



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA



DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM α -Al₂O₃
DOPADA COM Zn, Fe e Ce PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE REFORMA
DO GÁS NATURAL**

Mestranda: Laédna Souto Neiva

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Prof^a. Dr^a. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Campina Grande – PB

Julho – 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Laédna Souto Neiva

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM α -Al₂O₃
DOPADA COM Zn, Fe e Ce PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE REFORMA
DE GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada à Coordenação do curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, como requisito obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora

Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Co-Orientadora

Campina Grande – PB
Julho/2007

Laédna Souto Neiva

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM α -Al₂O₃
DOPADA COM Zn, Fe e Ce PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE REFORMA
DE GÁS NATURAL**

Dissertação aprovada em: 27 de julho de 2007

Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora

Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Co-Orientadora

Profa. Dra. DCR Normanda Lino de Freitas, UAEMa/UFCG
Examinadora Interna

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, IQ/UFBa
Examinadora Externa

Campina Grande – PB
Julho/2007

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luzia e José.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo ideal e pelo sonho que agora se tornam realidade. Agradeço ao Senhor por tudo.

Aos meus pais, que sempre acreditaram em mim, nunca medindo esforços em seu apoio incondicional, bem como aos meus irmãos pelo incentivo e torcida.

Às Professoras Dras. Lucianna da Gama Fernandes Vieira e Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, cujas orientações e experiências foram decisivas para a realização deste trabalho.

À ANP pelo financiamento para o desenvolvimento desta pesquisa, bem como ao seu Programa de Recursos Humanos (PRH-25) por todo o esforço e investimento na capacitação de seus bolsistas.

Aos demais colegas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMA da UFCG, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À Bráulio Silva Barros pelos cálculos dos parâmetros de difração de raios-X.

Aos Laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG pela realização dos ensaios de raios-X e distribuição granulométrica.

À profa. Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pelos ensaios de MEV e MET.

À profa. Dulce Maria de Araújo Melo pelos ensaios de BET realizados no laboratório de análise térmicas de materiais da UFRN.

Aos professores Drs. Heloysa Martins C. Andrade e Artur Mascarenhas do LabCat/IQ/UFBa pela realização dos ensaios de FTIR e BET.

À Leila Merat e ao prof. Schmal dos laboratórios do Núcleo de Catálise do COPPE/UFRJ pela realização dos ensaios de BET.

À RENAMI, a RECAT e ao CNPq/CT-Petro pelo apoio financeiro.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais, particularmente na última década, tem produzido uma grande variedade de sólidos porosos e estruturados que tem encontrado aplicações importantes na catálise em indústrias de petróleo. Devido à eminência de falta do petróleo em um futuro próximo, tem havido um grande crescimento nos últimos tempos no desenvolvimento de novos materiais para a aplicação em sistemas catalíticos para a conversão do gás natural. E por ser a catálise heterogênea um processo que ocorre na superfície do suporte catalítico, o advento da tecnologia da produção de pós nanométricos, com altas áreas superficiais se tornou de crucial importância para essa área. Baseado neste contexto, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃ modificados com óxidos de Fe, Zn e Ce, para aplicação no processo de reforma a vapor do gás natural. Os suportes catalíticos foram obtidos através do método de síntese por reação de combustão, que é um método de síntese que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. A síntese destes suportes catalíticos ocorreu por meio de dois procedimentos distintos com o intuito de se avaliar a influência dos mesmos sobre as características das partículas dos suportes obtidos. Todos os suportes catalíticos estudados neste trabalho foram caracterizados por: difração de raios-X, adsorção de N₂ pelo método BET, distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com os resultados, apenas os suportes catalíticos de α -Al₂O₃ dopados com ferro e zinco, nas concentrações de 0,05 e 0,01 moles, respectivamente, apresentaram estrutura monofásica e cristalina. Os suportes dopados com cério com concentração mínima empregada de 0,001 moles, mostraram a presença de uma segunda fase além da fase desejada da α -Al₂O₃. Após o processo de impregnação do níquel, todos os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N₂ por BET para efeito de comparação das características texturais do material. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores desenvolvidos neste trabalho foram eficientes na conversão do metano em gás de síntese.

ABSTRACT

The development of the materials, mainly in the last decade, has produced a great variety of porous solid and structured that has been finding important applications in the catalysis in petroleum industry. Due to the imminence of lack of the petroleum in a near future, there is a great growth for new materials development for the application in catalytic systems to natural gas conversion. The heterogeneous catalysis a process that occurs in the surface of the catalytic support and the advent of the technology for the production of nanosize powders, with high surface area became of crucial importance for this area. Based on this context, this work has for aim the development of the Ni/Al₂O₃ catalysts type modified with Fe, Zn and Ce oxides, for application in the steam reforming process of the natural gas. The catalysts supports were obtained through a combustion reaction synthesis method, which is effective to produce nanosize particles, but still little studied for application in catalysts. The synthesis of these catalysts supports has done by two distinct procedures aiming to evaluate the influence of the same on the particles characteristics of the obtained supports. All the studied catalysts supports in this work were characterized by: diffraction of X-ray, N₂ adsorption by the BET method, agglomerated size distribution, scanning electron microscope and transmission electron microscope. According to the results, only the catalytic supports of α -Al₂O₃ doped with iron and zinc, in the concentrations of 0.05 and 0.01 moles, respectively, give structure with unique and crystalline α -Al₂O₃ phase. The doped supports with cerium and minimum concentration of 0.001 moles shown the presence of second phase besides the α -Al₂O₃ phase . After the impregnation process with nickel, all the catalysts were characterized by N₂ adsorption by BET method and physical characteristic of the material. The results from catalysts tests showed that all developed catalysts in this work were efficient in the methane in syngas conversion.

TRABALHOS PUBLICADOS

1. L. S. Neiva, B. S. Barros, A.C.F.M. Costa, H. M. C. Andrade, R. H. G. A. Kiminami, , L. Gama; **Síntese e caracterização de suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopados com ferro para reação de reforma do metano; 50° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho 2006, CDROM dos anais do evento.**
2. L. S. Neiva; B. S. Barros; A. C. F. M. Costa; H. M. C. Andrade; R. H. G. A. Kiminami; L. Gama; **Suportes catalíticos de Al_2O_3 dopados com ferro para reforma do metano obtido por reação de combustão; XVI COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, Setembro 2006, CDROM dos anais do evento.**
3. L. S. Neiva, A. C. F. M. Costa, L. Gama; **Preparação de catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com Zn, Fe e Ce para aplicação em processos de reforma do gás natural; VI Reunião Anual de Avaliação do PRH-25/ANP, Recife, Outubro 2006, Boletim de Resumos, pg 32.**
4. L. S. Neiva; B. S. Barros; A. C. F. M. Costa; H. M. C. Andrade; R. H. G. A. Kiminami; L. Gama; **Suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com Zn obtidos por reação de combustão; 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro 2006, CDROM dos anais do evento.**
5. N. L. Freitas; L. S. Neiva; L. Gama; H. L. Lira; R. H. G. A. Kiminami; A. C. F. M. Costa; **Structural and morphological analysis of pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and modified with Fe and Zn prepared by combustion reaction; In: Materials 2007, Porto, April 2007. Submitted to Journal Materials Science Forum.**
6. L. S. Neiva; L. Gama, R. B. Leite, B. S. Barros; A. A. Jesus, H. M. C. Andrade; R. H. G. A. Kiminami; A. C. F. M. Costa; **Suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com cério para o processo de reforma do gás natural; 51° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho 2007, CDROM dos anais do evento.**
7. L. S. Neiva; A. C. F. M. Costa; A. A. Jesus; H. M. C. Andrade; R. H. G. A. Kiminami; L. Gama; **Catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com Fe^{+3} para conversão do gás natural em gás de síntese; 4° PDPETRO, Campinas, Outubro de 2007, (trabalho submetido).**
8. Neiva, L. S., Leite, R. B., Barros, B. S., Costa, A. C. F. M. ; Andrade, H. M. C.; Kiminami, R. H. G. A. and Gama, L.; **Steam reforming of the methane over $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_{1.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_3$ catalysts; VI SBPMat, Natal, Outubro 2007; (abstract submitted).**
9. L. S. Neiva, N. L.Freitas, H. L. Lira, R. H. A. Kiminami, H. C. M. Andrade, L. Gama, A. C. F. M. Costa; **$\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ catalysts obtained by combustion reaction for application in the methane steam reforming; Ismanam 2007. Trabalho completo submetido para Journal Alloys and Coumponds.**

10. L. S. Neiva; L. Gama; H. M. C. Andrade; R. H. G. A. Kiminami; A. C. F. M. Costa; **Ni/ α -Al₂O₃ catalysts modified with ZnO and Fe₂O₃ for steam reforming of the natural gas**; PTECH 2007. Trabalho completo submetido para o Journal Material Forum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de síntese dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco e cério.....	49
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT.....	52
Figura 3 – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.....	53
Figura 4 – Fluxograma para impregnação do níquel nos suportes.....	56
Figura 5 – Difrátogramas de raios-X dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro. (a) 1Fe, (b) 2Fe, (c) 3Fe, (d) 4Fe, (e) 5Fe, (f) 6Fe, (g) 7Fe.....	60
Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos 6Fe e 7Fe, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.....	63
Figura 7 – Distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes catalíticos 6Fe e 7Fe, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.....	65
Figura 8 – Distribuição granulométrica dos suportes 6Fe e 7Fe obtidos por reação de combustão.....	66
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos suportes 6Fe e 7Fe, respectivamente.....	66
Figura 10 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos suportes 6Fe e 7Fe, respectivamente.....	67
Figura 11 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe, respectivamente.....	68
Figura 12 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe.....	69
Figura 13 – Difrátogramas de raios-X dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com zinco. (a) 1Zn, (b) 2Zn, (c) 3Zn, (d) 4Zn, (e) 5Zn, (f) 6Zn, (g) 7Zn e (h) 8Zn.....	72
Figura 14 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos 4Zn e 6Zn, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.....	76
Figura 15 – Distribuição dos diâmetros de poros dos suportes catalíticos 4Zn e 6Zn, antes e	

depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.....	76
Figura 16 – Distribuição granulométrica dos suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão.....	78
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes 4Zn e 6Zn, respectivamente.....	78
Figura 18 – Micrografias eletrônica de transmissão (MET) dos pós do suporte catalítico 4Zn obtido por reação de combustão, (a) imagem em campo claro e (b) imagem em campo escuro.....	79
Figura 19 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn, respectivamente.....	80
Figura 20 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn.....	81
Figura 21 – Difractogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α -Al ₂ O ₃ dopados com cério. (a) 1Ce, (b) 2Ce, (c) 3Ce, (d) 4Ce, (e) 5Ce, (f) 6Ce, (g) 7Ce, (h) 8Ce, (i) 9Ce, (j) 10Ce, (k) 11Ce, (l) 12Ce, (m) 13Ce, (n) 14Ce, (o) 15Ce e (p) 16Ce.....	85
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos 15Ce e 16Ce, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.....	89
Figura 23 – Distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes catalíticos 15Ce e 16Ce, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.....	90
Figura 24 – Distribuição granulométrica dos suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão por meio do procedimento 2.....	91
Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes 15Ce e 16Ce, respectivamente.....	91
Figura 26 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce, respectivamente.....	92
Figura 27 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce.....	94
Figura 28 – Valores das áreas superficiais das partículas e valor médio do diâmetro de poros do material em função do respectivo catalisador ao qual estes valores se referem.....	96

Figura 29 – Comparação entre as atividades catalíticas apresentadas pelos catalisadores Ni/4Zn, Ni/7Fe e Ni/ 16Ce durante a reação de reforma a vapor do metano.....97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Denominação adotada para os suportes catalíticos de α -Al ₂ O ₃ dopados com ferro.....	44
TABELA 2 – Denominação adotada para os suportes catalíticos de α -Al ₂ O ₃ dopados com zinco.....	46
TABELA 3 – Denominação adotada para os suportes catalíticos de α -Al ₂ O ₃ dopados com cério.....	47
TABELA 4 – Parâmetro de rede para os suportes 6Fe e 7Fe obtidos por reação de combustão.....	61
TABELA 5 – Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial determinada pelo método de BET para os suportes 6Fe e 7Fe preparados pelas rotas 1 e 2, respectivamente.....	62
TABELA 6 – Comparação entre os valores de volume de poro, diâmetro de poro e área específica antes e depois do processo de impregnação do Ni para os suportes 6Fe e 7Fe...63	
TABELA 7 – Parâmetro de rede para os suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão.....	73
TABELA 8 – Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial determinada pelo método de BET tamanho de partícula e a relação D_{BET} / D_{DRX} para os suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão.....	74
TABELA 9 – Comparação entre os valores de volume de poro, diâmetro de poro e área específica antes e depois do processo de impregnação do Ni para os suporte 4Zn e 6Zn....75	
TABELA 10 – Parâmetro de rede para os suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão por meio da rota 2.....	86
TABELA 11 – Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial determinada pelo método de BET para os suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão.....	87

TABELA 12 – Comparação entre os valores de volume de poro, diâmetro de poro e área específica antes e depois do processo de impregnação do Ni para os suporte 15Ce e 16Ce.....	88
---	----

LISTA DE SIGLAS

WGS – Water Gas Shift

HTS – High Temperature Shift

LTS – Low Temperature Shift

MME – Ministério das Minas e Energia

OIE – Oferta Interna de Energia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFBa – Universidade Federal da Bahia

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

IQ – Instituto de Química

LabCat – Laboratório de Catálise e Materiais do IQ/UFBa

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

BET – Braunauer, Emmet e Teller, técnica de caracterização de parâmetros como área superficial, tamanho de partícula, volume e tamanho de poro.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

RECAT – Rede de Catálise do Norte e Nordeste

RENAMI – Rede de Nanotecnologia e Interfaces Nanomolecular

LISTA DE SIMBOLOGIA

\varnothing_e = Coeficiente estequiométrico dos elementos (relação estequiométrica combustível/oxidante) usados na reação de combustão.

\varnothing_m = Razão de mistura (relação combustível/oxidante na mistura).

\varnothing = razão equivalente entre \varnothing_e e \varnothing_m . O valor de \varnothing pode ser >1 , <1 ou $= 1$, dependendo do teor de combustível presente a mistura de reagentes.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1.0 – INTRODUÇÃO.....	17
2.0 – JUSTIFICATIVA.....	21
3.0 – OBJETIVOS.....	23
3.1 – Objetivo Geral	23
3.2 – Objetivos Específicos.....	23

CAPÍTULO 2

4.0. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
4.1 – Breve Histórico.....	25
4.2 – Alumina.....	25
4.3 – Dopantes.....	26
4.3.1– Óxido de ferro.....	28
4.3.2 – Óxido de zinco.....	28
4.3.3 – Óxido de cério.....	29
4.4 – Reação de Combustão.....	30
4.5 – Catalisadores.....	34
4.6 – Propriedades dos Catalisadores.....	35
4.7 – Aplicação dos Catalisadores no Processo de Reforma do Gás Natural....	36
4.7.1 – Reforma Catalítica a Vapor do Metano.....	38
4.8 – Comparação entre os Processos de Obtenção do Gás de Síntese.....	39

CAPÍTULO 3

5.0. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
5.1 – Materiais.....	41
5.2 – Metodologia.....	41
5.2.1 – ETAPA I - Obtenção da composição $Fe_xAl_{2-x}O_3$	42
5.2.2 – ETAPA II - Obtenção da composição $Zn_xAl_{2-x}O_3$	45
5.2.3 – ETAPA III - Obtenção da composição $Ce_xAl_{2-x}O_3$	46
5.2.4 – Caracterização.....	49
5.2.4.1 - Caracterização Estrutural - Difração de Raios-X.....	50

5.2.4.2 - Caracterização Morfológica.....	51
5.2.4.2.1 - Área Superficial.....	51
5.2.4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5.2.4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	54
5.2.4.2.4 – Distribuição Granulométrica.....	54
5.2.4.2.5 – Avaliação Catalítica.....	55
5.2.4.2.5.1 – Impregnação do Níquel (Ni/ $M_xAl_{2-x}O_3SO_4$).....	55
5.2.4.2.5.2 – Testes Catalíticos.....	56
CAPÍTULO 4	
6.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
6.1 – ETAPA I – Composição $Fe_xAl_{2-x}O_3$	58
6.2 – ETAPA II – Composição $Zn_xAl_{2-x}O_3$	70
6.3 – ETAPA III – Composição $Ce_xAl_{2-x}O_3$	82
6.4 – COMPARAÇÃO ENTRE O DESEMPENHO DOS CATALISADORES Ni/7Fe, Ni/4Zn e Ni/16Ce EM FUNÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA SUA ESTRUTURA.....	95
CAPÍTULO 5	
7.0 – CONCLUSÕES	98
CAPÍTULO 6	
8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
CAPÍTULO 7	
9.0 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108

CAPÍTULO 1

1.0 – INTRODUÇÃO

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda devido ao esgotamento das fontes energéticas tradicionais, frente ao aumento da população mundial e da população industrial, são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimento nessa área. Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente à busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. Sabe-se que os países em desenvolvimento, ao contrário dos países desenvolvidos, ainda não atingiram seu ápice na demanda por energia, o que constitui um bom motivo para que este desenvolvimento ocorra de forma sustentável (SOUZA, 2004). Desenvolvimento sustentável, segundo a *Brundland Commission* (Comissão Mundial para o Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável), é aquele “capaz de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem as suas próprias necessidades” (SONG, 2002).

Em momentos de escassez de recursos energéticos, como o atual, é extremamente necessário o desenvolvimento de formas alternativas para a obtenção de energia. Uma dessas formas é a utilização de hidrogênio para a geração de energia elétrica através de células combustíveis, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais. Existem vários processos de produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários. Um processo promissor envolve a reforma a vapor de álcoois como o metanol (FISHTIK et al., 2000). A produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metanol pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil além de remover a dificuldade de estocagem e distribuição dos mesmos (TAKESAWA & IWASA, 1997).

O hidrogênio representa um papel importante para as refinarias de petróleo devido ao resultado do crescente hidrocraqueamento de frações de diesel, da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas e da necessidade crescente de adubos hidrogenados, tais como a uréia, em países com vocação agrícola. Além do fator

econômico, o hidrogênio representa um papel relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população, por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente (ROSTRUP-NIELSEN, 1994 e ARMOR, 1999).

