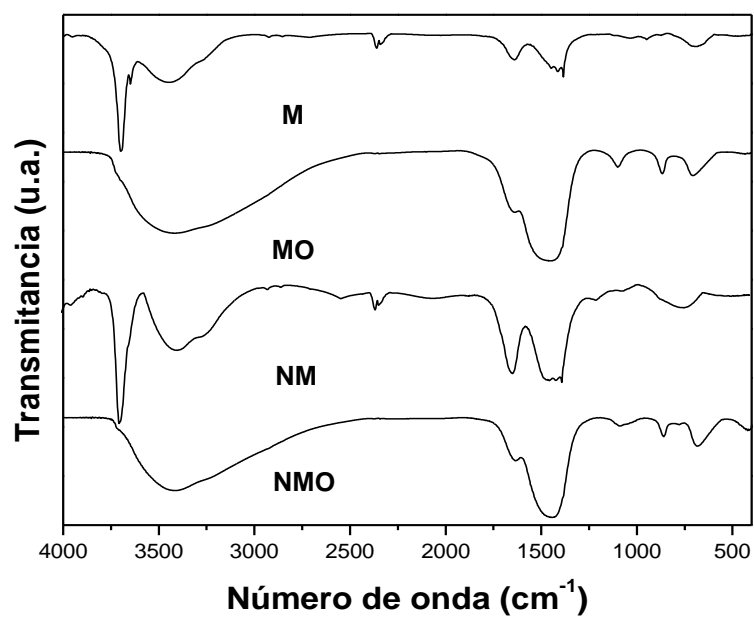


Figura 5.26. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras a base de magnésio: (M) precursor do óxido de magnésio, (MO) óxido de magnésio, (NM) precursor do níquel sobre óxido de magnésio e (NMO) níquel sobre óxido de magnésio.

5.6 Análise do teor de carbono

A Tabela 5.26 apresenta o percentual de carbono em cada amostra.

Tabela 5.26. Teor de carbono nas amostras.

Precusores		Calcinados	
Amostra	Teor de carbono (%)	Amostra	Teor de carbono (%)
L	1,09	LO	2,08
LM	3,12	LMO	3,17
2LM	3,26	2LMO	3,21
L2M	2,58	L2MO	2,64
M	0,307	MO	2,89
NL	0,669	NLO	1,39
NLM	2,61	NLMO	2,09
N2LM	3,18	N2LMO	1,93
NL2M	2,31	NL2MO	1,60
NM	0,398	NMO	2,35

Amostras: L – precursor do óxido de lantânio. LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. 2LM – precursor do óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. L2M – precursor do óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. M – precursor do óxido de magnésio. NL – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. NLM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. N2LM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. NL2M – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. NM – precursor do catalisador de níquel sobre óxido de magnésio. LO – óxido de lantânio. LMO – óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. 2LMO – óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. L2MO – óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. MO – óxido de magnésio. NLO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. NLMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. N2LMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. NL2MO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. NMO – catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

Os precursores mistos (LM, 2LM, L2M, NLM, N2LM, NL2M) foram preparados com uso de carbonato, isto explica o teor mais elevado do que nos sistemas simples (LM, NL, NM), nos quais o carbono presente pode ter origem apenas como contaminante dos reagentes na forma de carbonato.

Os sistemas simples apresentaram um teor de carbono mais elevado depois da calcinação, uma vez que o aquecimento foi realizado em sistema aberto, ao ar atmosférico, o carbono presente nas amostras resulta, provavelmente, do

processo de adsorção do dióxido de carbono atmosférico pelos óxidos, evidenciando uma característica dos óxidos básicos (Ivanova, 2004).

Nos precursores dos óxidos mistos o teor de carbono não apresentou variações significativas depois da calcinação, possivelmente o carbonato utilizado na síntese saturou os sítios básicos disponíveis nos óxidos. Os precursores dos catalisadores apresentaram redução do teor de carbono depois de calcinados, a presença do níquel no sistema permitiu que quantidades do carbonato fossem eliminadas na calcinação na forma de CO_2 , esse evento sugere que o níquel ocupou os sítios básicos dos óxidos que outrora estavam o carbonato.

5.7 Redução a temperatura programada

Os resultados de redução termoprogamada são apresentados na Figura 5.27.

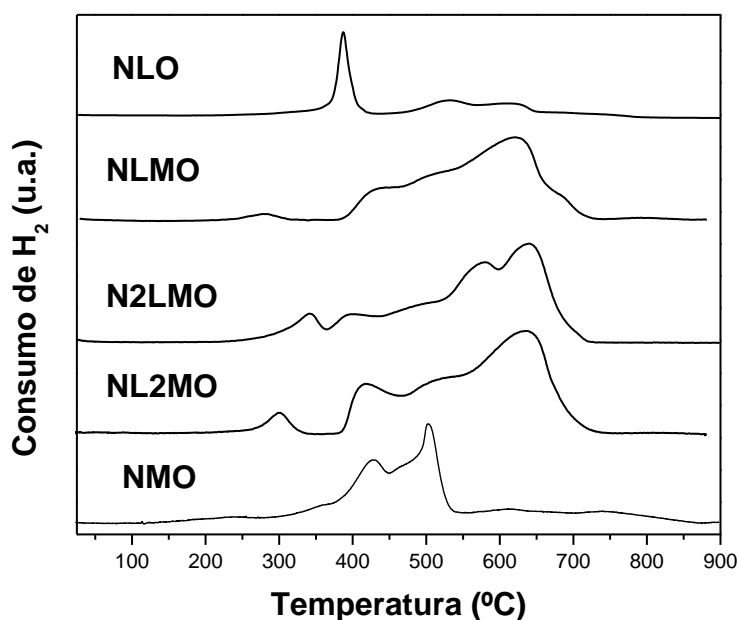


Figura 5.27. Curvas de redução termoprogamada. Amostras NLO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. NLMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. N2LMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. NL2MO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. NMO – catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

A curva de TPR da amostra “NLO” apresenta o primeiro pico com máximo consumo de hidrogênio em 388°C, que pode ser associado à redução de espécies de níquel de baixa interação com o suporte, a exemplo de NiO amorfo aos raios X, ou ao primeiro estágio de redução do níquel presente na forma de perovskita, (LaNiO₃) de Ni³⁺ para Ni²⁺ (Ma, 2006; González -Cortés, 2007; Requies, 2005). Um segundo pico mais largo que o primeiro com maximizado em 534°C pode está associado ao último estágio de redução da perovskita que consiste na redução de espécies Ni²⁺ a Ni⁰ e a redução das espécies de níquel que interagem fortemente com os defeitos na estrutura do óxido de lantânio (González -Cortés, 2007) .

Os perfis de redução dos óxidos mistos evidenciam que a presença do magnésio nos sistemas baseados em níquel e lantânio dificultou consideravelmente a quantidade de espécies redutíveis, isto pode ser explicado pela forte interação MgO-NiO (Requies, 2005).

5.8 Análise de área superficial específica pela técnica B.E.T.

A Tabela 5.27 apresenta os valores de área superficial específica medida através do método B.E.T.

Tabela 5.27. Área superficial específica das amostras calcinadas.

Sg BET			
Amostra	(m ² .g ⁻¹)	Amostra	(m ² .g ⁻¹)
LO	24	NLO	6
2LMO	42	N2LMO	21
LMO	60	NLMO	35
L2MO	114	NL2MO	47
MO	194	NMO	137

Amostras: LO – óxido de lantânio. LMO – óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. 2LMO óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. L2MO – óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. MO – óxido de magnésio. NLO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. NLMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. N2LMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. NL2MO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/2. NM0 – catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

O aumento da área superficial específica nas amostras é proporcional ao aumento do teor do óxido de magnésio em cada sistema.

A área do óxido de lantânio obtida é a mesma relacionada em outros trabalhos com síntese diferentes (Souza, 2007).

A presença do níquel reduziu bastante a área superficial específica dos catalisadores em relação às dos óxidos, sendo esse efeito mais acentuado sobre o óxido de lantânio, o que está associado à formação de fases estáveis de perovskitas entre lantânio e níquel durante o processo de calcinação, resultando em perda de área. A presença de perovskitas foi observada nos difratogramas de raios X de todas as amostras contendo níquel e lantânio. Sendo na amostra “NLO” o pico correspondente à fase perovskita o de maior intensidade.

5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos catalisadores reduzidos a 800°C

Os catalisadores foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura após redução a 800°C por duas horas.

As diferentes morfologias observadas nos catalisadores podem estar associadas aos diferentes valores de área superficial específica dos sólidos. As Figuras 5.28 a 5.32 apresentam os resultados de microscopia eletrônica varredura dos catalisadores.

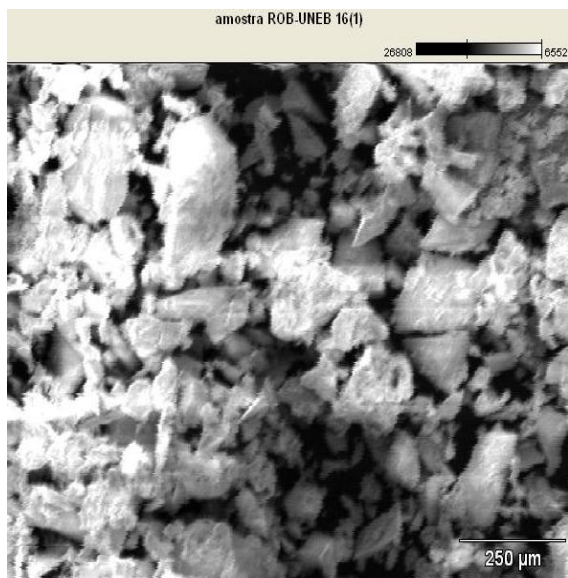


Figura 5.28. Microscopia da amostra "NL" reduzida a 800°C.

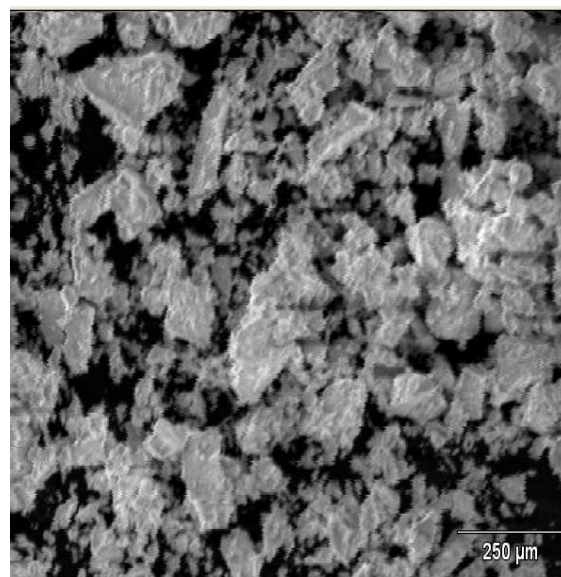


Figura 5.29. Microscopia da amostra "NLM" reduzida a 800°C.

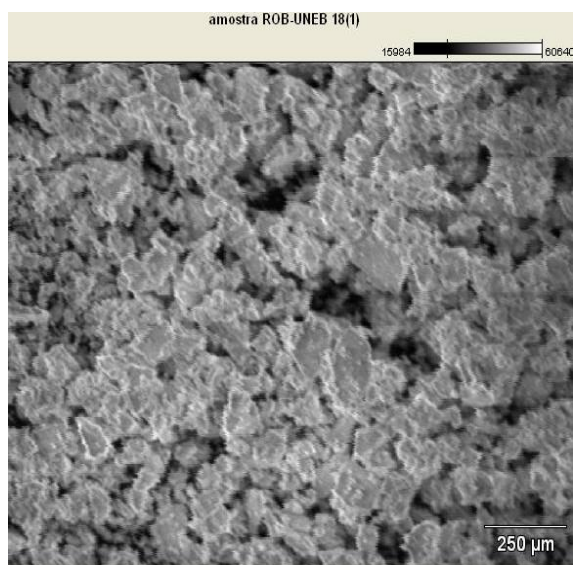


Figura 5.30. Microscopia da amostra "N2LM" reduzida a 800°C.

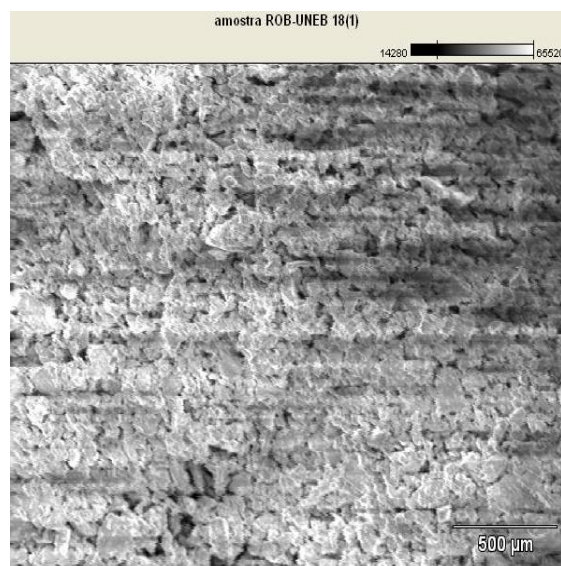


Figura 5.31. Microscopia da amostra "NL2M" reduzida a 800°C.