A utilização de gás natural deve ser ampliada nas próximas décadas, seja para a geração de energia, para a síntese de outros hidrocarbonetos ou para a geração de gás de síntese e hidrogênio. Nesses últimos casos, a reforma a vapor ainda é a alternativa mais promissora de modo que a otimização do catalisador Ni/ α -Al₂O₃ é desejável, principalmente quanto à tio-resistência, aumento e estabilização da área exposta de níquel e redução do coqueamento. A seleção de um suporte adequado pode conduzir à solução destes problemas (COSTA et al., 2002).

Em virtude da demanda por tecnologias cada vez mais flexíveis, que permitam processar cargas de diversas procedências, a diferentes temperaturas, existe o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores que possam operar, com eficiência, em diferentes condições de operação. Em particular, é desejável a operação em temperaturas baixas, com a finalidade de reduzir os custos de energia. Além disso, esse procedimento pode aumentar a vida útil do catalisador, pela diminuição da severidade da operação (SOUSA et al., 1996). O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico (SOUSA et al., 2004).

O desenvolvimento da catálise como ciência autônoma passou por diversas fases, desde que Berzelius, em 1836 criou o termo catálise, para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações de matérias-primas, que num determinado processo químico, fossem rápidas. Estas substâncias foram denominadas catalisadores. Como definição geral tem-se que o catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo (MORENO, 1996).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície e neste sentido, as altas áreas superficiais, apresentadas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vem a ser de crucial importância.

Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz também de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros (ZHANG & STANGLE, 1994).

Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. Este método consiste em uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com um combustível redutor de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase alcançada pelo método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, de alta pureza, com homogeneidade química e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (flocos porosos) (KIMINAMI et al., 2000).

Pós cerâmicos para suportes catalíticos do tipo $M_xAl_{2-x}O_3$, onde $M = Zn, Fe$ e Ce podem ser sintetizados por reação de combustão (ZHANG & STANGLE, 1994 e JAIN et al., 1981). O precursor utilizado como reagente oxidante e fonte dos cátions (Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Ce^{3+}) são os nitratos de alumínio, zinco, ferro e cério, respectivamente, todos de alta pureza. Como agente redutor, nesta síntese, pode ser utilizada a uréia [$CO(NH_2)_2$]. Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial é calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, usando-se os conceitos da química dos propelentes (JAIN et al., 1981).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho de pesquisa envolve o desenvolvimento (preparar, caracterizar e avaliar) de suportes do tipo $M_xAl_{2-x}O_3$ onde $M = Fe, Zn$ e Ce para o catalisador de níquel via método da reação de combustão, visando à obtenção de pós com alta área superficial, alta pureza, grande homogeneidade química em sistemas multicomponentes, que apresentem tamanhos de partículas controlados e que levem a obtenção de catalisadores de níquel que ao serem empregados no processo de reforma a

vapor do metano, os mesmos mostram-se resistentes a fatores como formação de coque e sinterização do níquel.

2.0 – JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de materiais, particularmente na última década, tem produzido uma grande variedade de sólidos porosos e estruturados que tem encontrado aplicações importantes na catálise em indústrias de petróleo. Devido à eminência de falta do petróleo num futuro próximo, tem havido um grande crescimento nos últimos tempos no desenvolvimento de novos materiais para a aplicação em sistemas catalíticos para a conversão de gás natural. Com a crise do petróleo e entre as matérias-primas com grande potencial de aplicação, o gás natural aparece como sendo o mais promissor (SOUZA-AGUIAR et al., 2005). A reforma do gás natural tem sido realizada na indústria desde a década de 30. A reforma do metano, em presença de vapor, é o principal processo usado para a produção de hidrogênio de alta pureza e gás de síntese (mistura de H_2 e CO), importantes na produção da amônia e metanol, nos processos de tratamento e craqueamento com hidrogênio e em outros processos da indústria petroquímica. O hidrogênio é um combustível limpo, renovável e eficiente e a sua utilização vem se expandindo nos últimos tempos, seja para geração de energia (em processos como o da célula a combustível), para a síntese de outros hidrocarbonetos ou para a produção do gás de síntese (FONTES et al., 2004). Nestes últimos casos, a reforma a vapor é a alternativa mais promissora nos dias de hoje, de modo que a obtenção de uma formulação de um catalisador mais estável, mais ativo e mais seletivo e que seja particularmente menos sensível a impurezas contidas nos hidrocarbonetos é de grande importância.

Por ser a catálise um processo que ocorre na superfície, o advento da tecnologia da produção de pós nanométricos, com altas áreas superficiais se tornou de crucial importância para essa área. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a produção de catalisadores que possuam partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho de partícula. Além disso, a forma de obtenção destes pós deve ser capaz de permitir a existência de porosidade nas matrizes hospedeiras que facilitem o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros. O método de síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise.

Com base nos aspectos acima citados, a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa foi impulsionada por dois fatores: 1) a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas sobre a preparação por métodos de síntese por reação de combustão de novos suportes catalíticos com elevada área superficial e boa eficiência catalítica para reforma de metano, visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. 2) a inexistência de estudos sistemáticos que envolvam de forma detalhada a preparação desses suportes utilizando esses métodos de síntese química.

As Universidades Federais de Campina Grande, da Paraíba e da Bahia através de seus pesquisadores vem desenvolvendo trabalhos sobre preparação de suportes catalíticos voltados para problemas ambientais gerados pela indústria do petróleo.

O problema delineado justificaria, em si, a relevância do projeto de pesquisa proposto. Esta justificativa foi corroborada pelos resultados encorajadores arrolados, aliados ao crescimento dos problemas ambientais gerados pela indústria do petróleo e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais que solucionem esses problemas em caráter emergencial, devido às suas repercussões sócio-econômicas e ambientais.

3.0 – OBJETIVOS

3.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho de pesquisa envolve o desenvolvimento (preparar, caracterizar e avaliar) de suportes do tipo $M_xAl_{2-x}O_3$ onde $M = Fe, Zn$ e Ce para o catalisador de níquel preparado pelo método por reação de combustão, visando à obtenção de pós com alta área superficial, alta pureza, grande homogeneidade química em sistemas multicomponentes, que apresentem tamanhos de partículas controlados e que levem a obtenção de catalisadores que, ao serem empregados no processo de reforma a vapor do metano, mostrem-se ativos e estáveis e resistentes a formação de coque.

3.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo supracitado, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar, por reação de combustão utilizando dois procedimentos de síntese, os suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ dopados com óxidos de ferro, zinco e cério. Várias concentrações destes dopantes foram empregadas visando à obtenção de pós nanométricos, com estrutura cristalina e monofásica, se possível.
- Caracterização por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) – para observação da morfologia dos aglomerados das partículas (tamanho e forma); determinação da distribuição granulométrica e do tamanho médio dos aglomerados por sedimentação; determinação de características texturais como área superficial, tamanho de partícula, curvas de adsorção/dessorção, determinação do volume e diâmetro médio dos poros por adsorção de N_2 pelo método BET, difração de raios-X para identificação das fases formadas, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede.

- Incorporação do Ni nos suportes catalíticos pelo método da impregnação com umidade incipiente.
- Determinação das características texturais do catalisador por adsorção de N₂ pelo método BET para efeito de comparação destas características antes e após o processo de impregnação do Ni.
- Realização de testes catalíticos em escala de bancada para verificar a eficiência dos catalisadores no processo de reforma a vapor do metano.

CAPÍTULO 2

4.0 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 – Breve Histórico

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência. Dois exemplos podem ilustrar essa afirmação: a síntese das zeólitas de estruturas cristalinas com poros com dimensões inferiores a 5nm e a dispersão de baixos teores de metais em escala atômica em suportes cerâmicos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Os esforços realizados nas pesquisas na área de catálise buscam em sua maioria a simplificação dos processos ou mudanças de sistemas, no qual a seletividade ou o rendimento é baixo ou o gasto de energia é muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações em menores temperaturas e pressões é atraente e compensador. O desenvolvimento que apresente bons resultados num dado processo industrial requer um elevado investimento, sendo na maioria das vezes, o estágio exploratório, conduzido nas instituições de ensino, as quais preparam e testam os catalisadores em microescala, depois de definida a reação química (CHAPEY, 1999).

4.2 – Alumina

O óxido de alumínio ou alumina é um produto químico especial usado no mundo todo. Pode ser refinado a partir da bauxita através do processo Bayer ou pode ser produzido em laboratório por diversos métodos de síntese diferente. A maior aplicação da alumina é como matéria-prima para a produção do alumínio. Quando a alumina é obtida em formas

especiais, é utilizada em múltiplas aplicações, incluindo abrasivos, refratários, catalisadores e produtos cerâmicos (CARBONE, 1986).

A alumina é uma matéria-prima cerâmica de alta densidade, com microestrutura uniforme e controlada. Tal matéria-prima é necessária em muitas aplicações avançadas da engenharia. O pó de alumina desejado normalmente deve apresentar partículas finas com pequenas dimensões (STEWART et al., 1991).

A alumina apresenta uma ampla e variada área de aplicação, principalmente na fabricação de produtos químicos, farmacêuticos, catalisadores, plásticos, pigmentos, substitutos sintéticos, papéis, cerâmicos aluminosos, refratários, isolantes, abrasivos, eletrônicos, nanocompósitos, biomateriais, etc. Esta matéria-prima apresenta algumas propriedades especiais tais como: alta dureza, alta força mecânica, boa resistência a choques térmicos etc. Embora a alumina seja um material cerâmico clássico, esta matéria-prima é ainda atrativa nos dias atuais para um grande número de pesquisadores (BLENDL et al., 1984). Vários métodos químicos de síntese têm sido explorados na obtenção deste pó cerâmico, visando, principalmente, o controle das características do pó (pureza, morfologia, tamanho médio das partículas e homogeneidade química), exemplos desses métodos: freeze drying, spray drying, coprecipitação e sol-gel (RAVINDRANATHAN & PATIL, 1987). A síntese por reação de combustão tem sido uma técnica alternativa e bastante promissora para preparação de diversos sistemas de pós cerâmicos tais como a alumina (ZHANG & STANGLE, 1994). Desta forma, torna-se muito atraente para a preparação de pós de alumina.

4.3 – Dopantes

Alguns dopantes vem sendo incorporados na rede da alumina sempre visando modificações estruturais e morfológicas que alterem de forma benéfica as propriedades deste material.

Assim, de acordo com a necessidade de várias reações catalíticas, vários elementos têm sido introduzidos dentro da estrutura porosa dos suportes por vários métodos de síntese diferentes (SUN et al., 2006). Propriedades como estabilidade e estado de oxidação dos catalisadores sólidos podem ser modificadas por processos de dopagem. O efeito da

dopagem da Al_2O_3 com o Mn_2O_3 e La_2O_3 pelo método da impregnação (um método de síntese que envolve os reagentes com água destilada formando uma pasta, a qual é seca a 110°C e em seguida calcinada entre 600 e 800°C por 6h) tem sido estudado por ELSHOBAKY et al., 2006, onde o valor da área superficial específica (S_{BET}) da Al_2O_3 variou para mais ou para menos dependendo tanto do dopante adicionado como também da temperatura de calcinação. A adição de pequenas quantidades de La_2O_3 (até 4%) na Al_2O_3 seguida por uma calcinação entre 600 e 800°C levou a um aumento progressivo na atividade catalítica com relação à oxidação do CO. O ponto máximo na atividade catalítica foi atingido a 175°C , alcançando 41% e 240% para os sólidos calcinados a 600 e 800°C , respectivamente. Quando pequenas quantidades (0,3 a 0,5%) do dopante Mn_2O_3 foram adicionadas a Al_2O_3 nas mesmas condições anteriores, a atividade catalítica também aumentou e o seu ponto máximo foi medido a 175°C , atingindo 52% e 490% para sólidos calcinados a 600 e 800°C , respectivamente. Um aumento na quantidade adicionada do Mn_2O_3 acima do limite supracitado levou a um decréscimo significativo da atividade catalítica, comparável a medidas feitas em amostras não pré-tratadas. De um modo geral, concluiu-se que o processo de dopagem não mudou o mecanismo da reação catalítica, mas aumentou bastante a concentração dos sítios ativos, o que foi refletido na atividade catalítica.

Suportes catalíticos de óxidos metálicos, como TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 contendo pequenas quantidades de um óxido metálico de transição (1 – 5%) tais como Fe, Cu, Zn ou Ni, tornam-se mais ativos ou seletivos em relação a componentes nocivos ao desempenho catalítico, como SO_2 . Por exemplo, a adição de Cu ou Ni na estrutura da cérria promove diferentes efeitos sobre a seletividade deste material ao enxofre. A dissociação do metano e a reação que favorece a produção de H_2S inicia-se em temperaturas abaixo de 550°C para a cérria (CeO_2) modificada com Ni quando comparada a cérria modificada com Cu (LIU et al., 1994).

Neste trabalho, os dopantes incorporados na rede da alumina foram: o ferro, o zinco e o cério, todos na forma de óxidos. A seguir será apresentada uma breve revisão sobre estes compostos enfatizando suas propriedades e aplicações dentro de processos catalíticos.

4.3.1 - Óxido de ferro

Recentemente tem havido um interesse em materiais de baixo custo e de alta área superficial, especialmente óxidos metálicos com suas ricas aplicações, incluindo não somente adsorção, mas também catálise química. Vários pesquisadores têm aplicado óxido de ferro com área superficial relativamente alta obtido por diferentes métodos de síntese química, como adsorvente no tratamento de metais pesados e compostos orgânicos oriundos de águas residuais (JOHNSON, 1990). Suportes catalíticos de óxido de ferro são especialmente interessantes para determinadas aplicações, tal como a remoção do CO da fumaça de cigarros, dentre outras fontes de emissões gasosas como exaustores de gás automotivos (CHENG et al., 2006). O óxido de ferro é um dos mais adequados materiais para suporte devido a sua inerente reducibilidade (de Fe^{3+} para Fe^{2+}) para transferência de elétrons e por apresentar uma alta cristalinidade que favorece a estabilidade catalítica por promover uma distribuição altamente homogênea dos sítios ativos (WANG & RO, 2006).

Em um estudo desenvolvido por HALIM et al., 2006, três amostras nanocristalinas de óxido de ferro com tamanhos de cristais diferentes (75, 100 e 150 nm) foram preparadas pelo método de síntese da co-precipitação para serem empregadas no processo de oxidação catalítica do CO. Este estudo concluiu que o valor máximo da conversão do CO diminuiu com o aumento do tamanho do cristalito das amostras preparadas. Este trabalho comparou os seus resultados com uma amostra comercial de óxido de ferro com tamanho de cristalito de 250 nm que apresentou uma resposta muito baixa com relação a oxidação do CO ($\approx 20\%$ de conversão). Isso mostra a importância das amostras nanocristalinas de óxido de ferro preparadas pelo método da co-precipitação.

4.3.2 – Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um material catalítico muito usado em vários processos industriais que envolve catálise heterogênea. Este material apresenta uma alta atividade catalítica, não é tóxico, é insolúvel e também é um material catalítico de baixo custo (NAIK & FERNANDES, 1999). Por outro lado, é um óxido metálico que tem sido usado como fotocatalisador para a decomposição de compostos halogênicos pois a atividade

fotocatalítica aumenta quando são usadas partículas de ZnO em níveis nanométricos (PARK et al., 1997).

O suporte ZnO usado para catalisadores comerciais (Ni, Pt, Pd, Au entre outros) normalmente contém pequenas quantidades de outros componentes, tais como, SiO₂ (JANSEN et al., 2002), Al₂O₃ (SHISHIDO et al., 2004) ou ZrO₂ (AGRELL et al., 2003) com o objetivo de aumentar a performance catalítica do material. No caso específico do ZnO, empregado como suporte catalítico, sua principal função é promover uma dispersão altamente uniforme do elemento empregado como espécie ativa (WHITTLE et al., 2002).

Para HUANG et al., 2005 a atividade catalítica do ZnO é muito dependente do método de sua preparação. Quando o ZnO é preparado por um método de síntese que o leve a apresentar partículas nanométricas e para ser usado como catalisador, sua atividade é excelente devido ao aumento da sua área superficial e a mudança das propriedades superficiais que conseqüentemente acontecem. Enfim, este estudo concluiu que com relação à atividade catalítica as partículas com dimensões nanométricas apresentam desempenho superior às partículas com dimensão micro ou sub-micro.

4.3.3 – Óxido de cério

Foi descoberto que a céria (CeO₂) apresenta várias ordens de magnitude a mais no que se refere à atividade catalítica, quando comparada com outros óxidos depositados em suportes catalíticos para vários tipos de reações redox, devido a sua alta capacidade de armazenar oxigênio (FLYTZANI-STEPHANOPOULOS et al., 2001).

Metais de transição depositados em céria têm sido identificados como promissores para reações como oxidação seletiva do CO, reação de shift e síntese do metanol. A céria apresenta a habilidade de promover reações de combustão em baixas temperaturas quando modificada com metais de transição como o cobre (Cu), de forma que a interação da céria com o Cu resulta em um efeito que envolve facilmente a criação de vacâncias de oxigênio na superfície que por sua vez levam a um aumento na atividade catalítica (SKARMAN et al., 2002).

Outros estudos têm mostrado que catalisadores de CeO_2 são muito ativos para uma completa oxidação do CO, dentre outras reações catalíticas, exibindo uma atividade catalítica comparada a metais nobres como o Au (ZHENG et al., 2004).

A adição do óxido de cério no catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ pode modificar as propriedades do óxido de alumínio, promovendo uma alta taxa de oxidação, aumentando a resistência do material à deposição do carbono. Essa resistência à deposição do carbono é atribuída à alta capacidade de armazenar oxigênio apresentada pela céria (FLYTZANI-STEPHANOPOULOS et al., 2001).

Dentre todas as aplicações catalíticas do CeO_2 , a mais importante é na purificação de exaustor de gás automotivo. Uma grande vantagem do uso da céria no tratamento de exaustores automotivos é a sua habilidade em dispersar a transição dos metais depositados sobre o suporte catalítico e também aumentar a estabilidade térmica do mesmo (HARRISON et al., 1988).

4.4 – Reação de Combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reação exotérmica é usada para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (JAIN et al., 1981). A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos. Pode-se também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido a elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al., 2000).

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de

uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente redutor. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis na água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantido uma excelente homogeneização da solução. Os nitratos metálicos reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco, e geralmente cristalino (JAIN et al., 1981).

Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com a uréia geralmente ocorre através de auto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode resultar na aparência de uma chama, que pode alcançar temperaturas elevadas, superiores a 1000°C (SOUSA, 1999).

Além da uréia, vários outros combustíveis têm sido usados na síntese por combustão de óxidos cerâmicos mistos e puros, tais como a triazina tetraformol (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazida maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) e carbohidrazida ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$). Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem na capacidade de “redução de pó” e na quantidade de gases por eles gerados, fatores que obviamente afetam o produto da reação. A uréia tem a mais baixa redução de pó (valência total +6) e produz um pequeno volume de gases (4mol/mol de uréia). As vantagens de se usar a uréia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar altas temperaturas, necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos. Utilizando-se teor de uréia em excesso na reação, os gases gerados são liberados mais rapidamente e com maior dissipação de energia, ou seja, menor será quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização, evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento de partículas (SEGADÃES et al., 1998).

No campo de propelentes e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível e o oxidante comumente é caracterizada pelos parâmetros razão de mistura \emptyset_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente \emptyset e coeficiente estequiométrico dos elementos \emptyset_e . A deficiência ou excesso, de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, que é definida pela expressão:

$$\emptyset = \emptyset_e / \emptyset_m$$

Onde \emptyset_e é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de $\emptyset > 1$, a mistura é considerada deficiente em combustível; para $\emptyset < 1$ a mistura é rica em combustível; e $\emptyset = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente (JAIN et al, 1981).

Segundo JAIN et al., (1981), a expressão que define \emptyset não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, é necessário outro parâmetro, \emptyset_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\emptyset_e = \text{composição em elementos oxidantes} / \text{composição em elementos redutores}$$

ou

$$\emptyset_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}}$$

Como podemos observar nas equações acima, coeficiente \emptyset_e considera tanto o peso como também a valência dos elementos presentes. O combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\emptyset = \emptyset_e = 1$. Então, o cálculo de \emptyset_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante, em misturas com excesso ($\emptyset_e < 1$) ou com deficiência de combustível ($\emptyset_e > 1$).

Com a intenção de simplificar um método já existente na literatura, JAIN et al., (1981), propuseram um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível (reductor) e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando as valências calculadas forem iguais. Desta forma, podemos concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como podemos observar nas equações abaixo:

$$\sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência}) / (-1) \sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})$$

$$\sum (\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0$$

Para a resolução dos cálculos das equações anteriores, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO₂, H₂O e N₂. Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio apresenta valência zero, visto o mesmo ser considerado inerte na reação.

JAIN et al., (1981), demonstraram que, na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculados a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação quando se tem uma mistura estequiométrica. A exploração destes conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização (FUMO, 1997).

Segundo MANOHARAN & PATIL (1992), o mecanismo das reações de combustão pode ser resumido nos seguintes passos:

- I. Fusão de nitratos e da uréia, com eliminação das umidades de hidratação.
- II. Decomposição da uréia em biureto e NH₃ a 240°C e do biureto em ácido cianúrico (HNCO)₃ a 360°C e dos nitratos formando óxidos de nitrogênio.
- III. Ignição dos produtos de decomposição da uréia e nitratos, formado uma chama com temperatura de 1200° C (aproximadamente), garantindo energeticamente a formação

do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxinitroso dos íons metálicos.

4.5 – Catalisadores

É muito importante saber o que significa "catálise". Entendemos por catálise a ação de uma substância auxiliando a ocorrência de uma determinada reação química. O termo "auxiliando" muitas vezes significa que sem o uso de catalisadores, a reação química em questão nunca ocorreria ou seria muito lenta ou teria um rendimento muito pequeno. Os catalisadores fazem parte da reação, mas não são consumidos ou degradados na mesma, sendo recuperado no final. Um dos maiores problemas na utilização de catalisadores é que as impurezas que porventura estejam presentes nos reagentes químicos podem danificar o catalisador. Este fenômeno é conhecido como "envenenamento". A catálise é uma das mais importantes tecnologias do mundo moderno. Dependemos dela para produzir materiais como os plásticos, o combustível para os carros, remédios e para remover os gases poluentes emitidos pelos motores de explosão. Até mesmo o nosso organismo utiliza processos catalíticos para que possamos crescer e viver. Os catalisadores são utilizados em grande escala na maioria dos processos químicos. Muitas vezes a utilização de um determinado catalisador faz com que o rendimento da reação seja otimizado. O que proporciona a obtenção de produtos mais baratos. Fica clara a importância econômica desta classe de materiais. Os países desenvolvidos investem uma grande quantidade de dinheiro em pesquisas de catálise e lucram vendendo esta tecnologia para os outros países. A pesquisa dos processos de catálise é muito ativa no mundo inteiro. Como a área superficial dos catalisadores é um fator determinante em sua eficiência, atualmente procura-se fazer com que as partículas do catalisador sejam as menores possíveis, para que se tenha uma maior área superficial por unidade de massa. Essa área de pesquisa do "muito pequeno" é chamada de nanotecnologia e espera-se que os frutos desta tecnologia emergente revolucionem o mundo (SITE UFSCar, 2005).

4.6 – Propriedades dos Catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores são: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica. Estas propriedades estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). Por exemplo, na preparação de um catalisador de níquel suportado, para a hidrogenação do benzeno, podem ser selecionados diferentes materiais de partida de níquel. Este catalisador pode envolver nitratos, cloretos, óxidos, entre outros, e para suporte da fase metálica (Ni) podem ser usados, sílica, alumina, óxido de magnésio, óxido de titânio, zeólitas e demais materiais refratários (GATES et al., 1979).

Muitos catalisadores usados em processos industriais são sólidos inorgânicos robustos, usualmente óxidos de metais ou estruturas suportadas, os quais têm sido preparados por impregnação úmida, método desenvolvido em 1920 (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). Este processo, porém, não permite o controle dos sítios metálicos em geral, obtendo-se assim catalisadores com superfície não uniforme. Este fato dificulta a caracterização destes catalisadores, e na maioria dos casos, a análise da relação entre a estrutura e desempenho é comprometida. Como resultado, os mecanismos catalíticos são entendidos somente em nível macroscópico, e o progresso da eficiência da catálise não tem sido cientificamente alcançado para a maioria dos sistemas em nível molecular. Contudo, catalisadores metálicos, preparados por diferentes tipos de reações envolvendo complexos orgânicos e inorgânicos e superfícies de óxidos inorgânicos, os quais possuem superfícies estruturalmente controladas, também podem contribuir para elucidar os mecanismos catalíticos envolvendo mudanças dinâmicas dos sítios ativos numa escala molecular (ICHIKUMI & SHIRAI, 1996).

Suportes a base de óxido de alumínio, dentre outros metais como zircônio, titânio, cério e nióbio, são frequentemente usados como suportes de metais com fins catalíticos, devido ao fato de apresentarem características relevantes para esse tipo de processo (BRAYNER et al., 2000; SEMIKOLENOV et al., 2001; TROVARELLI, 1996 e FRENI et al., 2000).

A estabilidade do catalisador é uma propriedade que apresenta valores diretamente proporcionais a sua vida útil, isto é, a estabilidade do catalisador é determinada pela sua resistência aos diversos processos de desativação do mesmo, dentre os quais os mais comuns são a formação de coque e a sinterização (agregação ou coalescência das partículas do metal ativo). A melhor forma de impedir a sinterização do catalisador com a conseqüente diminuição da atividade catalítica é suportar o metal ativo sobre um material inerte termicamente, como por exemplo a α -Al₂O₃. Entende-se por coque todo um conjunto de substâncias de estruturas diversas que contém carbono, que vão desde as mais cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, depende do modo como são originadas, podendo ter sua origem catalítica ou pirolítica. A acumulação de coque aumenta a queda de pressão nos reatores, fator que determina em muitos casos a interrupção da reação em curso. Outra possível conseqüência da formação de coque é a desintegração dos grãos do catalisador, isto é, o enfraquecimento da resistência dos grãos, como freqüentemente acontece nos catalisadores a base de níquel destinados à reforma a vapor (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

4.7 – Aplicação dos Catalisadores no Processo de Reforma do Gás Natural

O refino do petróleo gera uma extensa lista de derivados que inclui desde combustíveis e plásticos até gases leves e asfalto. A obtenção desses produtos depende de processos em que empregam substâncias capazes de tornar a modificação mais rápida e mais eficaz – os catalisadores (TAKESAWA & IWASA, 1997).

O gás natural é encontrado em reservas de gás natural ou associado ao petróleo, sendo utilizado como combustível ou reinjetado nos poços de petróleo. Ele é constituído por mistura de hidrocarbonetos, na maior parte no estado gasoso, cujo principal componente é o metano (PEÑA et al., 1996). A utilização do metano, para a obtenção de produtos de maior valor agregado, vem sendo cada vez mais explorada. O principal uso do gás natural na indústria petroquímica é na produção de gás de síntese, o qual é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese é a principal matéria-prima para a

produção de metanol e para síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch (QUINCOES et al., 2001).

O principal processo industrial de produção de gás de síntese é a reforma catalítica a vapor do metano (RICHARDSON et al., 1994).

A utilização da reforma catalítica a vapor do metano para a geração de gás de síntese é responsável pela maior parte dos custos de uma planta de metanol ou de amônia. De forma que, processos como a síntese de Fischer-Tropsch, que utilizam o H₂ e o CO como matéria-prima, dependem de rotas mais eficientes e mais viáveis economicamente para a obtenção do gás de síntese (FRENI et al., 2000).

Para HEGARTY et al., (1998), rotas alternativas para a produção do gás de síntese têm sido estudadas, tais como:

- Oxidação parcial catalítica do metano



Reforma do metano com dióxido de carbono



A substituição do vapor de água por dióxido de carbono (CO₂), denominada reforma a seco do metano, é energeticamente mais favorável e produz uma razão CO/H₂ mais adequada para o uso na síntese de Fischer-Tropsch ou produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese. Além disso, como o CO₂ é um gás que contribui para o aumento do efeito estufa, através desse processo poderia ser reduzida a emissão deste gás para atmosfera.

- Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica foi desenvolvida pela empresa Helder Topsoe no final dos anos 50 e consiste em uma combinação entre a reforma a vapor e a oxidação parcial, na qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (PEÑA et al., 1996).

A principal vantagem desse tipo de reação consiste no fato de se realizar ao mesmo tempo uma reação exotérmica (oxidação parcial do metano) e uma reação endotérmica

(reforma a vapor do metano) otimizando assim os custos energéticos da unidade industrial (AYABE et al., 2003).

4.7.1 – Reforma Catalítica a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano produz uma razão $H_2/CO = 3$ e normalmente utiliza como catalizador o Ni suportado em $\alpha-Al_2O_3$, muitas vezes combinado com CaO ou MgO e contendo outros promotores (RICHARDSON et al., 1994).



A reação de remoção de monóxido de carbono com vapor d'água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio, ou reação de WGS (Water Gas Shift), é uma etapa importante em processos industriais de produção de hidrogênio de alta pureza. Para garantir a viabilidade econômica, essa reação é conduzida em duas etapas em plantas industriais. Na primeira delas, conduzida na faixa de 320-450°C (High Temperature Shift, HTS), a reação ocorre sob condições cinéticas favoráveis e, na etapa seguinte, o monóxido de carbono é removido em condições termodinamicamente favoráveis a 200-250°C (Low Temperature Shift, LTS). Os catalisadores empregados na reação LTS são sólidos a base de cobre, zinco e alumínio que possuem elevada tendência à sinterização e baixa resistência ao envenenamento, gerando a necessidade de se desenvolver sólidos alternativos (TWIGG et al., 1989).

FONTES et al., (2004), afirmam que a tecnologia convencional utilizada na indústria para a reação de shift ocorre em reatores multitubulares de leito fixo. A reação é realizada em dois estágios para assegurar uma elevada conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono.

Durante o processo de reforma do metano ocorrem reações indesejáveis, entre as quais podem ser citadas a deposição de coque, que resulta do craqueamento do metano e do desproporcionamento do CO. O coque depositado na superfície do catalisador diminui sua atividade, levando à desativação, além de produzir uma elevação gradativa na pressão de trabalho do reator, conduzindo à interrupção do processo (LOPEZ et al., 2004).

Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores que apresentem elevada resistência ao depósito de coque é, então, fator importante para aumentar a vida útil do catalisador, contribuindo, na atualidade, para um grande número de pesquisas na área. As estruturas carbonadas formadas por reações na fase gasosa, que incluem alcatrões e fuligens, podem, depois de passarem por uma etapa de difusão, sofrer precipitação sobre a superfície dos catalisadores metálicos (geralmente Ni, Fe e Co suportados). A formação de filamentos (tubos de carbono) que, embora não obstruam de imediato a superfície metálica, provocam a fratura dos grãos do catalisador, com a posterior possibilidade de encapsulamento. Isto ocasiona o aumento da perda de carga nos reatores, em seguida à sua desativação (TSANG et al., 1995 & ITO et al., 1999).

Diferentes processos têm sido usados para minimizar o depósito de materiais carbonosos. Recentemente, ITO et al., (1999), mostraram métodos alternativos para suprimir o encapsulamento do sítio metálico e a formação dos nanotubos de carbono. Por intermédio de reativações consecutivas do catalisador (Ni suportado em alumina) com atmosfera rica em CO₂, foi possível eliminar o carbono remanescente do processo catalítico, por oxidação do mesmo, com formação de CO.

Segundo LEITE et al., (2002), os catalisadores preparados pelo método clássico (impregnação úmida) propiciam a condensação do carbono sobre o cristal de Ni exposto na superfície do catalisador impregnado, reduzindo a estabilidade catalítica e levando a uma rápida desativação do catalisador.

Existem poucas publicações envolvendo CeO₂ no processo de reforma do metano, devido à baixa conversão observada ao empregar este suporte. Entretanto, quando usado em conjunto com outros materiais, conduz ao melhoramento das propriedades catalíticas, tais como a estabilidade e a redução do depósito de coque, promovidas pelo caráter oxidante do CeO₂ (WANG & LU, 1998).

4.8 – Comparação entre os Processos de Obtenção do Gás de Síntese

A conversão do gás de natural em gás de síntese pode ser feita através de diferentes processos tais como: reforma com vapor, oxidação parcial, reforma com CO₂ ou uma combinação destes processos. Entretanto, o desafio que se apresenta é desenvolver

processos que sejam capazes de prover hidrogênio suficiente para alimentar as células combustíveis e livres de contaminantes que possam envenenar os eletrodos das células, como o CO (SOUZA, 2004).

O procedimento mais empregado industrialmente para a produção do gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d'água. Esse procedimento, apesar da alta relação H_2/CO produzida, é inadequada para geração de hidrogênio para as células combustíveis, pois apresenta elevados custos operacionais devido à demanda energética (endotermicidade da reação) e a inércia térmica torna as operações de partida (start-up) e desligamento (shut-down) das células mais lentas (PINO et al., 2002).

O acoplamento da reforma do metano com a oxidação parcial apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista técnico e econômico: redução da quantidade de energia requerida pelo processo devido à contribuição exotérmica da oxidação do metano (o processo é assim denominado autotérmico), menor consumo específico de reagentes e produção de gás de síntese com diferentes razões H_2/CO (LIU et al., 2000). Com o processo autotérmico é possível obter uma maior flexibilidade na relação H_2/CO através da manipulação das quantidades relativas de O_2 e H_2O presentes na alimentação (WILHELM et al., 2001). Além disso, a combinação das reações de reforma e oxidação permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de pontos quentes no catalisador, reduzindo assim a desativação catalítica (AYABE et al., 2003). O processo autotérmico tem sido também apontado como o mais adequado para a geração de hidrogênio para células combustíveis automotivas, devido a maiores capacidades e eficiência energética. Todavia, os avanços tecnológicos desses processos dependem dos avanços científicos que envolvem as reações químicas superficiais e interfaciais e dos materiais catalíticos (CHAN & WANG, 2000; AHMED & KRUMPELT, 2001).

CAPÍTULO 3

5.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os suportes catalíticos do tipo $M_xAl_{2-x}O_3$, onde $M = Zn, Fe$ e Ce foram sintetizados por reação de combustão usando dois procedimentos para síntese e diferentes concentrações (x) dos elementos dopantes visando determinar qual a melhor concentração que possivelmente poderia se obter um suporte monofásico e cristalino. Definida a concentração dos dopantes na alumina será avaliada a influência dos mesmos sobre as características finais dos suportes catalíticos (pós) obtidos. Para melhor entendimento desta pesquisa este trabalho foi dividido em três etapas. A primeira etapa refere-se à dopagem com o ferro, a segunda etapa refere-se à dopagem com o zinco e por fim a terceira etapa refere-se à dopagem com o cério.

5.1 – Materiais

Para sintetizar os suportes catalíticos foram empregados os seguintes materiais.

- Nitrato de alumínio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$;
- Nitrato de zinco $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$;
- Nitrato de ferro $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$;
- Nitrato de cério $[Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$;
- Uréia $[CO(NH_2)_2]$.

Todos os reagentes empregados nesse trabalho apresentam alta pureza e foram fabricados pela ALDRICH.

5.2 – Metodologia

Os suportes catalíticos foram obtidos pelo processo de síntese por reação de combustão. Todas as reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os reagentes correspondentes à composição desejada ($Zn_xAl_{2-x}O_3$, $Fe_xAl_{2-x}O_3$ e $Ce_xAl_{2-x}O_3$) foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o

agente oxidante e fonte de cátions (Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Ce^{3+}) foram os nitratos de alumínio, zinco, ferro e cério, respectivamente, todos de alta pureza. Como combustível e agente redutor foi utilizada a uréia. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 (JAIN et al., 1981), como apresentado a seguir.

Pesos moleculares dos reagentes utilizados:

- Nitrato de alumínio = 375,13 g/mol;
- Nitrato de zinco = 297,48 g/mol;
- Nitrato férrico = 327,58 g/mol;
- Nitrato de cério = 434,23 g/mol;
- Uréia = 60,06 g/mol.