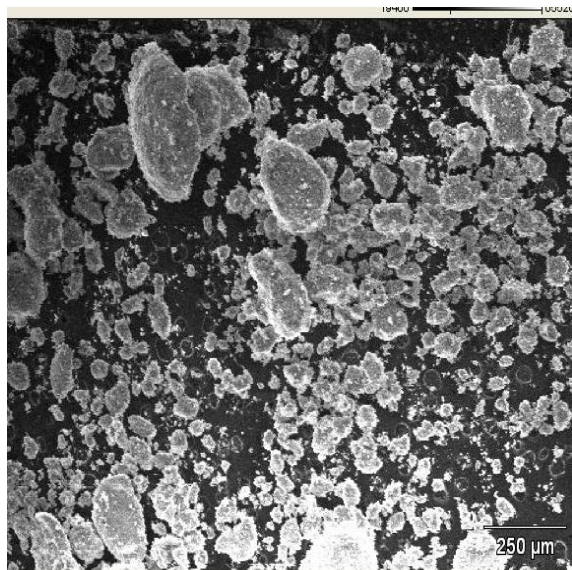


Figura 5.32. Microscopia da amostra “NM”
reduzida a 800°C

6.0 TESTE CATALÍTICO

Os catalisadores obtidos foram avaliados na reforma a vapor do etanol. Na etapa inicial foi realizado um estudo para determinar a temperatura mais adequada para condução do teste catalítico, utilizando o catalisador “NLMO”. Os resultados são apresentados na Figura 6.1.

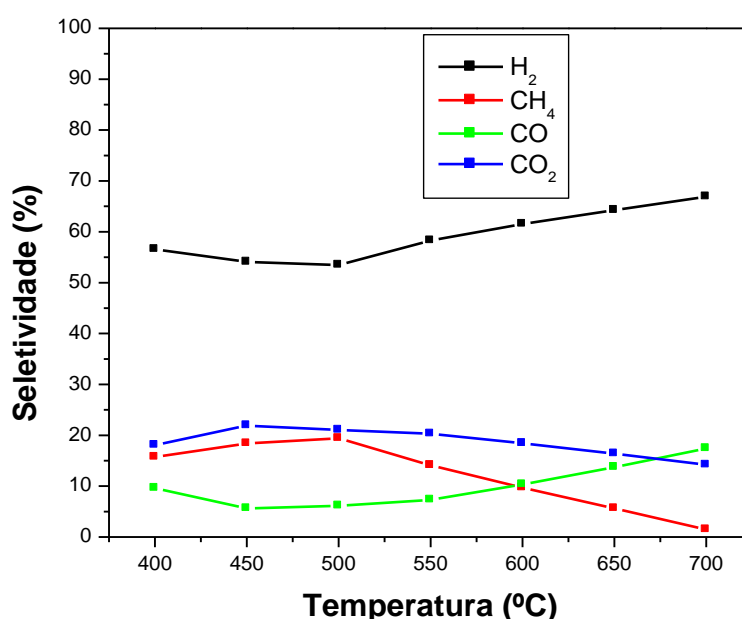


Figura 6.1. Determinação da temperatura mais adequada para realização do teste catalítico em condições pré fixadas.

A temperatura do teste catalítico foi estabelecida levando em consideração a seletividade a hidrogênio e monóxido de carbono. Considerando esses parâmetros foi determinada a temperatura de 600°C para realização do teste catalítico.

A Figura 6.2 apresenta as curvas relacionadas à distribuição dos diversos produtos e da relação H₂/CO em função da temperatura. Observa-se que há um aumento dessa relação até a temperatura aproximada de 450°C, seguida de uma rápida diminuição com o aumento da temperatura.

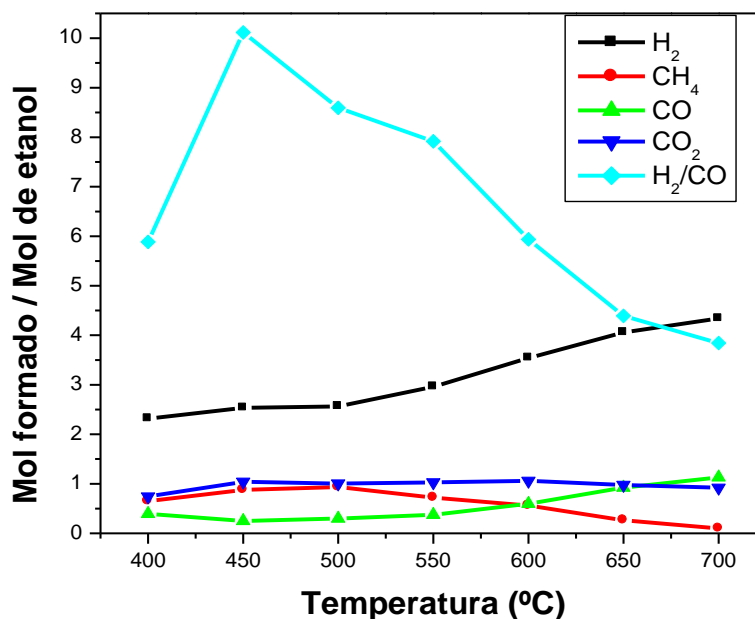
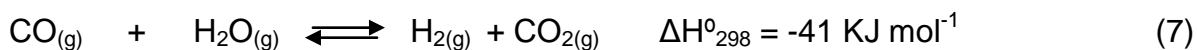


Figura 6.2. Distribuição de produtos e razão H₂/CO em função da temperatura.

Esses resultados podem estar associados a um desfavorecimento da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. A reação representada a seguir é exotérmica, portanto baixas temperaturas, na faixa de 200°C, são condições mais adequadas, sob o ponto de vista termodinâmico. Por outro lado, a cinética é favorecida em temperaturas mais elevadas. Considerando os dois aspectos a temperatura mais favorável é próxima a 400°C (Souza, 1997).



As Figuras 6.3 a 6.7 apresentam a distribuição de produtos em função do tempo, obtidas no teste catalítico realizado com os catalisadores de níquel sobre os óxidos de lantânio, magnésio e mistos de lantânio e magnésio nas três proporções (1:1, 2:1 e 1:2). Observa-se que os perfis são semelhantes e a seletividade a hidrogênio elevada.

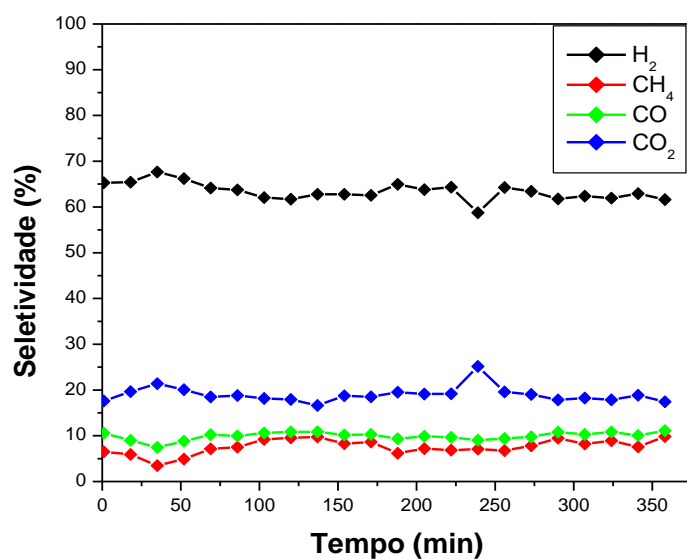


Figura 6.3. Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NL (catalisador de níquel sobre óxido de lantânio).

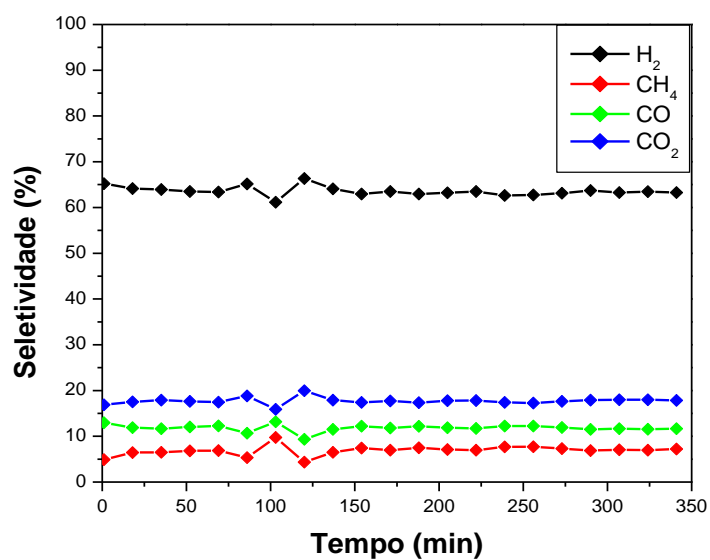


Figura 6.4. Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NLM (catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio razão 1/1).

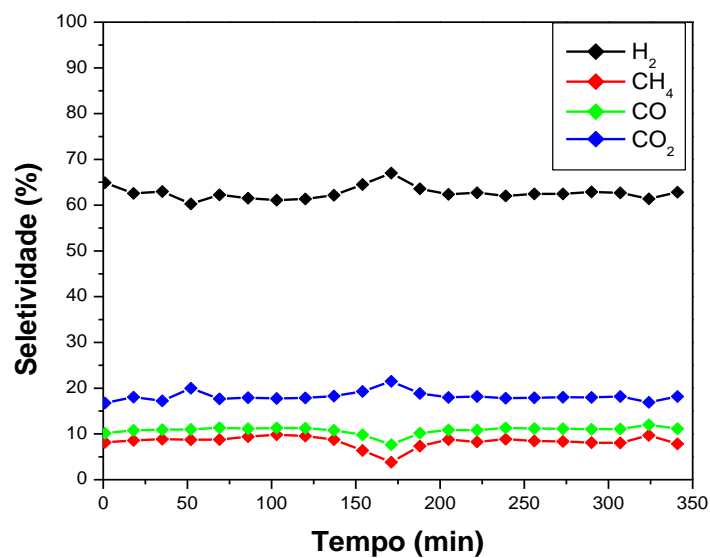


Figura 6.5. Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra N2LM(catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio razão 2/1).

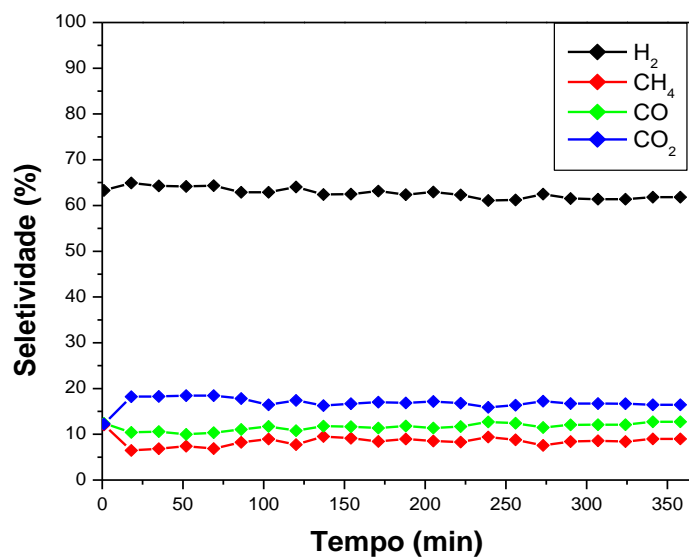


Figura 6.6. Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NL2M(catalisador de níquel sobre óxido misto de lantânio e magnésio razão 1/2).

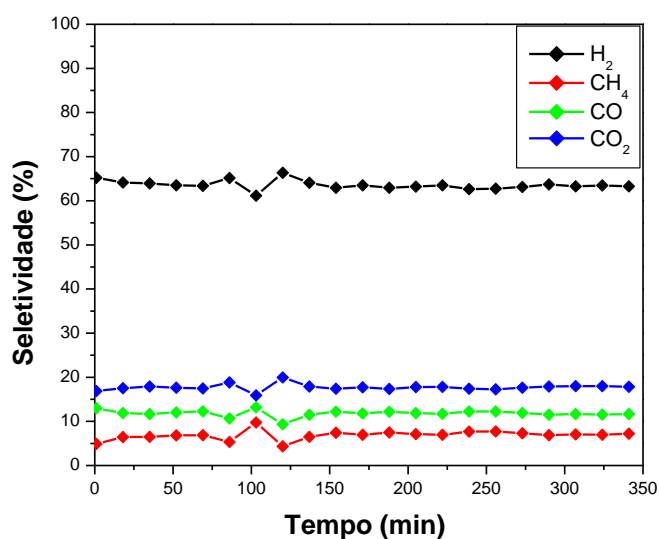
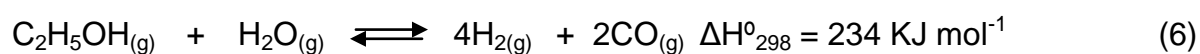


Figura 6.7. Distribuição de produtos em função do tempo obtida no teste catalítico usando a amostra NM (catalisador de níquel sobre de magnésio).