Para cada composição a estequiometria foi calculada por meio das valências dos componentes e os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. Como as composições utilizadas foram $\text{Zn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ e $\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ e a valência dos dopantes é 2^+ , 3^+ e 3^+ , respectivamente, enquanto a valência do alumínio é 3^+ , realizando os cálculos por esta fórmula resultam em uma relação não-estequiométrica para todas as composições. Desta forma foi necessário calcular o teor de alumínio para cada valor de concentração de dopante a ser estudado. Como está apresentado em detalhes a seguir.

5.2.1. ETAPA I - Obtenção da composição $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$

Os cálculos feitos a seguir foram realizados para cada composição. Inicialmente, foi estabelecida a quantidade do elemento dopante que se desejava empregar na composição a ser sintetizada e depois se determinou a concentração de alumínio necessário para estabelecer a estequiometria. Como inicialmente não se sabia qual seria a quantidade do elemento dopante que levaria a um suporte catalítico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada, com estrutura

monofásica, variou-se a quantidade do dopante entre 0,5 e 0,05 moles nesta primeira etapa. Os cálculos a seguir mostram como foram determinadas as quantidades dos reagentes empregados nas sínteses. Considerando uma concentração de ferro de 0,05 moles, temos:

$$\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_3 = 0,05(+3) + y(+3) + 3(-2) = 0 \Rightarrow y = 1,95 \text{ mol de Al}^{3+}$$

Conhecendo-se a concentração do elemento dopante ($x = 0,05$ moles) e a fase do material que se deseja sintetizar ($\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, onde $2-x = 1,95$ moles), facilmente determina-se a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em moles), de cada elemento pelo peso molecular do seu respectivo reagente, como é mostrado a seguir.

- Nitrato de alumínio: $1,95 \text{ moles} \times 375,13\text{g/mol} = 731,5035\text{g}$
- Nitrato férrico: $0,05 \text{ moles} \times 327,58\text{g/mol} = 16,379\text{g}$

A quantidade de uréia empregada na composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade (em moles) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos. Da seguinte forma:

$$(1,95 \text{ moles de alumínio} \times \text{valência total do nitrato de alumínio}) + (0,05 \text{ moles de ferro} \times \text{valência total do nitrato férrico}) = [1,95 \times (-15) + 0,05 \times (-15)] = n6$$

Onde n é a quantidade de uréia que desejamos encontrar e 6 corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Efetuando-se os cálculos, determina-se que $n = 5$ moles.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia, multiplica-se a quantidade (em moles), da mesma, pelo seu peso molecular.

- Uréia: $5 \text{ moles} \times 60,06 \text{ g/mol} = 300,3\text{g}$.

Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido a capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de 200 ml, todos os valores encontrados para as quantidades dos reagentes (nitratos e uréia) foram divididos por 50, antes de serem misturados no cadinho. Em seguida o cadinho contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma placa quente (temperatura máxima 480°C), onde se formou uma solução devido à desidratação dos nitratos e da uréia. Com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases e posteriormente a

combustão (ignição). Para o momento da combustão foram empregados dois procedimentos para obtenção dos suportes dopados com ferro. No primeiro (procedimento 1), a ignição ocorreu sobre a própria placa quente, utilizada para pré-aquecer os reagentes. No segundo procedimento (procedimento 2), quando os reagentes na forma de solução entraram em ebulição sobre a placa quente, desprendendo gases, o cadinho foi imediatamente inserido a uma mufla pré-aquecida a 500°C, onde ocorreu a ignição. Em ambos os procedimentos, ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos porosos) foi mantido na mufla a 500°C por 10 minutos para a eliminação de voláteis remanescentes. Depois, o produto da combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em peneira 325 mesh (44µm), e por fim, os pós foram encaminhados para a caracterização.

A Tabela 1 apresenta o código dos suportes catalíticos de α -Al₂O₃ dopados com ferro, a quantidade em moles do dopante e do alumínio, o procedimento utilizado para cada composição.

TABELA 1 - Códigos adotados para os suportes catalíticos de α -Al₂O₃ dopados com ferro.

Códigos	Concentração	Concentração	Procedimento
	de ferro (moles)	de alumínio (moles)	
1Fe	0,5	1,5	Procedimento 2
2Fe	0,4	1,6	Procedimento 2
3Fe	0,3	1,7	Procedimento 2
4Fe	0,2	1,8	Procedimento 2
5Fe	0,1	1,9	Procedimento 2
6Fe	0,05	1,95	Procedimento 1
7Fe	0,05	1,95	Procedimento 2

Todo esse procedimento descrito na etapa I com relação aos cálculos para estabelecer a estequiometria da fase desejada foi realizado de forma idêntica para a síntese dos suportes catalíticos α -Al₂O₃ dopados com zinco e cério, isto é, Zn_xAl_{2-x}O₃ e Ce_xAl_{2-x}O₃. Obviamente, com relação aos cálculos, leva-se em consideração a valência do elemento em

questão, o peso molecular e a fórmula do reagente correspondente à composição que se deseja sintetizar.

ETAPA II - Obtenção da composição $Zn_xAl_{2-x}O_3$

Para obtenção dos suportes catalíticos α - Al_2O_3 dopados com zinco - $Zn_xAl_{2-x}O_3$, foram utilizados três procedimentos de síntese. Os procedimentos 1 e 2 já descritos anteriormente para os suportes dopados com ferro e o procedimento 3, no qual a ignição ocorreu na mufla pré-aquecida a $500^\circ C$, utilizando-se excesso de 50% e de 100% de combustível acima da estequiometria.

Para exemplificar os cálculos dos suportes dopados com zinco, foi considerada a concentração de 0,05 moles do dopante.

$$Zn_xAl_yO_3 = 0,05(+2) + y(+3) + 3(-2) = 0 \Rightarrow y = 1,95 \text{ mol de } Al^{3+}$$

A quantidade de uréia empregada na composição estequiométrica, foi :
(1,95 moles de alumínio x valência total do nitrato de alumínio) + (0,05 moles de zinco x valência total do nitrato zinco) = $[1,95 \times (-15) + 0,05 \times (-15)] = n6$

$$n = 5 \text{ moles.}$$

A quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes:

- Nitrato de alumínio: $1,95 \text{ moles} \times 375,13 \text{ g/mol} = 731,5035 \text{ g}$
- Nitrato de zinco: $0,05 \text{ moles} \times 297,48 \text{ g/mol} = 14,874 \text{ g}$
- Uréia: $5 \text{ moles} \times 60,06 \text{ g/mol} = 300,3 \text{ g}$.

A Tabela 2 apresenta o código dos suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopados com zinco, a quantidade em moles do dopante e do alumínio, e o procedimento utilizado para cada composição.

TABELA 2 - Códigos adotados para os suportes catalíticos de α -Al₂O₃ dopados com zinco.

Códigos	Concentração de zinco (moles)	Concentração do alumínio (moles)	Procedimento
1Zn	0,05	1,95	Procedimento 2
2Zn	0,03	1,97	Procedimento 2
3Zn	0,02	1,98	Procedimento 2
4Zn	0,01	1,99	Procedimento 2
5Zn	0,03	1,97	Procedimento 1
6Zn	0,01	1,99	Procedimento 1
7Zn	0,01	1,99	Procedimento 3, 50% de excesso de uréia
8Zn	0,01	1,99	Procedimento 3, 100% de excesso de uréia

5.2.3. ETAPA III - Obtenção da composição Ce_xAl_{2-x}O₃

Para obtenção dos suportes catalíticos α -Al₂O₃ dopados com cério - Ce_xAl_{2-x}O₃, foram utilizados cinco procedimentos de síntese. Os procedimentos 1 e 2 já descritos anteriormente para os suportes dopados com ferro e com zinco, o procedimento 3, no qual a ignição ocorreu na mufla pré-aquecida a 500°C, utilizando-se excesso de combustível de 10%, 20%, e 50% acima da estequiometria, o procedimento 4, no qual a ignição ocorreu na placa quente a 480°C, porém com excesso de combustível de 10%, 20%, e 50% acima da estequiometria e o procedimento 5, onde a ignição ocorreu na mufla pré-aquecida a 600°C e 700°C.

Para exemplificar os cálculos dos suportes dopados com cério, foi considerada a concentração de 0,05 moles do dopante.

$$\text{Ce}_x\text{Al}_y\text{O}_3 = 0,05(+3) + y(+3) + 3(-2) = 0 \Rightarrow y = 1,95 \text{ mol de Al}^{3+}$$

A quantidade de uréia empregada na composição estequiométrica foi:

$(1,95 \text{ moles de alumínio} \times \text{valência total do nitrato de alumínio}) + (0,05 \text{ moles de cério} \times \text{valência total do nitrato cério}) = [1,95 \times (-15) + 0,05 \times (-15)] = n6$

$$n = 5 \text{ moles.}$$

A quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes:

- Nitrato de alumínio: $1,95 \text{ moles} \times 375,13\text{g/mol} = 731,5035\text{g}$
- Nitrato de cério: $0,05 \text{ moles} \times 434,23\text{g/mol} = 21,71\text{g}$
- Uréia: $5 \text{ moles} \times 60,06 \text{ g/mol} = 300,3\text{g}$.

A Tabela 3 apresenta o código adotado para os suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com cério, a quantidade em moles do dopante e do alumínio e o procedimento utilizado para cada composição.

TABELA 3 - Códigos adotados para os suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com cério.

Códigos	Concentração de cério (moles)	Concentração do alumínio (moles)	Procedimento
1Ce	0,05	1,95	Procedimento 1
2Ce	0,03	1,97	Procedimento 1
3Ce	0,05	1,95	Procedimento 2
4Ce	0,03	1,97	Procedimento 2
5Ce	0,01	1,99	Procedimento 2
6Ce	0,02	1,98	Procedimento 2
7Ce	0,03	1,97	Procedimento 3, 10% de excesso de uréia
8Ce	0,03	1,97	Procedimento 3, 20% de excesso de uréia
9Ce	0,03	1,97	Procedimento 3 50% de excesso de uréia
10Ce	0,03	1,97	Procedimento 4, 10 % de excesso de uréia
11Ce	0,03	1,97	Procedimento 4, 20 % de

			excesso de uréia
12Ce	0,03	1,97	Procedimento 4, 50 % de excesso de uréia
13Ce	0,03	1,97	Procedimento 5, a 600°C
14Ce	0,03	1,97	Procedimento 5, a 700°C
15Ce	0,005	1,995	Procedimento 2
16Ce	0,001	1,999	Procedimento 2

O tempo e a temperatura máxima da chama de combustão foram determinados para todas as sínteses nas três etapas descritas. A temperatura foi determinada por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$)) e o tempo de combustão foi determinado por cronômetro digital, marca TECHNOS.

A Figura 1, a seguir, apresenta de forma simplificada o processo de síntese dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco e cério.

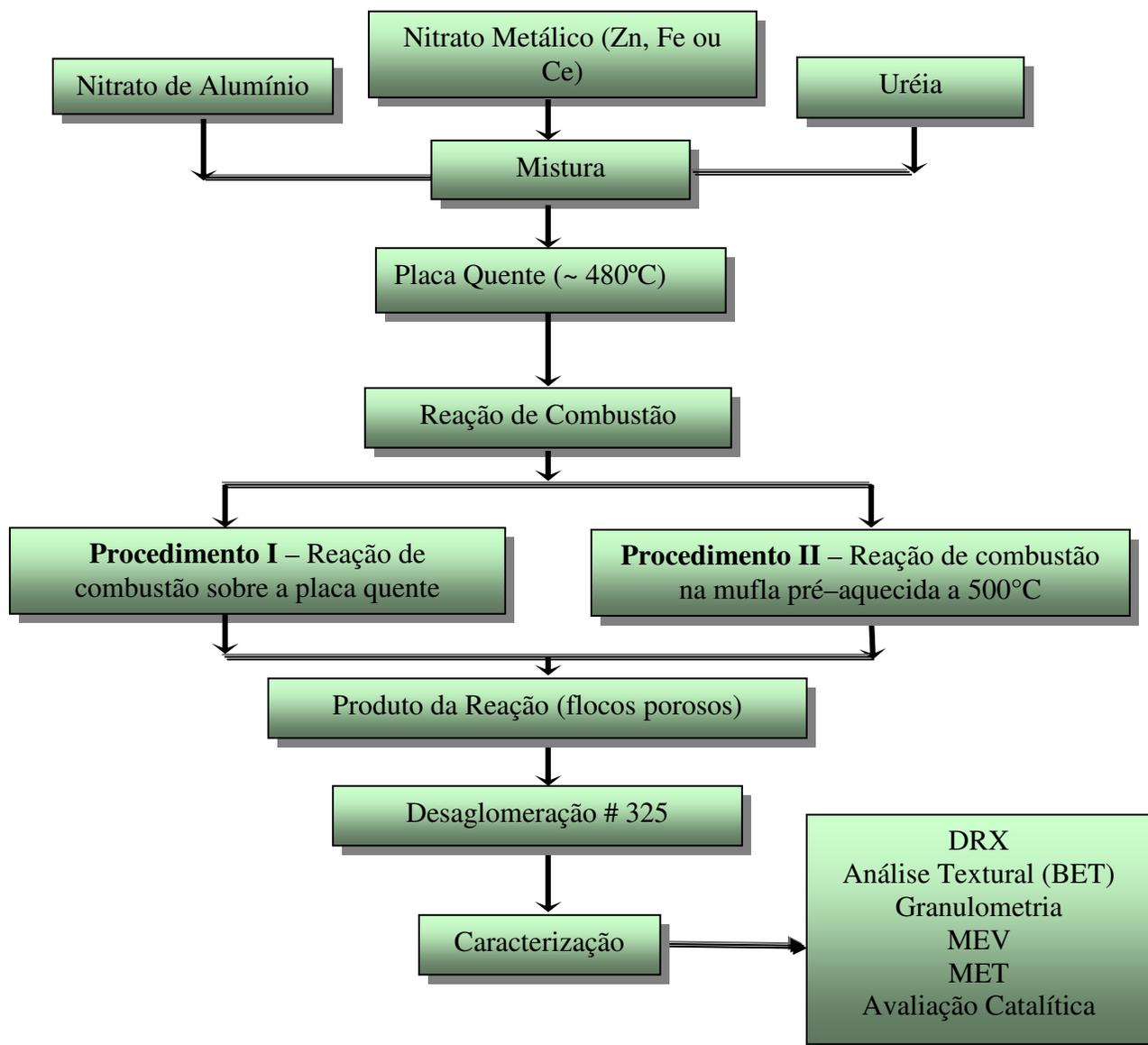


Figura 1 – Fluxograma do processo de síntese dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco e cério.

5.2.4 – Caracterização

Os suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, cério e zinco em concentração de 0,05 moles, que foi a concentração que resultou em um pó monofásico, já foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X (medida do tamanho de cristalito e parâmetro de rede) e morfologicamente por análise de área superficial específica

por meio do método de adsorção de nitrogênio (BET), distribuição granulométrica de tamanho de aglomerados, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Após o processo de impregnação do níquel, os catalisadores foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (BET) e testes catalíticos em escala de bancada.

5.2.4.1 - Caracterização Estrutural - Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma poderosa ferramenta na análise estrutural, fornecendo detalhes sobre a natureza e alguns parâmetros do retículo cristalino. Os dados de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo 6000, com radiação monocromática de cobre pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Os tamanhos de cristalito foram calculados a partir do alargamento dos picos de reflexão basal da α -Al₂O₃ (d₁₁₃), (d₁₀₄), (d₁₁₆), (d₀₁₂), (d₃₀₀), (d₀₂₄), (d₁₁₀) e (d₂₁₄) usando a equação de Scherrer (KLUNG & ALEXANDER, 1962). Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER, 1993).

Uma das maneiras de se determinar o tamanho de cristalito é através da equação de Scherrer (KLUNG & ALEXANDER, 1962). Esta equação relaciona o alargamento existente nas linhas de difração com a espessura particular do cristal, a mesma é apresenta na equação 5.1:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5.1)$$

onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios-X e θ representa o ângulo de Bragg.

A largura B é o alargamento da linha de difração, a mesma é determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e é determinada pela equação 5.2:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (5.2)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_B \quad (5.3)$$

Onde θ_B é o ângulo de Bragg.

5.2.4.2 - Caracterização Morfológica

5.2.4.2.1 - Área Superficial

A medida de área superficial completa e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas através da adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo ASAP 2020, marca Micromeritics. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (BET). A partir desta técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por meio da equação 5.4, (REED, 1995).

$$D_{BET} = 6/(D_t \cdot S_{BET}) \quad (5.4)$$

onde,

D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm);

D_t = densidade teórica (g/cm^3);

S_{BET} = área superficial (m^2/g).

Os resultados das análises foram apresentados em tabelas e também na forma gráfica (isotermas). Esta análise foi realizada nos suportes antes da impregnação do níquel no laboratório do Núcleo de Catálise do COPPE/UFRJ e no material após a impregnação (catalisadores) foi realizada no Laboratório de Catálise e Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

A adsorção gasosa de N_2 a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros de poro entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados de microporos (FLORY, 1953). Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (GREGG & SING, 1982). BRAUNAUER et al., (1940), propuseram uma classificação BDDT, ilustrada na Figura 2, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido (BRAUNAUER et al., 1940; GREGG & SING, 1982). Para obtenção das curvas são construídos gráficos de V em função de P/P_0 , onde V é o volume do gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e $\frac{P}{P_0}$ representa a pressão relativa.

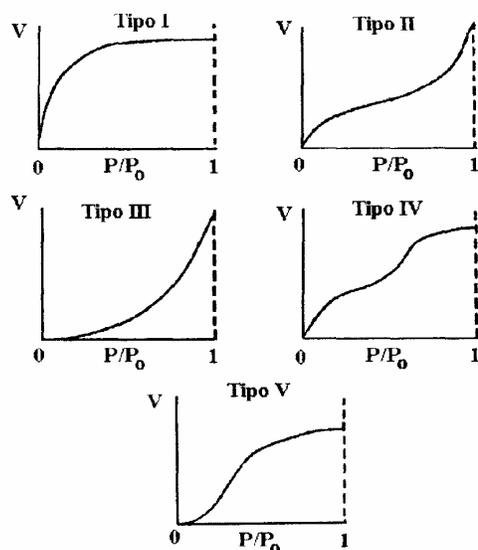


Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT.

De acordo com essa classificação os tipos de isotermas representam:

Isoterma tipo I: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Isoterma tipos II e IV: são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos (STORCK et al., 1998).