Os valores médios das quantidades de produtos formados em função da quantidade de etanol alimentado, as conversões e a razão H_2/CO são apresentados na Tabela 6.1.

Na reforma a vapor do etanol a conversão estequiométrica a hidrogênio é de 6 mols por mol de etanol alimentado, conforme a equação 6:



Os valores de conversão molar obtidos no teste catalítico estão entre 3,25 a 4,01 mol, e percentual em torno de 63%, apresentando boa seletividade a hidrogênio. Outro aspecto importante no teste catalítico é a não formação de eteno por desidratação do etanol, $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$, reação que é catalisada nos sítios ácidos do catalisador (Assaf, 2005).

Tabela 6.1. Valores médios das diversos produtos (mol/mol de etanol alimentado).

Conversão média dos testes catalíticos – Mol formado/Mol de etanol alimentado						
Catalisadores	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ / CO	Conversão a H ₂ (%)
NL	3,80	0,41	0,70	1,06	5,4	63,6
NLM	3,25	0,38	0,50	0,97	6,5	63,3
N2LM	4,01	0,55	0,74	1,07	5,4	62,7
NL2M	3,65	0,49	0,63	1,06	5,8	62,7
NM	3,50	0,38	0,65	0,98	5,4	63,6

Amostras NLO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio. NLMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 1/1. N2LMO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão 2/1. NL2MO – catalisador de níquel sobre óxido de lantânio e magnésio razão ½. NM0 – catalisador de níquel sobre óxido de magnésio.

Outra reação indesejável que poderia ocorrer durante o teste, a reação de metanação, consiste na formação direta de metano a partir do gás de síntese, consumindo o hidrogênio formado na reforma:



Não foi observada, já que indicativos dessa reação é a queda da produção de hidrogênio acompanhada da elevação da produção de metano (Freni, 2002). Foram observadas apenas pequenas quantidades de metano proveniente da reação de craqueamento do etanol (Assaf, 2005).

Nos testes com os catalisadores com maior teor de lantânio, “NL” e “N2LM”, é possível observar que a produção de monóxido de carbono foi maior que a dos outros catalisadores, isto pode está associado ao mecanismo de gaseificação do coque (equações 3 e 4) em que o produto final é CO (Fatsikostas, 2002).

Os resultados do teste catalítico apontam que o catalisador de níquel suportado em óxidos mistos de lantânio e magnésio e nos respectivos óxidos simples foram estáveis, ativos e seletivos na produção de hidrogênio a partir do

etanol. Sendo o sistema mais promissor para obtenção de hidrogênio a amostra “NML” que apresentou a maior razão H_2/CO .

7.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste trabalho, foram estudadas as características dos suportes catalíticos a base de óxido misto de lantânio e magnésio tendo como metal ativo o níquel. Os sólidos foram preparados por co-precipitação e apresentaram razões de lantânio/magnésio bem como teor de níquel próximo ao planejado, que foi de 15%.

Foi observado que a rota de síntese empregada não causou alteração na decomposição térmica do hidróxido de lantânio que ocorre em distintas etapas nem na decomposição térmica do hidróxido de magnésio que ocorre em única etapa (Souza, 2007; Neumann, 2006; Shu, 2006).

Nos sistemas mistos é possível observar que a decomposição térmica apresentou semelhanças com os perfis dos óxidos simples e que outros eventos de perda de massa estão associados a presença de espécies de nitrato e carbonatos existentes no material. A adição de níquel nos sólidos modificou a decomposição térmica dos precursores devido a formação de fases estáveis no sistema, como a formação de perovisktas entre lantânio e níquel e a formação de solução sólida entre magnésio e níquel.

O carbonato utilizado na síntese dos óxidos mistos como anion de compensação caso a formação de estruturas lamelares fosse favorecida, permaneceu mesmo depois da calcinação dos sólidos, nos óxidos simples foi possível observar a presença de teores de carbono, o que indica que houve adsorção de dióxido de carbono atmosférico durante a calcinação. A adsorção de dióxido de carbono atmosférico ou de carbonatos pelo óxido de lantânio e pelo óxido de magnésio já é citada na literatura (Davydov, 1995; Fatsikostas, 2002; Ivanova, 2005; Shu, 2006). Espécies a base de carbonato permaneceram nos sólidos mesmo depois da redução dos catalisadores, segundo Shu, oxicarbonatos de lantânio se decompõem em temperaturas superiores a 700°C.

O aumento do teor de magnésio nos óxidos mistos resultou em elevação da área superficial específica dos catalisadores a base de lantânio e gerou características morfológicas diferentes. Este efeito pode estar associado às alterações na composição de fases conforme evidenciado por difração de raios X.

A redução do óxido de níquel sobre os óxidos mistos de lantânio e magnésio sofre influencia dos tipos de interação existentes entre óxido de níquel e o suporte. As partículas de óxido de níquel são mais facilmente redutíveis quando suportadas no óxido de lantânio enquanto que há maior dificuldade em reduzir as partículas de óxido de níquel quando suportadas no óxido de magnésio, devido à formação da solução sólida NiO-MgO (González-Cortés, 2007; Requies, 2005).

Os catalisadores foram testados na reforma vapor do etanol, onde apresentaram seletividade a produção de hidrogênio em torno de 63%, as características básicas do suporte não permitiram reações de desidratação do etanol, que formariam eteno, reação essa que se processa sobre sítios ácidos. Durante o teste a razão média H_2/CO ficou entre 5,4 a 6,5 indicando que a reforma vapor do etanol ocorreu combinada com a reação de deslocamento gás-água (reação de *shift*), comportamento esse evidenciado pelo baixo teor de CO no efluente do reator e consequentemente pela maior produção de H_2 e CO_2 (Assaf, 2005).