Isotermas tipos III e V: ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido (SANTILLI & PULCINELLI, 1993). Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo o IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), em quatro tipos (BRAUNAUER et al., 1940; SANTILLI & PULCINELLI, 1993; STORCK et al., 1998; GREGG & SING, 1982) representados pela Figura 3.

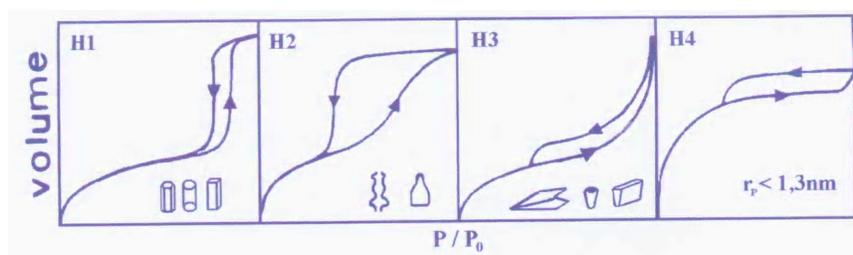


Figura 3 – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela

composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

5.2.4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas do suporte catalítico, utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips do Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com ouro para realização da análise.

5.2.4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho e a morfologia das partículas e/ou aglomerados também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os pós foram dispersos em álcool isopropílico e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre uma tela de cobre, revestida por um filme polimérico (FORMVAR), que foi secada à temperatura ambiente durante 24 horas, seguida por deposição de carbono. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo EM420 (voltagem de 120KV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As imagens foram feitas em campo claro e em campo escuro.

5. 2.4.2.4 – Distribuição Granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, os pós obtidos foram desaglomerados, peneirados em malha 325 (abertura de 45 μ m), dispersos em água destilada com ultra-som durante 5 minutos, em uma fase líquida usando parcialmente a equação de Stokes. Foi

utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

5.2.4.2.5 – Avaliação Catalítica

Antes de serem encaminhados para a avaliação catalítica, os suportes preparados por reação de combustão foram encaminhados para a etapa de preparação dos catalisadores: impregnação do níquel ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com óxidos de Fe, Zn, e Ce).

5.2.4.2.5.1 – Impregnação do Níquel ($\text{Ni}/\text{M}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, onde M = Fe, Zn e Ce)

A impregnação é um dos métodos de deposição mais utilizado para a introdução de espécies cataliticamente ativas em materiais porosos. O suporte deve conferir ao catalisador depositado por impregnação, textura e morfologia adequada de forma a não impedir sua atividade (FIGUEIREDO & RIBEIRO,1987).

Neste trabalho, os suportes catalíticos foram impregnados com Ni numa solução contendo 0,12g de nitrato de níquel por mL de água destilada, para cada 2g de suporte. O processo de impregnação foi realizado sob agitação constante (38 rpm) em um rotavapor a 50°C por 6h, em seguida este material foi submetido a um processo de secagem em estufa a 110°C por 8h. Por fim, os suportes impregnados foram calcinados com fluxo de ar sintético (30ml/min), a 600°C por 3h.

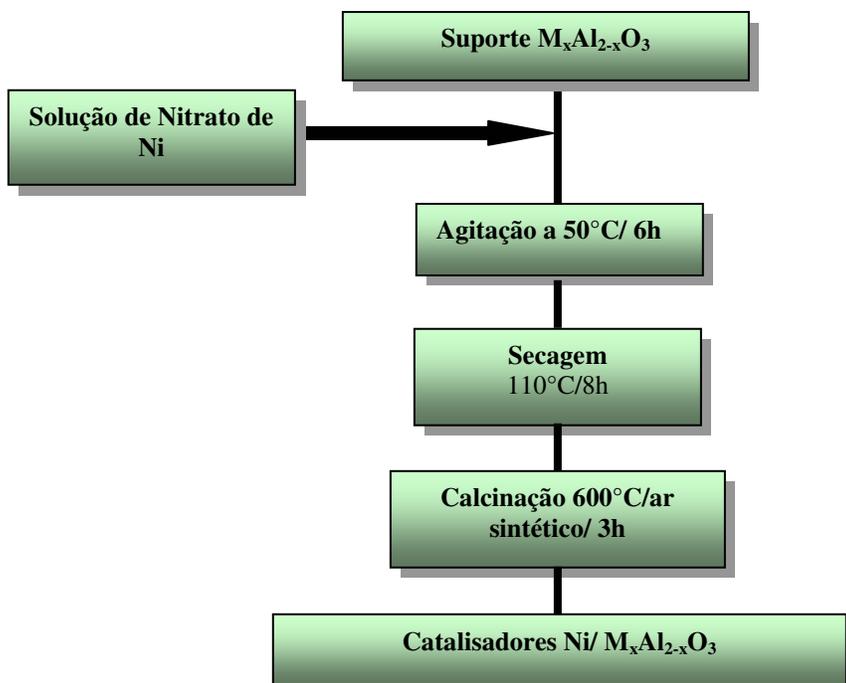


Figura 4 – Fluxograma para impregnação do níquel nos suportes.

5.2.4.2.5.2 – Testes Catalíticos

A etapa de avaliação catalítica consistiu nos testes catalíticos exploratórios que foram realizados em escala de bancada. A reação de reforma de metano, em presença de vapor de água foi investigada utilizando uma unidade de bancada contendo um microreator de leito fixo. O processo de ativação do catalisador foi feito passando He ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por um saturador contendo água deionizada e em seguida pelo reator contendo o catalisador, em uma rampa de aquecimento de 200°C a 700°C à uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a ativação, a temperatura foi mantida constante a 700°C , e o metano foi injetado no reator. Em seguida, os dados foram coletados em intervalos fixos de tempo (20min). Foi utilizada uma mistura gasosa de composição: 16,7 % de CH_4 misturado em He. O vapor foi introduzido a partir de um saturador operando a 72°C . A razão vapor/metano empregada foi 3,0, e o fluxo total foi $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 (0,32mm x 30m) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

CAPÍTULO 4

6.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos preliminares de difração de raios-X para os suportes catalíticos do tipo $M_xAl_{2-x}O_3$, onde M é o elemento dopante (ferro, zinco e cério) foram inicialmente realizados visando determinar qual a concentração adequada do dopante para se obter um suporte catalítico com estrutura monofásica. Os resultados foram discutidos em três etapas para melhor compreensão. Cinco procedimentos diferentes de síntese foram avaliados. Para comprovação de alguns resultados de DRX, foi realizada análise por microscopia eletrônica de transmissão, visto que a concentração empregada de alguns dopantes ter sido abaixo do limite de detecção dos raios-X que é 5%. Diante do exposto, neste trabalho serão mostrados e discutidos os resultados da caracterização por difração de raios-X para todos os suportes catalíticos sintetizados por meio dos cinco procedimentos e empregando diferentes concentrações dos elementos dopantes. Em seguida, serão apresentados os resultados das seguintes caracterizações: estudos morfológicos, distribuição de tamanho de aglomerados, análise das características texturais e avaliação catalítica apenas para os suportes catalíticos que apresentaram inicialmente os resultados esperados, isto é, estrutura monofásica e cristalina. Apenas não foi possível à obtenção de uma estrutura monofásica no caso dos suportes dopados com cério, mas para dar seqüência à série de caracterizações da etapa III, foram escolhidos os dois suportes que apresentaram os melhores resultados nesta etapa. Os suportes catalíticos escolhidos em cada etapa para dar seqüência à série de caracterizações foram os suportes dopados com ferro na concentração de 0,05 moles (suportes denominados 6Fe e 7Fe), os suportes catalíticos dopados com zinco na concentração de 0,01 moles (suportes denominados 4Zn e 6Zn) e na etapa III, foram escolhidos os que continham concentração de 0,001 e 0,005 moles de cério (suportes 15Ce e 16Ce).

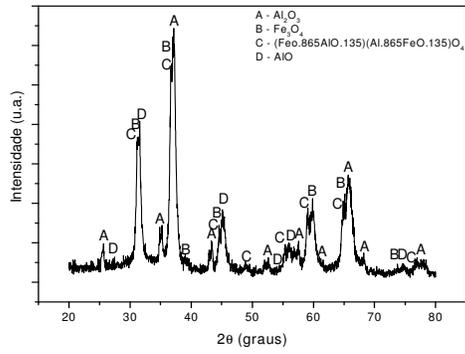
Deve-se ressaltar que a α - Al_2O_3 apresenta uma estrutura romboédrica e no caso da proposta do presente trabalho, pretende-se substituir parcialmente os átomos de alumínio da rede romboédrica pelos átomos dos elementos dopantes utilizados, isto é, formar uma solução sólida substitucional parcial devido os íons de Fe^{3+} , Zn^{2+} e Ce^{3+} presentes nas fases ZnO, Fe_2O_3 e Ce_2O_3 possuírem eletropositividade, valência e raio iônico diferentes dos íons

Al^{3+} na rede cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os átomos dos elementos dopantes, ferro (Fe^{3+}), zinco (Zn^{2+}) e cério (Ce^{3+}) utilizados apresentam raio iônico de 0,055, 0,075 e 0,101 nm, respectivamente, os quais são diferentes do raio iônico do alumínio que é 0,053 nm (RÍOS, 1994), sendo, portanto de se esperar no caso específico do zinco e cério uma grande dificuldade em se determinar o limite de solubilidade de forma a se obter uma solução substitucional parcial com estes íons, em virtude da grande diferença dos seus raios iônicos em comparação ao do alumínio. Dentre os dopantes, o ferro é o mais parecido com o alumínio, pois o mesmo apresenta um valor de raio iônico quase igual ao do alumínio, ambos apresentam valências iguais e o ferro pode formar óxido de ferro (hematita) com a mesma estrutura cristalina romboédrica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas semelhanças possibilitam o ferro substituir facilmente os átomos de alumínio na rede da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para o dopante zinco, além deste elemento possuir um raio iônico 30% superior ao do alumínio, possui também uma valência igual a 2+ diferente do alumínio que é 3+, o que gera uma descompensação de cargas fazendo com que o zinco seja expulso da rede gerando, assim, segunda fase, tornando difícil de se estabelecer o limite de solubilidade. O cério, por sua vez, foi utilizado na valência 3+ do precursor que foi o nitrato de cério. Durante a síntese, este elemento facilmente se oxida mudando sua valência para 4+. Além do mais, o cério possui um raio iônico cujo valor é quase o dobro do raio iônico do alumínio, por isso, a substituição parcial dificilmente ocorrerá, levando, assim, facilmente a formação de fases secundárias, mesmo empregando-se baixíssimas concentrações de cério.

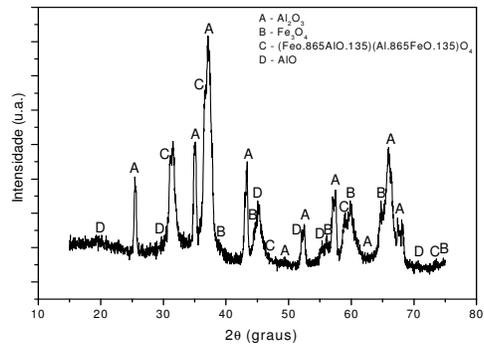
Os resultados a seguir serão apresentados e discutidos em três etapas, de acordo com o dopante utilizado, da seguinte forma: ETAPA I, o elemento dopante é o ferro, ETAPA II o dopante é o zinco e na ETAPA III o dopante é o cério.

6.1 – ETAPA I - Composição $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$

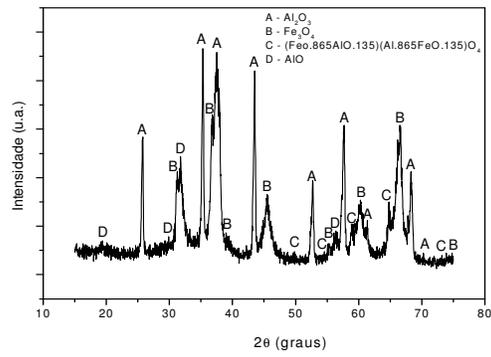
A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro.



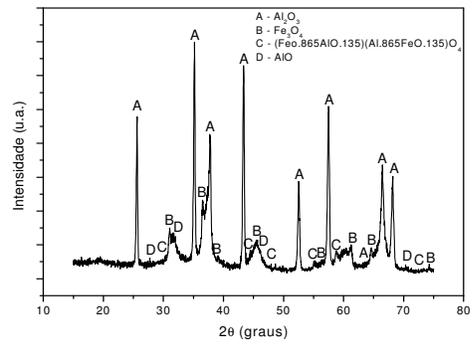
(a)



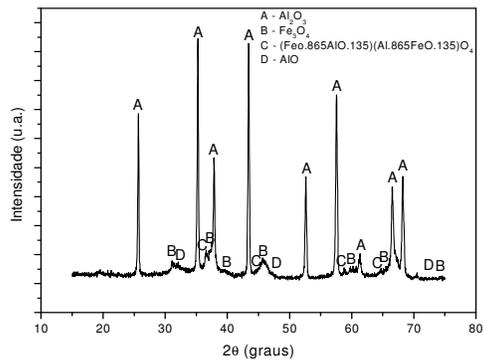
(b)



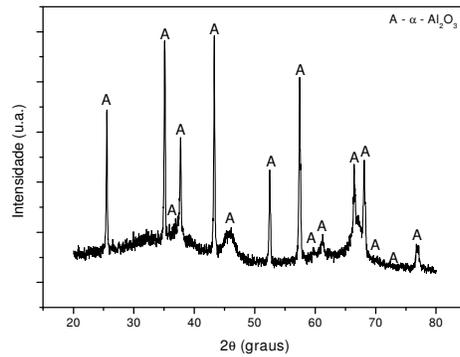
(c)



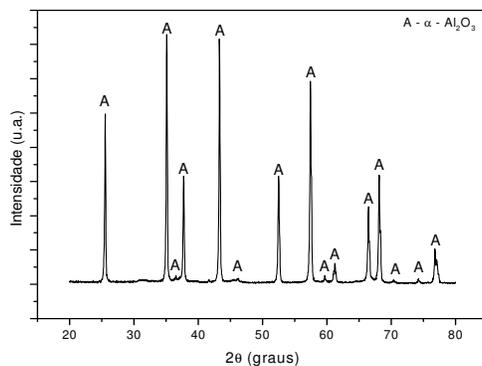
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 5 – Difratomogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopados com ferro. (a) 1Fe, (b) 2Fe, (c) 3Fe, (d) 4Fe, (e) 5Fe, (f) 6Fe, (g) 7Fe.

Por meio dos difratogramas de raios-X da Figura 5 a, b, c, d e e, observa-se que os suportes dopados com concentração de ferro de 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 moles apresentaram a formação da fase Al_2O_3 (ficha padrão JCPDS 10-0173) como fase majoritária e a presença das fases secundárias Fe_3O_4 (magnetita, ficha JCPDS 26-1136), $(\text{Fe}_{0,865}\text{Al}_{0,135})(\text{Al}_{1,865}\text{Fe}_{0,135})\text{O}_4$ (ficha JCPDS 89-1679) e AlO (ficha JCPDS 75-0278). Isto evidencia que a concentração de ferro utilizada para substituir os íons de alumínio excedeu o limite de solubilidade da rede da alumina, levando à formação de várias fases.

Observa-se nos difratogramas de raios-X da Figura 5 que apenas nos suportes 6Fe e 7Fe houve a formação da fase única da α - Al_2O_3 com estrutura romboédrica (ficha padrão JCPDS 10-0173), sem presença de fases secundárias. Isto é tido como indicativo que o limite de solubilidade deve situar-se em torno de 0,05 moles. Também se observou que o suporte catalítico dopado com 0,05 moles de ferro apresentou maior cristalinidade quando preparado pelo procedimento 2 (mufla a 500°C) o que é uma consequência da maior temperatura máxima e tempo de chama de combustão alcançada durante a síntese que foi de 694°C e 18 segundos quando comparado com o suporte catalítico preparado pelo procedimento 1 que apresentou temperatura máxima e tempo de chama de combustão de 511°C e 28 segundos, respectivamente. Isto porque no procedimento 2 a reação ocorre no interior da mufla pré-aquecida a 500°C e essa condição de síntese faz com que a combustão aconteça em uma temperatura maior e mais uniforme com uma dissipação de calor mínima,

diferente do procedimento 1, onde ocorre uma alta dissipação de calor, já que a reação é realizada sobre uma placa quente. Como é sabido, maior temperatura fornece maior força motriz para o processo de crescimento de partículas e aumento do estado de aglomeração. Então é de se esperar que os pós produzidos pelo procedimento 2 apresentassem menor área superficial, maior tamanho de partícula e formação de aglomerados mais densos. Porém maior temperatura garante a formação da fase com maior cristalinidade e favorece ao aumento do limite de solubilidade.

Como o objetivo do trabalho é a obtenção de suportes catalíticos com estrutura monofásica, se possível, para continuar a série de caracterizações só foram considerados os suportes 6Fe e 7Fe, pois estes foram os únicos a apresentar tal característica.

Os cálculos dos parâmetros de rede apresentados a seguir foram feitos a partir dos dados de difração de raios-X dos suportes 6Fe e 7Fe e se encontram na Tabela 4.

TABELA 4 - Parâmetro de rede para os suportes 6Fe e 7Fe obtidos por reação de combustão.

Suportes	Parâmetro de Rede (Å)		
	A	b	c
6Fe	4,765	4,765	13,006
7Fe	4,765	4,765	13,007

Observa-se na Tabela 4 que o tipo de procedimento empregado na síntese não alterou os valores dos vetores a e b, observando uma discreta diferença com relação apenas no vetor na direção cristalográfica c para os suportes 6Fe e 7Fe. Comparando os valores dos parâmetros de rede obtidos por ambos os procedimentos com o parâmetro de rede teórico da α -Al₂O₃ pura (não dopada) que é a = b = 4,758 Å e c = 12,991 Å (ficha padrão JCPDF 10-0173) podemos observar que a substituição do Al³⁺ por Fe³⁺ causou uma leve variação na rede romboédrica da α -Al₂O₃, ou seja, houve uma pequena expansão nos vetores a, b e c. Esta expansão pode ser atribuída ao fato de que os íons de ferro possuem um raio iônico um pouco maior (4%) que os íons de alumínio e assim esta expansão nos vetores pode ser vista como um indicativo de que ocorreu a substituição parcial dos íons Al³⁺ por Fe³⁺ na rede da α -Al₂O₃.

A Tabela 5 a seguir apresenta os valores para o tamanho de cristalito e cristalinidade determinados por meio dos dados de DRX e os valores de área superficial para os suportes 6Fe e 7Fe preparados pelos procedimentos 1 e 2.

TABELA 5 - Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial determinada pelo método de BET para os suportes 6Fe e 7Fe preparados pelos procedimentos 1 e 2, respectivamente.

Suportes	Tamanho de Cristalito d(113) (nm)	Cristalinidade (%)	Área Superficial (m ² /g)
6Fe	51	52,3	35,33
7Fe	58	89,2	5,52

Como pode ser observada na Tabela 5, a maior energia térmica promovida pelo procedimento 2, favoreceu a formação de uma estrutura mais cristalina e com tamanho de cristalito maior, muito embora a síntese por este procedimento tenha sido realizada num intervalo de tempo de chama de combustão mais curto, que foi de 18 segundos quando comparado com o tempo de chama de combustão alcançado no procedimento 1 que foi de 28 segundos. Como já explicado anteriormente, temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e conseqüentemente a formação de partículas maiores. Segundo ZHANG & STANGLE (1994), a avaliação de parâmetros como temperatura e tempo de chama é importante visto que uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e aumento do estado de aglomeração.

A Tabela 6 a seguir compara os valores de volume e diâmetro de poro e área superficial para os suportes catalíticos 6Fe e 7Fe antes e depois do processo de impregnação com Ni. Como pode ser observada, a presença do Ni alterou todos os parâmetros apresentados na Tabela 6 quando comparados aos valores sem impregnação. Os valores do volume de poro (Vp) aumentaram consideravelmente após a impregnação. Isto é explicado com base no aumento do tamanho das partículas que acontece após o processo de

impregnação do Ni, portanto, partículas maiores apresentam menor área de contato entre si e conseqüentemente isto se refletirá no aumento do volume e do diâmetro do poro interpartícula (D_p).

TABELA 6 - Comparação entre os valores de volume de poro (V_p), diâmetro médio de poros (D_p) e área específica (S_{BET}) antes e depois do processo de impregnação de Ni para os suportes 6Fe e 7Fe.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
6Fe	35,33	0,0173	2,5
Ni/6Fe	35,0	0,0577	8,7
7Fe	5,52	0,0038	4,8
Ni/7Fe	5,0	0,0175	32,9

Os resultados da caracterização textural dos suportes 6Fe e 7Fe estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 mostradas na Figura 6 para estes suportes antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

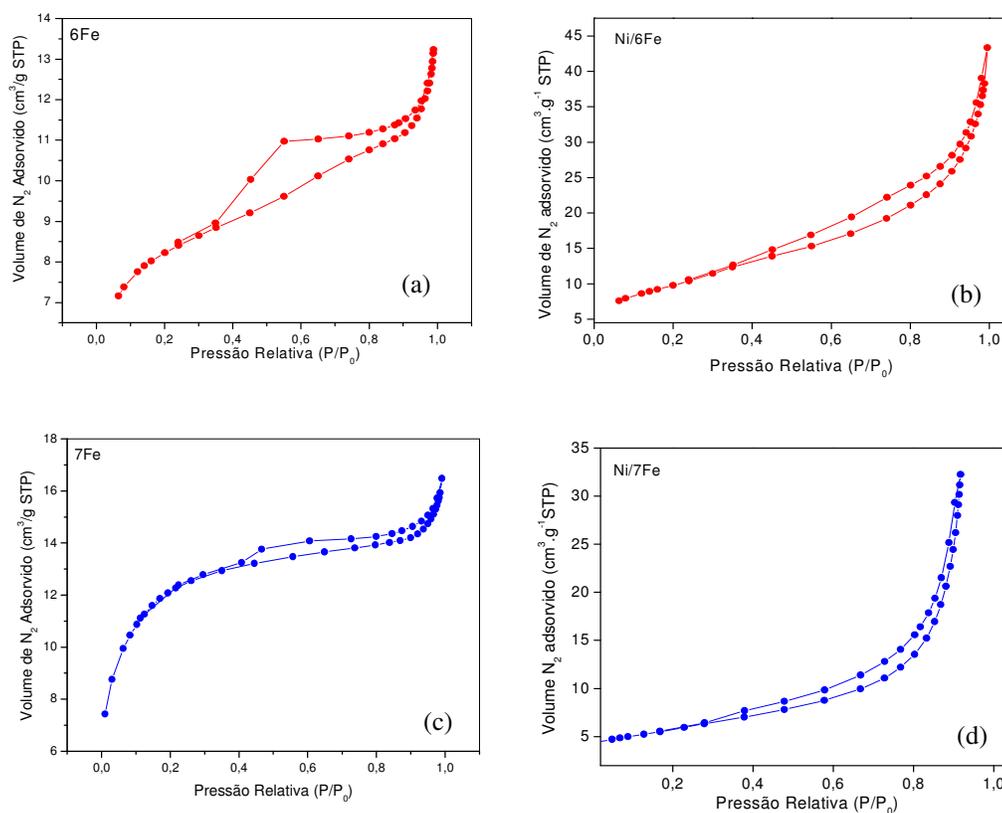


Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção

de nitrogênio dos suportes catalíticos 6Fe e 7Fe, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

Para os suportes antes da impregnação com Ni (Figura 6 (a) e (c)) os perfis das isotermas são do tipo II com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (GREGG & SING, 1982). Este perfil de isoterma caracteriza materiais microporosos (dimensão de poros < 2 nm) associados à presença de mesoporos (dimensão de poros entre 2-50 nm) e esse tipo de histerese indica a presença de poros estreitos em forma de fenda. O perfil das isotermas dos suportes após a impregnação com Ni (Figura 6 (b) e (d)) são do tipo III que caracterizam materiais totalmente mesoporosos com “loop” de histerese tipo H3 que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A transição de microporosidade para mesoporosidade é atribuída à adição do Ni ao material, pois a impregnação deste elemento promoveu um aumento no tamanho das partículas (subentendido por meio da análise das áreas superficiais antes e depois do processo de impregnação do Ni) e conseqüentemente isso levou a um aumento da dimensão dos poros do material como foi mostrado na Tabela 6.

A capacidade de adsorção (volume máximo de gás adsorvido pelo material quando $P/P_0 \approx 1$) aumentou significativamente após o processo de impregnação do Ni, variando de $12,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (suporte 6Fe) e $16,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (suporte 7Fe) antes da impregnação do Ni para 43 e $33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ após o processo de impregnação, respectivamente. Este aumento na capacidade de adsorção de gás do material é outro indicativo de que o processo de impregnação do Ni promoveu um aumento no tamanho das partículas, pois, os poros maiores causados por consequência das partículas maiores, provocaram a condensação do gás N_2 nos poros do material.

A Figura 7 ilustra a distribuição dos diâmetros dos poros para os suportes catalíticos dopados com Fe, antes e depois da impregnação com Ni.

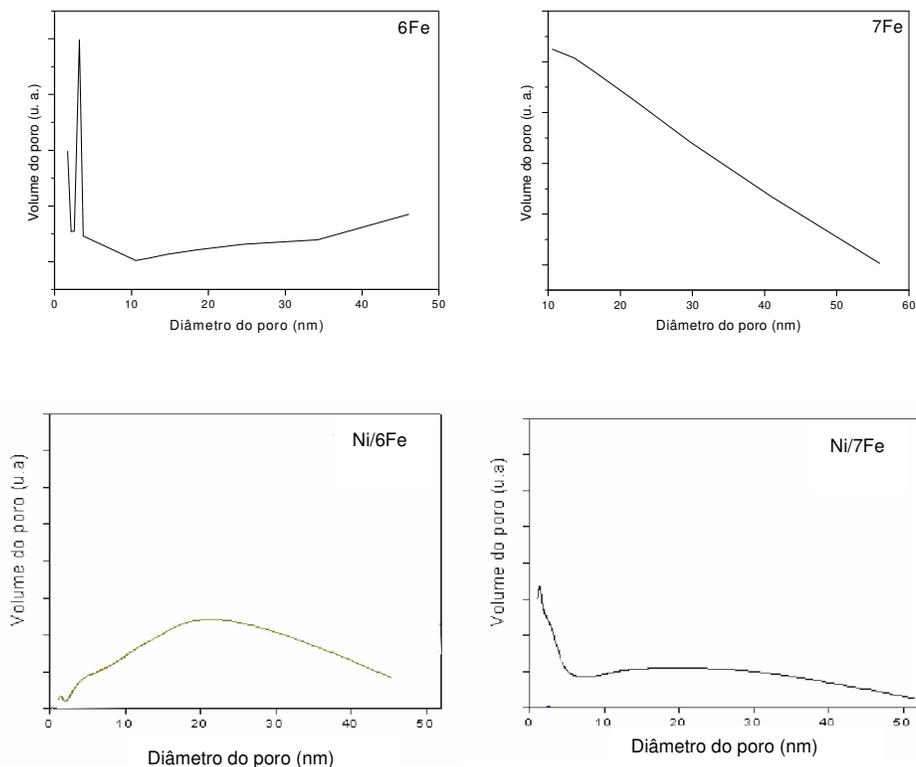


Figura 7 – Distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes catalíticos 6Fe e 7Fe, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

A Figura 7 ilustra claramente o perfil microporoso associado a mesoporos da estrutura dos suportes catalíticos dopados com ferro, antes da impregnação do Ni, e após essa impregnação, a mesma estrutura passa a apresentar-se totalmente mesoporosa.

A Figura 8 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os suportes 6Fe e 7Fe. Podemos observar o perfil da distribuição granulométrica dos aglomerados dos suportes não foi alterado pelo tipo de procedimento empregado para sua obtenção e o tamanho mediano do diâmetro de aglomerados (D50%) de massa cumulativa foi aproximadamente o mesmo para ambos os suportes.

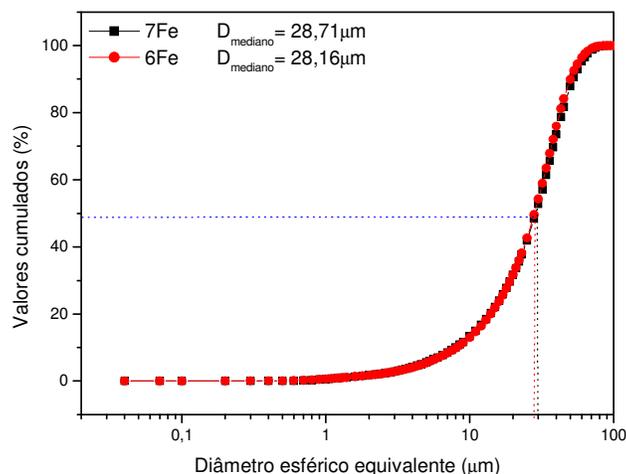


Figura 8 – Distribuição granulométrica dos suportes 6Fe e 7Fe obtidos por reação de combustão.

A Figura 9 a seguir apresenta os resultados da caracterização morfológica feita por microscopia eletrônica de varredura para os suportes 6Fe e 7Fe. Observa-se que os pós dos suportes obtidos pelos procedimentos 1 e 2 apresentaram o mesmo aspecto morfológico, ou seja, aglomerados irregulares na forma de placas finas e porosas característicos da morfologia típica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura preparada por reação de combustão obtida por FREITAS et al., (2006). Estes aglomerados, apesar de serem maiores que $10\mu\text{m}$, são constituídos de finas partículas unidas por forças fracas de Van der Waals, o que os caracteriza como fracos ou moles, sendo facilmente desaglomerados.

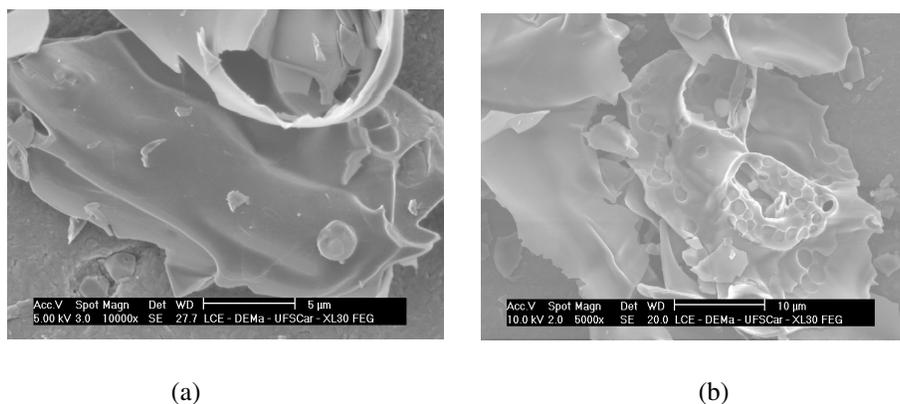


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos suportes 6Fe e 7Fe, respectivamente.

A Figura 10 a e b mostra a micrografia de transmissão obtidas por MET em campo claro (BF) para os 6Fe e 7Fe. Podemos observar que os pós obtidos por ambos os procedimentos 1 e 2 apresentaram partículas de formato aproximadamente hexagonal com tamanho variando entre 32 a 34 nm, com tamanho médio de 33 nm para o suporte 6Fe e tamanho variando entre 55 a 65 nm, com tamanho médio de 60 nm para o suporte 7Fe. Por meio do MET foi possível observar que os suportes obtidos por ambos os procedimentos foram monofásicos, ou seja, os íons de Fe^{3+} substituíram os íons de Al^{3+} na rede da alumina.

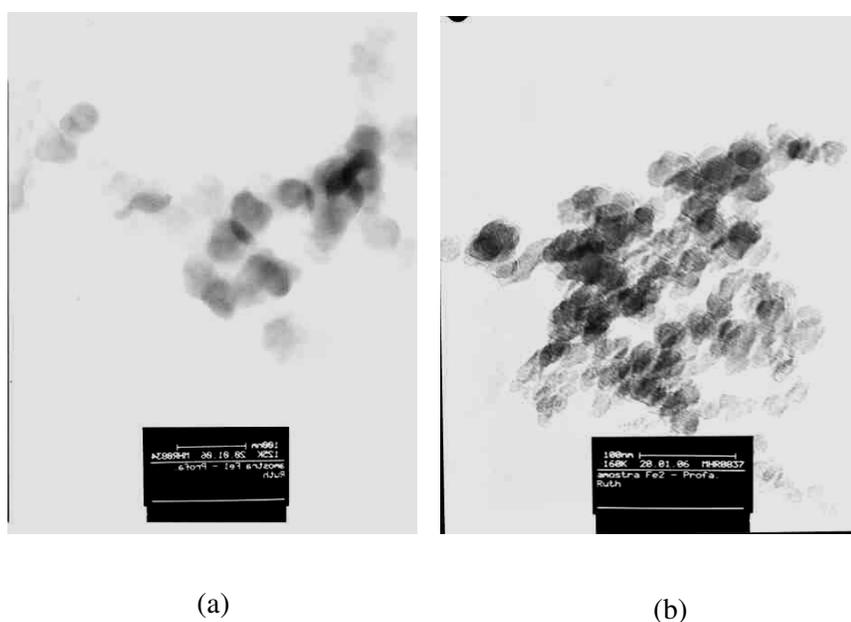


Figura 10 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos suportes (a) 6Fe e (b) 7Fe.

A Figura 11 mostra a conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe. Observou-se uma atividade catalítica diferenciada entre os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe. Para o catalisador Ni/6Fe ocorre uma queda acentuada na conversão do CH_4 no início da reação, sugerindo a ocorrência de uma rápida desativação inicial deste catalisador, sendo provavelmente causada pela formação de coque. Entretanto, após 300 min de reação, a atividade catalítica apresentou-se aproximadamente estável e em torno de 20% de conversão até o final da reação. A atividade do catalisador Ni/7Fe (cujo suporte catalítico foi obtido na mufla), no geral, aumentou levemente com o

tempo da reação e a partir de 260 min de reação é mantida a conversão em torno de 35%. Estes dois catalisadores diferem entre si apenas no tamanho médio de suas partículas e conseqüentemente em suas porosidades, uma conseqüência da forma como seus suportes foram obtidos. A forma de obtenção do suporte catalítico define algumas características físicas do mesmo, como por exemplo, a porosidade. O tamanho médio e a forma dos poros, bem como a regularidade da distribuição dos mesmos no suporte catalítico apresentam uma grande importância com relação à forma como o metal ativo ficará depositado, refletindo-se no desempenho desse catalisador.

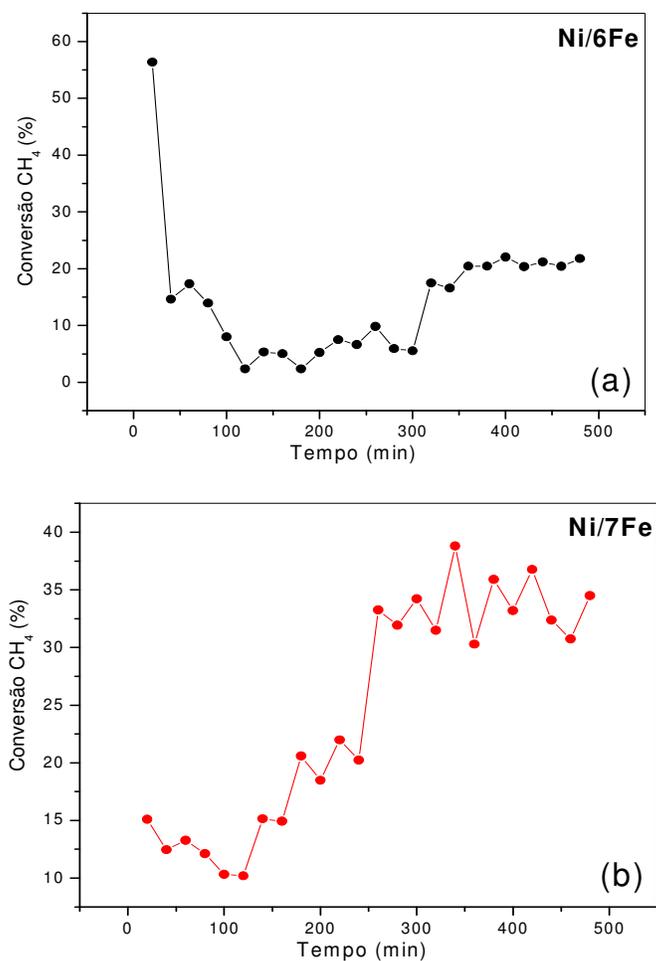


Figura 11 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe, respectivamente.