Depois dos testes catalíticos foi possível através de difração de raios x, observar a presença de fases de oxicarbonatos de lantânio, o que está de acordo com o mecanismo sugerido por Fatsikostas *et al* para estabilidade do catalisador de Ni/La₂O₃, em que a formação de coque recobrindo o catalisador é minimizada pela formação de oxicarbonato de lantânio. Nos difratogramas dos catalisadores após teste catalítico o pico mais intenso é associado à presença da fase de oxicarbonatos de lantânio.

8.0 CONCLUSÕES

8.1 Os precursores de óxidos mistos de lantânio foram decompostos em diferentes temperaturas com diferentes energias, associadas às distintas espécies que compõem os sistemas.

8.2 O método de preparação dos sólidos empregado nesse trabalho favoreceu a formação de perovisktas a base de lantânio e níquel e da solução sólida de magnésio e níquel nos sistemas mais simples. Nos óxidos mistos de lantânio e magnésio a formação de perovisktas foi inibida.

8.3 Através da preparação de óxidos mistos de lantânio e magnésio foi possível obter sólidos com área superficial específica mais elevada do que o óxido simples de lantânio, conseqüentemente com características mais adequadas ao emprego como suporte.

8.4 As interações entre o metal e o suporte foram diferentes nos distintos catalisadores obtidos, evidenciado pelos perfis de redução, indicando que o níquel presente no material constitui diversas espécies.

8.5 Os catalisadores apresentaram boa seletividade a hidrogênio quando avaliados na reação de reforma a vapor do etanol, sendo o sistema mais promissor o catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio na proporção 1:1. O emprego desse material conduziu a uma razão H_2/CO mais elevada, mostrando que este catalisador pode ser empregado na produção de hidrogênio para tecnologia de células a combustível.

9.0 PERSPECTIVAS

Através dos resultados obtidos nesse trabalho, propõem-se:

9.1 Investigar outras metodologias de preparação dos sólidos visando a obtenção de materiais a base de lantânio com área superficial específica mais elevada e com maior estabilidade.

9.2 Avaliar a aplicação de catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio e magnésio na reação de reforma a vapor do metano.

9.3 Avaliar a substituição do óxido de magnésio para formação de outros óxidos mistos com lantânio utilizando espécies químicas de maior disponibilidade e menor valor de mercado, além de contribuírem para manter ou melhorar as características básicas do suporte.

10.0 REFERÊNCIAS

ALVAREZ-GALVAN M. C.; NAVARRO R.M.; ROSA F.; BRICEÑO Y.; RIDAO M.A.; FIERRO J.L.G. **Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts.** Fuel 87. p. 2502 – 2511. 2008.

ANDERSSON M.P.; ABILD-PEDERSEN F.; REMEDIAKIS I.N.; BLIGAARD T.; JONES G.; ENGBÆK J.; LYTKEN O.; HORCH S.; NIELSEN J.H.; SEHESTED J.; ROSTRUP-NIELSEN J.R.; NORSKOV J.K.; CHORKENDORFF I. **Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces.** Journal of Catalysis 255. p. 6 – 19. 2008.

ARTEAGA, L. E.; PERALTA L. M.; KAFAROV V.; CASAS Y.; GONZALES E. **Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system.** Chemical Engineering Journal 136. p. 256 – 266. 2008.

ASSAF E. M.; MAIA T. A.; BELLIDO J. D. A.; ASSAF J. M.; **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃.** Química Nova, vol. 30. N. 2. p. 339 – 345. 2007.

ASSAF E. M.; SANTOS R. K. S.; BATISTA M. S.; ASSAF J. M. **Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reforma vapor de etanol.** Química Nova, Vol. 28. N. 4. p. 587 – 590. 2005.

ASSAF, J. M.; MALUF, S. S.; ASSAF E. M. **Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano.** Química Nova, vol. 26. N. 2. p. 181 – 18. 2003.

BARTHOLOMEW C. H. **Mechanisms of catalyst deactivation.** Applied Catalysis A: General 212. p. 17 - 60. 2001.

BERGADÀ, O.; SALAGRE P.; CESTEROS Y.; MEDINA F.; SUEIRAS J. E. **High-selective Ni-MgO catalysts for a clean obtention of 2-phenylethanol.** . Applied Catalysis A: General 272. p. 125 - 132. 2004.

BREEN J. P.; BURCH R.; COLEMAN H.M. **Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications.** Applied Catalysis B: Environmental 39. p. 65 – 74. 2002.

CARRARA C.; ROA A.; CORNAGLIA L.; LOMBARDO E. A.; MATEOS-PEDRERO C.; RUIZ P. **Hydrogen production in membrane reactors using Rh catalysts on binary supports.** Catalysis Today 133 – 135. p. 344 – 350. 2008.

COSTA M. A. S.; FERREIRA L. C.; SANTA MARIA L. C.; COUTINHO F. M. B.; GUIMARÃES P. I. C. **Emprego de catalisadores à base de níquel para homo- e copolimerização de estireno.** Química Nova. Vol. 27. N. 6. p. 925 – 933. 2004.

CUI Y.; ZHANG H.; XU H.; LI W. **The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance.** Applied Catalysis A: General 331. p. 60 – 69. 2007.

CUI, Y.; XU H.; GE Q.; WANG Y.; HOU S.; LI W. **Effects of Promoter La₂O₃ and Supports on Kinetic Parameters of Dissociation Activation of Methane over Ni-Based Catalysts.** Chinese Journal of Catalysis 27. p. 479 – 484. 2006.

DAVYDOV A.A.; SHEPOTKO M.L.; BUDNEVA A.A. **Basic sites on the oxide surfaces: their effect on the catalytic methane coupling.** Catalysis Today. p. 225 – 230. 1995.

DESHPANDE K; MUKASYAN A.; VARMA A. **High throughput evaluation of perovskite-based anode catalysts for direct methanol fuel cells.** Journal of Power Sources 158. p. 60 – 68. 2006.

DJAIDJA A.; LIBS S.; KIENNEMANN A.; BARAMA A. **Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts.** Catalysis Today. N. 113. p. 194 – 200. 2006.

FATSIKOSTAS A. N.; KONDARIDES D. I.; VERYKIOS X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol.** Catalysis Today. N. 75. p. 145 – 155. 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO. F. R. **Catalise Heterogenea.** Lisboa 1987.

FLOREZ E.; FUENTEALBA P.; MONDRAGÓN F. **Chemical reactivity of oxygen vacancies on the MgO surface: Reactions with CO₂, NO₂, and metals.** Catalysis Today 133 – 135. p. 216 – 222. 2008.

FORNARINI L.; CONDE J. C.; CHIUSSI S.; GONZALEZ P.; LEON B.; MARTELLI S. **Analysis of excimer laser annealing of amorphous SiGe on La₂O₃/Si structures.** Applied Surface Science 253. p. 7957 – 7963 . 2007.