O suporte obtido na mufla (Ni/7Fe) apresentou partículas maiores e conseqüentemente poros com dimensões maiores do que os suportes obtidos sobre a placa quente. A porosidade apresentada pelo suporte catalítico obtido na mufla levou a obtenção de um catalisador com atividade mais estável, certamente por este material apresentar uma estrutura com características físicas mais adequadas a deposição do metal ativo, de forma a favorecer ou otimizar sua atividade catalítica.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação são apresentados na Figura 12.

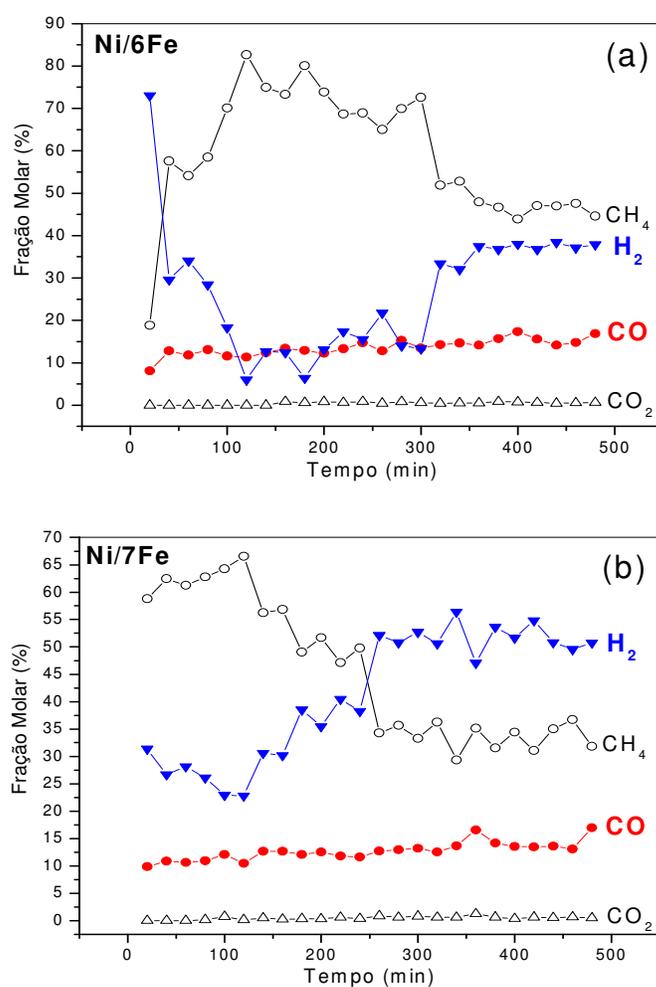


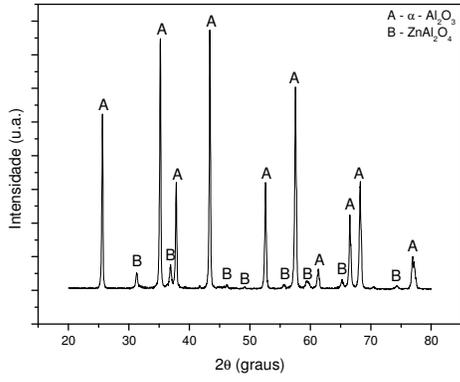
Figura 12 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe.

Para os catalisadores Ni/6Fe e Ni/7Fe, os efluentes reacionais detectados foram os mesmos: CH₄, CO, CO₂ e H₂. Em ambos os casos, a composição do produto geral da reação de reforma a vapor do metano mostraram-se extremamente satisfatória, isto é, mostraram como produto, a formação do gás de síntese (H₂ + CO), como esperado. Inicialmente, isto é, até 140 min da reação, aproximadamente, em uma razão H₂/CO = 3, depois dos 180 min de reação, o valor desta razão ficou em torno de 5. Segundo SOUZA (2004), razões H₂/CO próximas a 5 é mais adequada quando se visa a obtenção do H₂ de alta pureza em uma etapa posterior ao processo de reforma. Observa-se ainda na Figura 11, como produto da reação, a presença do CH₄ não convertido e um percentual insignificante de CO₂. O baixo percentual de CO₂ apresentado como produto da reação mostra que a reação de shift (CO + H₂O → CO₂ + H₂) que pode acontecer paralelamente à reação de reforma contribuiu pouco para o processo global, por outro lado há fortes indícios de que a pirólise do CH₄ contribuiu fortemente para o aumento da razão H₂/CO.

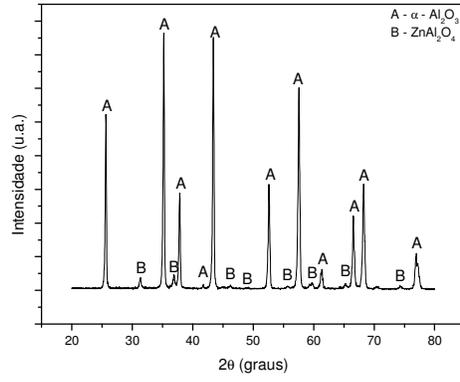
Como pode ser observado nas Figuras 11 e 12, o catalisador Ni/7Fe (cujo suporte foi obtido na mufla) apresentou maior estabilidade na atividade catalítica durante toda a reação e levou a obtenção de uma maior razão H₂/CO, quando comparado a estas mesmas características relacionadas ao catalisador Ni/6Fe (suporte obtido na placa). Tornando claro que o tipo de procedimento empregado para a obtenção do suporte foi decisivo na formação da estrutura obtida, definindo características físicas como tamanho de partícula e porosidade deste material, características estas que exercem influência sobre a formação e/ou atuação dos sítios ativos do catalisador. Desta forma, pode-se concluir que o suporte obtido na mufla, apresentou características físicas mais adequadas à deposição do metal ativo (níquel), tendo em vista o desempenho superior do catalisador Ni/7Fe.

6.2 – ETAPA II - Composição Zn_xAl_{2-x}O₃

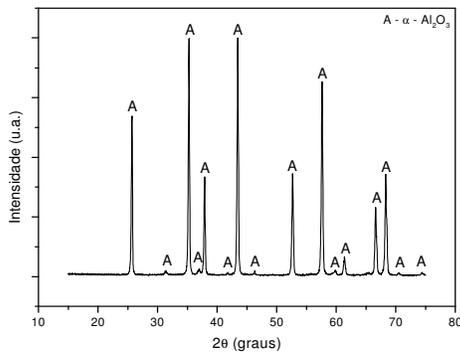
A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α-Al₂O₃ dopados com zinco.



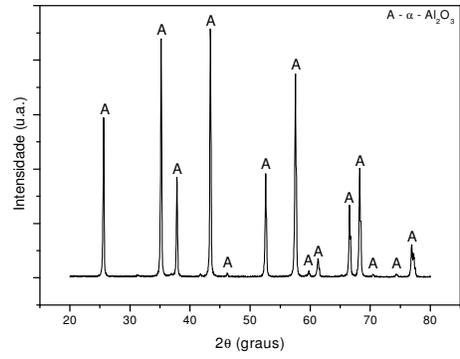
(a)



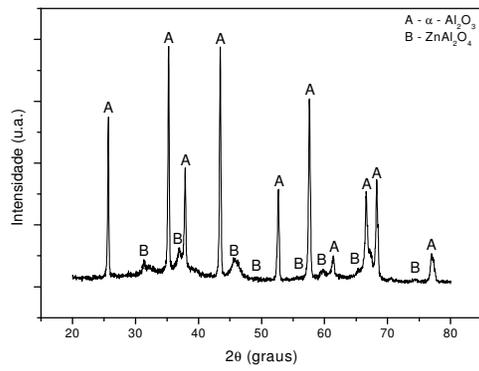
(b)



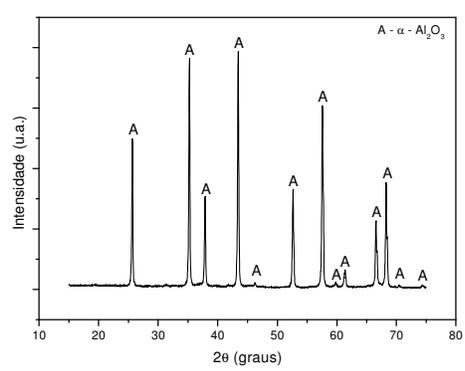
(c)



(d)



(e)



(f)

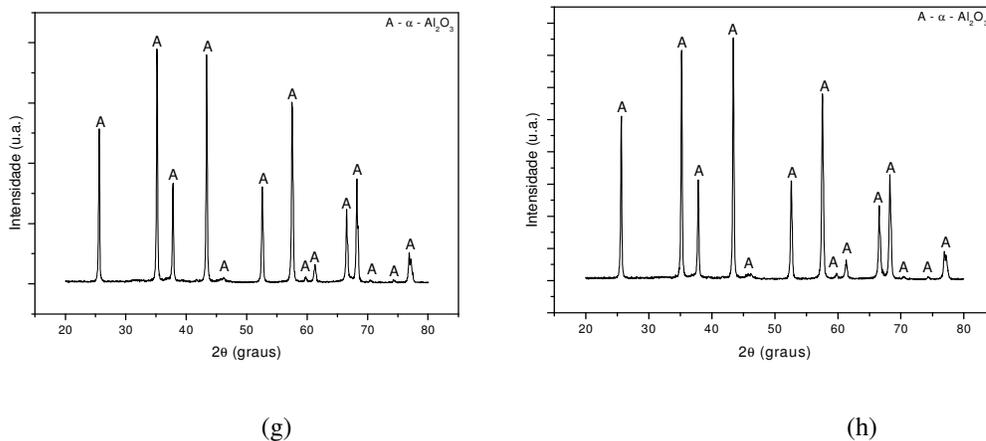


Figura 13 – Difratomogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopados com zinco. (a) 1Zn, (b) 2Zn, (c) 3Zn, (d) 4Zn, (e) 5Zn, (f) 6Zn, (g) 7Zn e (h) 8Zn.

Como se pode observar na Figura 13, os suportes com concentração de zinco de 0,02 e 0,01 moles apresentaram estrutura monofásica (α - Al_2O_3) e cristalina, de acordo com a ficha padrão JCPDS 10-0173. Deve-se ressaltar que os DRX só conseguem detectar uma substância ou elemento que esteja presente na amostra em uma concentração de no mínimo 5% da massa total da amostra, e como as concentrações de zinco empregadas foram muito baixas foi necessário realizar o ensaio de microscopia eletrônica de transmissão para comprovação destes resultados. De acordo com os difratogramas de raios-X acima mostrados observa-se que o tipo de procedimento empregado para a síntese desses suportes não causou alterações significantes na fase formada.

Os suportes de α - Al_2O_3 dopados com zinco em concentrações de 0,03 e 0,05 moles para todos os procedimentos analisados levou à formação da fase majoritária α - Al_2O_3 (ficha JCPDS 71-1123) em quantidade significativa e boa cristalinidade, porém observou-se a presença de traços da segunda fase ZnAl_2O_4 (ficha JCPDS 5-0669). Para dar continuidade a série de caracterizações dos suportes de α - Al_2O_3 dopada com zinco apenas foram considerados os suportes 4Zn e 6Zn, devido ao fato destes apresentarem a característica inicial desejada que é uma estrutura monofásica com a menor concentração empregada do elemento dopante (0,01 mol de zinco). As composições denominadas de 3Zn, 7Zn e 8Zn também apresentaram estrutura monofásica, mas foram desconsideradas por terem empregado uma concentração maior do elemento dopante (0,02 moles).

A Tabela 7 apresenta os valores de parâmetro de rede para os suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão por meio dos procedimentos 2 e 1, respectivamente.

TABELA 7 - Parâmetro de rede para os suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão.

Suportes	Parâmetro de Rede (Å)		
	a	b	c
4Zn	4,765	4,765	13,007
6Zn	4,765	4,765	13,006

Observa-se na Tabela 7 que o tipo de procedimento empregado na síntese alterou levemente os valores dos vetores a, b e c observando-se uma discreta diferença com relação apenas ao vetor na direção cristalográfica c entre os suportes 4Zn e 6Zn. Comparando os valores dos parâmetros de rede obtidos por ambos os procedimentos para os suportes dopados com Zn, com os parâmetros de rede teóricos da α -Al₂O₃ pura (não dopada) que é a = b = 4,758 Å e c = 12,991 Å (ficha padrão JCPDF 10-0173) podemos observar que, provavelmente, a substituição do Al³⁺ por Zn²⁺ causou uma leve variação na rede romboédrica da α -Al₂O₃, causando uma pequena expansão nos vetores a, b e c. Apenas esta expansão nos vetores das direções cristalográficas não pode ser um indicativo suficientemente convincente para se afirmar que ocorreu de fato a substituição parcial dos íons Al³⁺ por Zn²⁺ na rede da alumina, visto que o valor do raio iônico do zinco é maior (30%) do que o do alumínio, ambos apresentam valências diferentes o que geraria uma descompensação de cargas, além de zinco e alumínio apresentarem sistemas cristalinos diferentes. Todas estas diferenças dificultam muito a substituição do alumínio pelo zinco na rede da α -Al₂O₃, então era de esperar uma diferença mais significativa nos parâmetros de rede, o que podemos supor que apesar dos difratogramas de raios-X se apresentarem como monofásicos, possivelmente pode estar formando segunda fase que não foi detectada pelos raios-X.

Quando medidos o tempo e a temperatura de chama de combustão para obtenção dos suportes 6Zn e 4Zn os resultados foram que para a obtenção do suporte 6Zn pelo procedimento 1, esta durou 35 segundos e atingiu 511°C de temperatura máxima, enquanto para a obtenção do suporte 4Zn por meio do procedimento 2 durou 39 segundos e atingiu

692°C de temperatura máxima. Isso se refletirá no tamanho de partícula e área superficial como será discutido a seguir.

A Tabela 8 a seguir apresenta os valores para o tamanho de cristalito e cristalinidade determinados por meio dos dados de DRX e os valores de área superficial para os suportes 6Zn e 4Zn preparados pelos procedimentos 1 e 2, respectivamente.

TABELA 8 - Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial determinada pelo método de BET para os suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão.

Suportes	Tamanho de Cristalito d(113) (nm)	Cristalinidade (%)	Área Superficial (m ² /g)
6Zn	55,6	94,0	37,63
4Zn	55,9	92,1	2,79

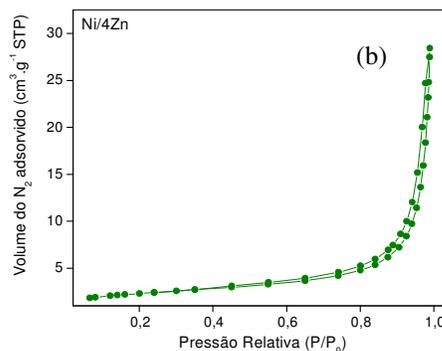
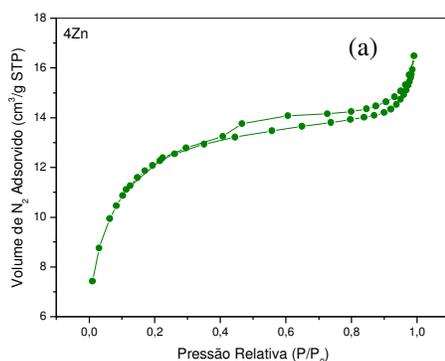
Como pode ser observado na Tabela 8, o tipo de procedimento empregado para a obtenção dos suportes 6Zn e 4Zn não influenciou de forma significativa os valores do tamanho de cristalito e no percentual de cristalinidade desses suportes. Mas devido ao fato do suporte obtido pelo procedimento 2 (4Zn) ter apresentado maior temperatura máxima de combustão e maior tempo de chama isso ocasionou um valor menor de área superficial para esse suporte. Segundo ZHANG & STANGLE (1994), temperaturas mais elevadas durante a síntese pelo método da combustão tendem a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumentam o tamanho de partícula do pó obtido, visto que quanto maior a temperatura da chama de combustão maior a força motriz fornecida para o crescimento das partículas favorecendo o aumento do estado de aglomeração.

A Tabela 9 a seguir compara os valores de volume e diâmetro de poro e área superficial para os suportes catalíticos 6Zn e 4Zn antes e depois do processo de impregnação com Ni. Como pode ser observado, a presença do Ni alterou todos os parâmetros apresentados na Tabela 9, os valores do volume de poro (Vp) e do diâmetro do poro interpartícula (Dp) aumentaram consideravelmente após a impregnação, isto é explicado com base no aumento do tamanho das partículas como foi explicado na etapa 1.

TABELA 9 - Comparação entre os valores de volume de poros (V_p), diâmetro médio de poros (D_p) e área específica (S_{BET}) antes e depois do processo de impregnação do Ni para os suportes 4Zn e 6Zn.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
6Zn1	37,6	0,0200	2,1
Ni/6Zn	18,0	0,045	13,0
4Zn	2,8	0,0012	1,7
Ni/4Zn	8,0	0,040	27,4

A Figura 14 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os suportes 4Zn e 6Zn antes e depois do processo de impregnação do Ni. Para os suportes antes da impregnação com Ni (Figura 14 (a) e (c)) os perfis das isotermas são do tipo II com “loop” de histerese do tipo H3, caracterizando materiais microporosos (< 2 nm) associados a presença de mesoporos (2 – 50 nm) com a presença de poros estreitos em forma de fenda. O perfil das isotermas dos suportes após a impregnação com Ni (Figura 14 (b) e (d)) são do tipo III que caracterizam materiais totalmente mesoporosos com “loop” de histerese tipo H3 que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. Assim como na etapa 1, a transição de microporosidade para mesoporosidade foi atribuída à adição do Ni ao material, a impregnação deste elemento promoveu um aumento no tamanho das partículas e conseqüentemente isso levou a um aumento da dimensão dos poros do material, confirmando os dados apresentados na Tabela 9.