FRENI S.; CAVALLARO S.; MONDELLO N. ; SPADARO L.; FRUSTERI F. **Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC.** Journal of Power Sources 108. p. 53 – 57. 2002.

FRUSTERI F.; FRENI S.; CHIODO V. ; SPADARO L.; BONURA G.; CAVALLARO S. **Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming ethanol for the production of hydrogen for MCFC.** Journal of Power Sources 132. p. 139 – 144. 2004.

GALLEGO G. S.; MONDRAGON F.; BARRAULT J.; TATIBOUET J. M.; BATOT-DUPEYRAT C. **CO₂ reforming of CH₄ over La–Ni based perovskite precursors.** Applied Catalysis A: General 311. p. 164 – 171. 2006.

GALLEGO G. S.; MONDRAGÓN F.; TATIBOUËT J.; BARRAULT J.; BATIOT-DUPEYRAT C. **Carbon dioxide reforming of methane over La₂NiO₄ as catalyst**

precursor—Characterization of carbon deposition. Catalysis Today 133 – 135 p. 200 – 209. 2008.

GAO J.; HOU Z.; GUO J.; ZHU Y.; ZHENG X. **Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor.** Catalysis Today 131. p. 278 – 284. 2008.

GARCIA L.; FRENCH R.; CZERNIK S.; CHORNET E. **Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition.** Applied Catalysis A: General 201. p. 225 – 239. 2000.

GODOY G. A. R.; CAVALIERO C. K. N.; SILVA E. N. **Geração de excedente de etanol para exportação a partir do processo de reforma para produção hidrogênio para uso automotivo.** <<http://www.portalh2.com.br> > acessado em junho de 2007.

GOLDWASSER M. R. RIVAS M. E.; PIETRI E.; PEREZ-ZURITA M. J.; CUBEIRO M. L.; GRIVOBAL-CONSTANT A.; LECLERCQ G. **Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization** Journal of Molecular Catalysts A: General 228. p. 325 – 331. 2005.

GOEL A.; TULYAGANOV D. U.; KHARTON V. V.; YAREMCHENKO A. A.; FERREIRA J. M.F. **The effect of Cr₂O₃ addition on crystallization and properties of La₂O₃-containing diopside glass-ceramics.** Acta Materialia 56. p. 3065 – 3076. 2008.

GONZALEZ-CORTÉS S. L.; ARAY I.; RODULFO-BAECHLER S. M. A.; LUGO C. A.; DEL CASTILLO H. L.; LOAIZA-GIL A.; IMBERT F. E.; FIGUEROA H.; PERNIA W.; RODRIGUEZ A.; DELGADO O.; CASANOVA R.; MENDIALDUA J.; RUEDA F. **On the structure and surface properties of NiO/MgO–La₂O₃ catalyst: Influence of the support composition and preparation method.** Journal Mater Sci 42. p. 6532 – 6540. 2007.

IVANOVA A. S. **Structure, Texture, and Acid–Base Properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Earth Oxides, and Binary Oxide Systems.** Kinetics and Catalysis 46. p. 620 – 633. 2004.

IVANOVA A. S.; MOROZ B. L.; MOROZ E. M.; LARICHEV Y. V.; PAUKSHTIS E. A.; BUKHTIYAROV V. I. **Newbinary systems Mg–M–O (M $\frac{1}{4}$ Y, La, Ce): Synthesis and physico-chemical characterization.** Journal of Solid State Chemistry 178. p. 3265 – 3274. 2005.

JIANG X.; ZHOU, R.; PAN P.; ZHU B.; YUAN X.; ZHENG X. **Effect of the addition of La₂O₃ on TPR and TPD of CuO/T-A1203 catalysts.** Applied Catalysis A: General 150. p. 131 – 141. 1997.

JOENSEN F.; ROSTRUP-NIELSEN J. R. **Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells.** Journal of Power Sources 105. p. 195 – 201. 2002.

JORDÃO M. H.; SIMÕES V.; MONTES A.; CARDOSO D. **Bifunctional Ni, Pt Zeolite Catalysts for the isomerization of *n*-hexane.** Studies in Surface Science and Catalysis 130. p.2387 – 2392. 2000.

KALINKIN A. M.; KALINKINA E. V.; ZALKIND O. A.; VASILJEVA T. N. **Effect of Mechanical Activation on the Reactivity of Oxides of Rare Earth Elements and Yttrium.** Russian Journal of Applied Chemistry 77. p. 1598 - 1605. 2004.

LEE J. D. **Química inorganica não tão concisa.** Editora Edgard Blücher. 2006.

LIGURAS D. K.; GOUNDANI K.; VERYKIOS X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts.** Journal of Power Sources 130. p. 30 – 37. 2004.

LIGURAS D. K.; GOUNDANI K.; VERYKIOS X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts.** International Journal of Hydrogen Energy 29. p. 419 – 427. 2004.

LLORCA J.; DALMON J. A.; RAMIREZ DE LA PISCINA P.; HOMS N. **In situ magnetic characterization of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol.** Applied Catalysis A: General 243. p. 261 – 269. 2003.

MA D.; MEI D.; LI X.; GONG M.; CHEN Y. **Partial Oxidation of Methane to Syngas over Monolithic Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst—Effects of Rare Earths and Other Basic Promoters.** Journal of Rare Earths 24. p. 41 – 455. 2006.

MALYALA R. V.; RODE C. V.; ARAI M.; HEGDE S. G.; CHAUDHARI R. V. **Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni–Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives.** Applied Catalysis A: General 193. p. 71 – 86. 2000.

MATEOS-PEDRERO C.; CELLIER C.; ELOY P.; RUIZ P. **Partial oxidation of methane towards hydrogen production over a promising class of catalysts: Rh supported on Ti-modified MgO.** Catalysis Today 128. p. 216 – 222. 2007.

MAWDSLEY J. R.; KRAUSE T. R. **Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen.** Applied Catalysis A: General 334. p. 311 – 320. 2008.

MING Q.; HEALEY T.; ALLEN L.; IRVING P. **Steam reforming of hydrocarbon fuels.** Catalysis Today 77. p. 51 – 64. 2002.

NAGAOKA K.; SATO K.; NISHIGUCHI H.; TAKITA Y. **Highly active Ni/MgO in oxidative steam pre-reforming of n-butane for fuel cell application.** Catalysis Communications 8. p. 1807 – 1810. 2007.

NAVARRO R.M. ÁLVAREZ-GALVÁN M.C.; ROSA F.; FIERRO J.L.G. **Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃.** Applied Catalysis A: General 297. p. 60 – 72. 2006.

NEUMANN A.; WALTER D. **The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide.** Thermochemica Acta 445. p. 200 -204. 2006.

NI M.; LEUNG D. Y. C.; LEUNG M. K. H. **A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy 32. p. 3238 – 3247. 2007.

NISHIGUCHI T.; MATSUMOTO T.; KANAI H.; UTANI K.; MATSUMURA Y.; SHEN W.; IMAMURA S. **Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone.** Applied Catalysis A: General 279. p. 273 – 277. 2005.

LOUDGHIRI-HASSANI H.; RAKASS S.; ABATZOGLOU N.; ROWNTREE P. **Inhibition of carbon formation during steam reforming of methane using thiol-coated nickel catalysts.** Journal of Power Sources 171. p. 850 – 855. 2007.

RAKASS S.; LOUDGHIRI-HASSANI H.; ROWNTREE P.; ABATZOGLOU N. **Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts.** Journal of Power Sources 158. p. 485 – 496. 2006.

RAKASS S.; LOUDGHIRI-HASSANI H.; ABATZOGLOU N.; ROWNTREE P. **A study of the surface properties and steam reforming catalytic activity of nickel powders impregnated by n-alkanethiols.** Journal of Power Sources 162. p. 579 – 588. 2006.

REQUIES J.; CABRERO M. A.; BARRIO V. L.; GÜEMEZ M. B.; CAMBRA J. F.; ARIAS P. L.; PEREZ-ALONSO F. J.; OJEDA M.; PENA M. A.; FIERRO J. L. G. **Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis A: General 289. p. 214 – 223. 2005.

RIVAS M. E.; FIERRO J. L. G.; GUIL-LÓPEZ R.; PEÑA M. A.; LA PAROLA V.; GOLDWASSER M. R. **Preparation and characterization of nickel-based mixed-**

oxides and their performance for catalytic methane decomposition. Catalysis Today 133 - 135. p. 367 – 373. 2008.

ROSTRUP-NIELSEN J. R.; ANDERSON J. R.; BOUDART M. **Catalytic Steam Reforming.** Science and Technology. V. 4. Chap. 1. Springer-Verlag. Berlin 1983.

RUCKENSTEIN E.; HU Y. H. **Interactions between Ni and La_2O_3 in Ni/ La_2O_3 Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors.** Journal of Catalysis 161. p. 55 – 61. 1996.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ M. C; NAVARRO R. M.; FIERRO J. L. G. **Ethanol steam reforming over Ni/ $\text{MxOy-Al}_2\text{O}_3$ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy 32. p. 1462 – 1471. 2007.

SHAMSI A. **Carbon formation on Ni-MgO catalyst during reaction of methane in the presence of CO_2 and CO.** Applied Catalysis A: General 277. p. 23 – 30. 2004.

SHU Q; LIU J.; ZHANG J.; ZHANG M. **Investigation on the thermal decomposition of aged La_2O_3 .** Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material 13. p. 456 – 460. 2006.

SIMPSON A. P; LUTZ A. E. **Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming.** International Journal of Hydrogen Energy 32. p. 4811 – 4820. 2007.

SOUZA M. O. G.; MOURA J. S.; RANGEL M. C. **Efeito da adição de magnésio nas propriedades texturais de catalisadores à base de níquel e óxido de lantânio.** Revista Matéria 12. p. 29 – 38. 2007.

SOUZA M. O. G.; QUADRO E. B.; RANGEL M. C. **Propriedades texturais e catalíticas de óxidos de ferro contendo cromo e cobre.** Química Nova 21. N. 4. p. 428 – 433. 1997.

SUN J. QIU X.; WU F.; ZHU W.; WANG W.; HAO S.; **Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application.** International Journal of Hydrogen Energy 29. p. 1075 – 1081. 2004.

SUN J.; QIU X.; WU F.; ZHU W.; **H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application.** International Journal of Hydrogen Energy 30. p. 437 – 445. 2005.

TOMPOS A.; HEGEDUS M.; MARGITFALVI J. L.; SZABO E. G.; VEGVARI L.; **Multicomponent Au/MgO catalysts designed for selective oxidation of carbon monoxide. Application of a combinatorial approach.** Applied Catalysis A: General 334. p. 348 – 356. 2008.

TORRES J. A.; LLORCA J.; CASANOVAS A.; DOMINGUEZ M.; SALVADOR J.; MONTANE D. **Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial desing analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn- promoted Co/ZnO catalysts.** Journal of Power Sources 169. p. 158 – 166. 2007.

TRIMM D. L. **Atalysts for the control of coking during steam reforming.** School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry. Catalysis Today 49. p. 3 -10. 1999.

TRIONFETTI C.; CRAPANZANO S.; BABICH I.V.; SESHAN K.; LEFFERTS L. **Lithium ions incorporation in MgO for oxidative dehydrogenation/cracking of propane: Active site characterization and mechanism of regeneration.** Catalysis Today, In Press. 2008.

TSENG P.; LEE J. E.; FRILEY P. **A hydrogen economy: opportunities and challenges.** Energy 30. p. 2703-2720. 2005.

TSIPOURIARI V. A.; VERYKIOS X. E. **Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst.** Catalysis Today 64. p. 83 – 90. 2001.

VALANGE S.; BEAUCHAUD A.; BARRAULT J.; GABELICA Z.; DATURI M. ; CAN F. **Lanthanum oxides for the selective synthesis of phytosterol esters: Correlation between catalytic and acid–base properties.** Journal of Catalysis 251. p. 113 – 122. 2007.

VASUDEVA K. MITRA N.; UMASANKAR P.; DHINGRA S. C. **Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis.** International Journal of Hydrogen Energy 21. p. 13 – 18. 1996.

WAHLEN J.; DE VOS D. E.; JACOBS P. A.; NARDELLO V.; AUBRY J.; ALSTERS P. L. **Lanthanum-doped zinc hydroxycarbonates for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen.** Journal of Catalysis 249. p. 15 – 23. 2007.

WENDT H.; GOTZ M.; LINARDI M. **Tecnologia de Células a Combustível.** Química Nova, vol. 23. N. 4. p. 538 – 546. 2000.

XU Z.; ZHONG X.; ZHANG J.; ZHANG Y.; CAO X.; HE L. **Effects of deposition conditions on composition and thermal cycling life of lanthanum zirconate coatings.** Surface & Coatings Technology 202. p. 4714 – 4720. 2008.