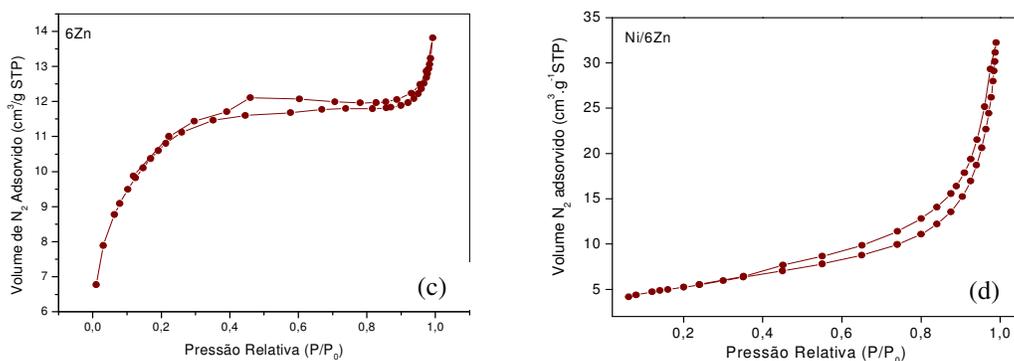
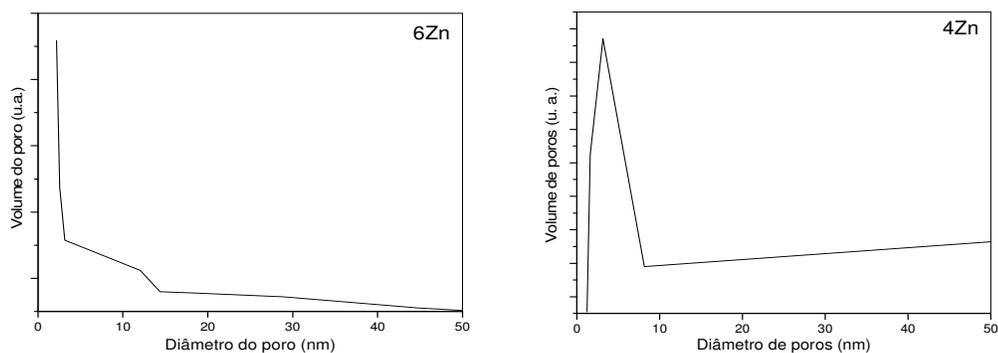


Figura 14 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos 4Zn e 6Zn, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

A capacidade de adsorção (volume máximo de gás adsorvido pelo material quando $P/P_0 \approx 1$) também aumentou significativamente para estes suportes após o processo de impregnação do Ni, variando de $16,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (suporte 4Zn) e $13,8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (suporte 6Zn) antes da impregnação do Ni para $28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, após o processo de impregnação, respectivamente. Este aumento na capacidade de adsorção de gás do material foi outro indicativo de que o processo de impregnação do Ni promoveu um aumento no tamanho das partículas, pois, como já foi mencionado, os poros da estrutura mesoporosa formados pelas partículas maiores após a impregnação do Ni, causou a condensação do gás N_2 nestes poros, aumentando a capacidade de adsorção.

A Figura 15 ilustra a distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes catalíticos dopados com Zn, antes e depois do processo de impregnação do Ni.



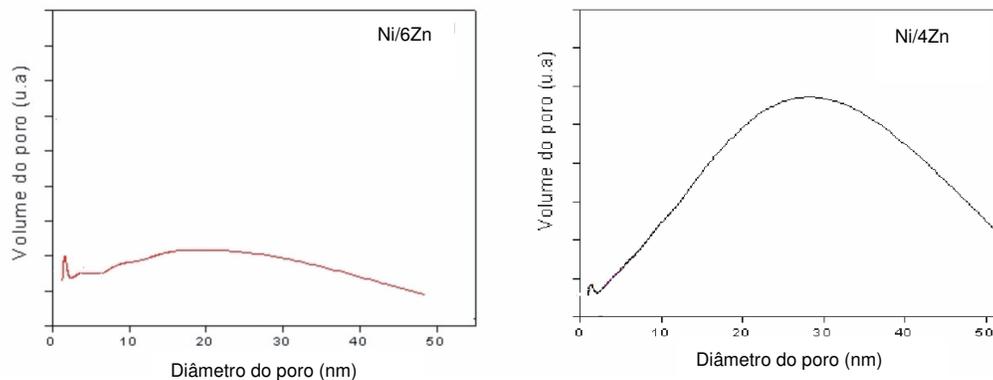


Figura 15 – Distribuição dos diâmetros de poros dos suportes catalíticos 4Zn e 6Zn, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

A Figura 15 ilustra claramente o perfil microporoso associado a mesoporos da estrutura dos suportes catalíticos dopados com zinco, antes da impregnação do Ni, e após essa impregnação, a mesma estrutura passa a apresentar-se totalmente mesoporosa.

A Figura 16 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os suportes 4Zn e 6Zn. Observa-se que o tipo de procedimento empregado para a obtenção destes suportes influenciou muito suavemente no perfil das curvas, mostrando que o tamanho mediano do diâmetro dos aglomerados (D50%) foi maior para o suporte obtido por meio do procedimento 2, isto é, no interior da mufla a 500°C. O fato do valor médio dos aglomerados ser maior para o suporte 4Zn certamente está associado à maior temperatura que foi proporcionada por este tipo de procedimento, o que levou a uma maior aglomeração das partículas.

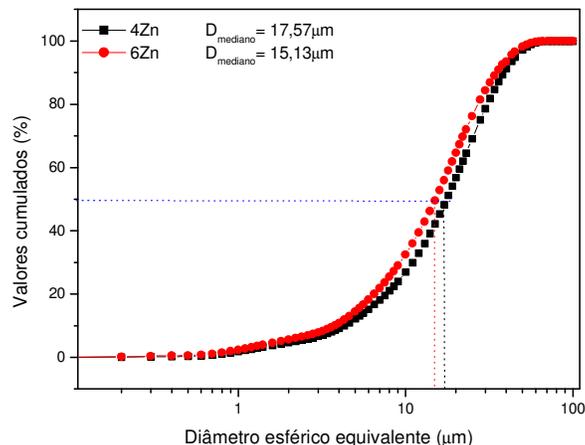


Figura 16 – Distribuição granulométrica dos suportes 4Zn e 6Zn obtidos por reação de combustão.

A Figura 17 a seguir apresenta o resultado da caracterização morfológica feita por microscopia eletrônica de varredura dos suportes 4Zn e 6Zn.

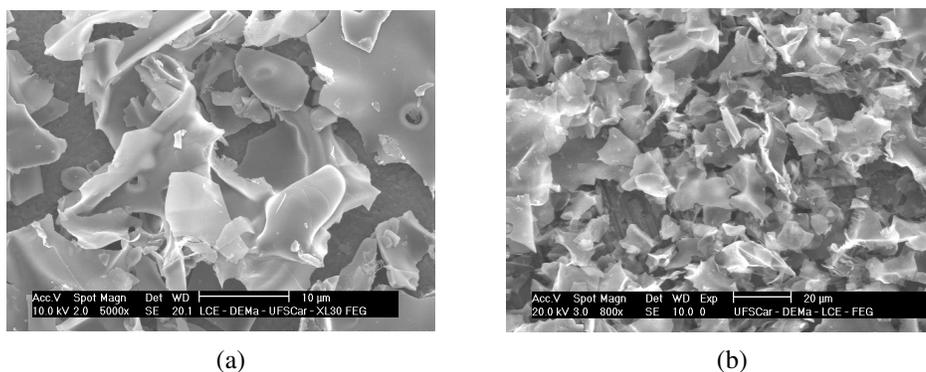


Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes (a) 4Zn e (b) 6Zn.

Por meio das micrografias da Figura 17, verificam-se para ambos os suportes catalíticos a presença de aglomerados moles (constituídos por forças fracas de Van de Waals) formados por nanopartículas características da morfologia típica de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura obtida por FREITAS et al., (2006). Estes aglomerados apresentam aspecto frágil, ou seja, de fácil desaglomeração.

A Figura 18 (a) e (b) mostra as micrografias de transmissão obtidas por MET em campo claro (BF) e em campo escuro (DF) para o suporte 4Zn obtido pelo procedimento 2.

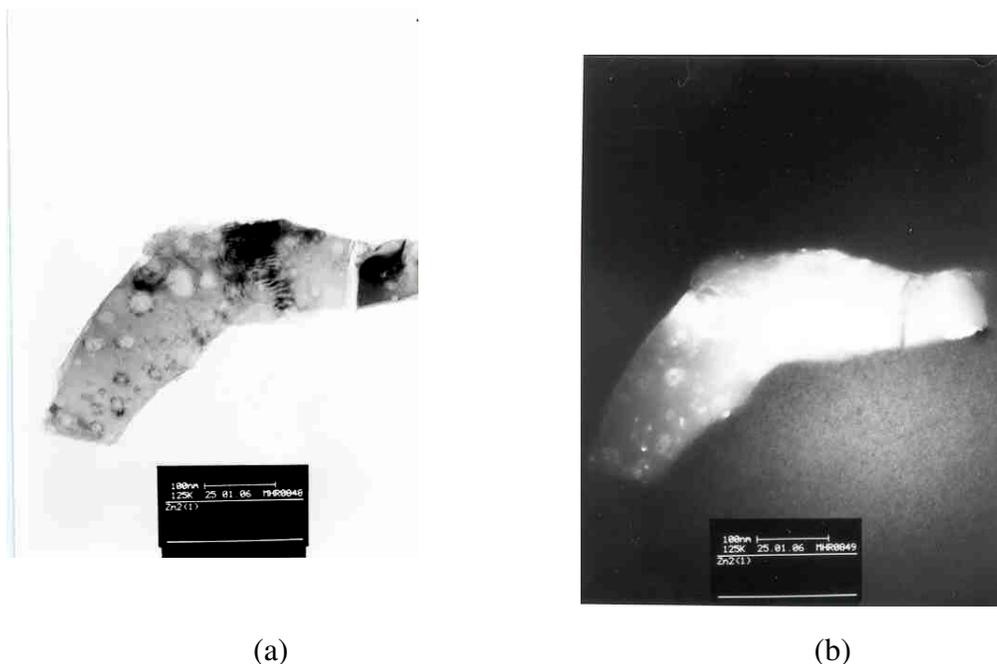


Figura 18 – Micrografias eletrônica de transmissão (MET) dos pós do suporte catalítico 4Zn obtido por reação de combustão, (a) imagem em campo claro e (b) imagem em campo escuro.

É possível observar por meio da Figura 18 que o pós do suporte catalítico de alumina dopado com óxido de zinco apresentou a formação de aglomerado de alumina de 476 nm com clusters de uma segunda fase, que provavelmente é o ZnO, ou seja, foi possível observar que o suporte obtido não é monofásico e que os íons de Zn^{2+} , mesmo para a baixa concentração utilizada (0,01 mol), não substituíram totalmente os íons de Al^{3+} na rede da alumina, mas se depositaram na forma de clusters na superfície dos aglomerados de alumina. Os difratogramas de raios-X não mostraram a presença desta segunda fase, pois a quantidade de ZnO que forma a segunda fase, possivelmente foi abaixo do limite de detecção do equipamento.

A Figura 19 mostra a conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn, respectivamente.

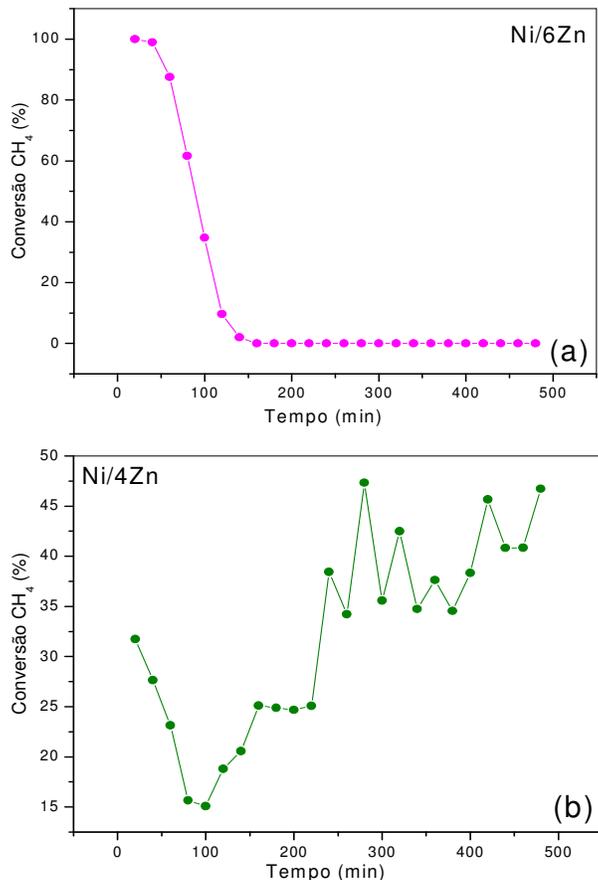


Figura 19 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn, respectivamente.

Assim como na etapa I, observa-se uma atividade catalítica diferenciada para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn. A atividade do catalisador Ni/4Zn (cujo suporte catalítico foi obtido na mufla) apresenta-se mais estável durante toda a reação, mostra-se com uma rápida queda no início da reação provavelmente causada pela formação de coque, em seguida o percentual de conversão sobe e após os 300 min de reação esse percentual mantém-se aproximadamente constante entre 40 e 50% de conversão até o final da reação, como mostrado na Figura 19 (b). Observa-se na Figura 19 (a), que no início da reação ocorre uma queda acentuada na conversão do CH₄ para o catalisador Ni/6Zn, que leva a sua desativação total, sendo provavelmente causada por uma forte formação de coque ou outro fator que tenha interrompido o curso da reação, como por exemplo, uma queda na pressão

de operação do reator. Os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn diferem entre si apenas no tamanho médio de suas partículas e conseqüentemente em suas porosidades, uma conseqüência da forma como seus suportes foram obtidos. A porosidade apresentada pelo suporte catalítico obtido na mufla (4Zn), levou a obtenção de um catalisador com atividade mais estável, certamente por este material apresentar uma estrutura com características físicas mais adequadas a deposição do metal ativo, de forma a favorecer ou otimizar seu desempenho catalítico.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação são apresentados na Figura 20.

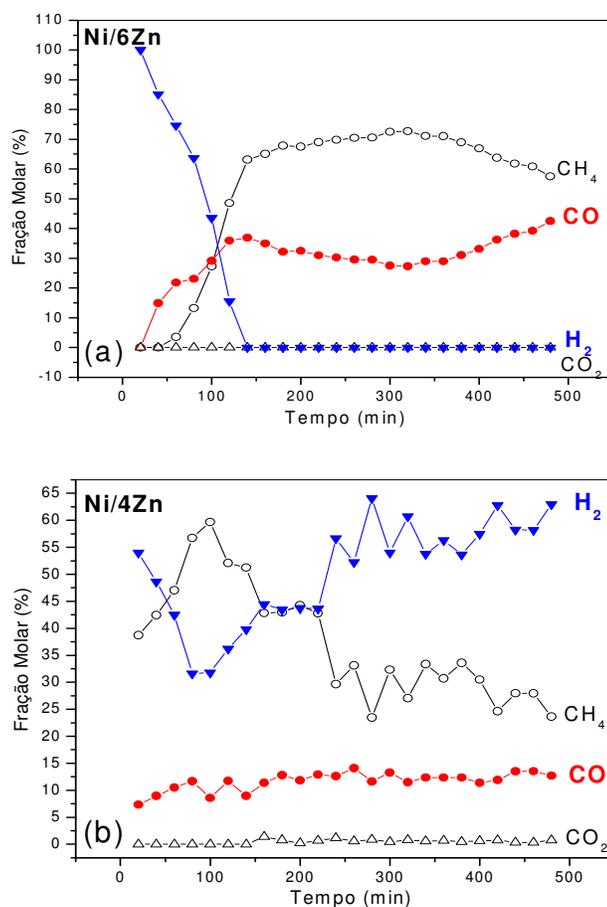


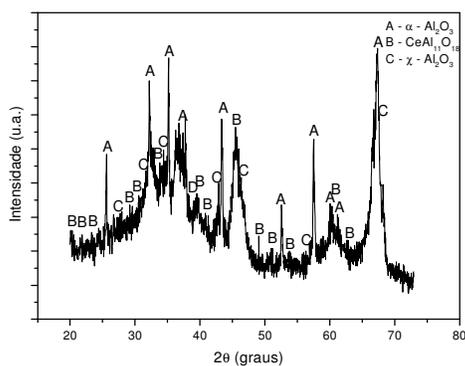
Figura 20 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn.

Para os catalisadores Ni/6Zn e Ni/4Zn, os efluentes reacionais detectados foram os mesmos: CH₄, CO, CO₂ e H₂. Como o catalisador Ni/6Zn foi desativado logo no início da reação, isto é, teve sua atividade catalítica interrompida, a composição do produto da sua reação apresentada na Figura 20 (a) mostra a produção do gás de síntese apenas até 140 min de reação, após esse tempo à produção de H₂ cai a zero devido à desativação do catalisador Ni/6Zn e os produtos da reação passaram a ser apenas CH₄ e CO. Por outro lado, a composição do produto da reação para o catalisador Ni/4Zn mostrou-se satisfatória, isto é, apresentou o gás de síntese (H₂ + CO) como produto com uma elevada razão H₂/CO durante toda a reação. Assim como na etapa I, o percentual de CO₂ produzido é insignificante.

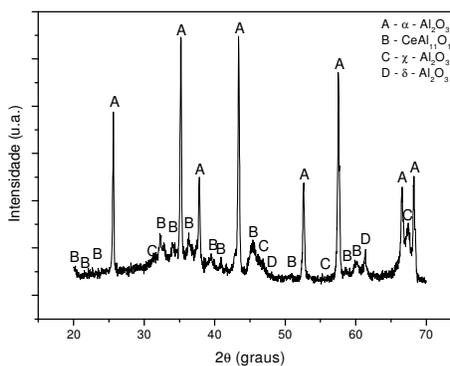
Entre os catalisadores analisados na etapa II, o catalisador Ni/4Zn (suporte obtido na mufla) também apresentou atividade catalítica superior ao catalisador Ni/6Zn, cujo suporte foi obtido na placa, como pode ser observado nas Figuras 19 e 20. Assim como na etapa I, o suporte obtido na mufla mostrou-se com características físicas mais favoráveis à deposição da espécie ativa, fato que se reflete na atividade do catalisador.

6.3 – ETAPA III - Composição Ce_xAl_{2-x}O₃

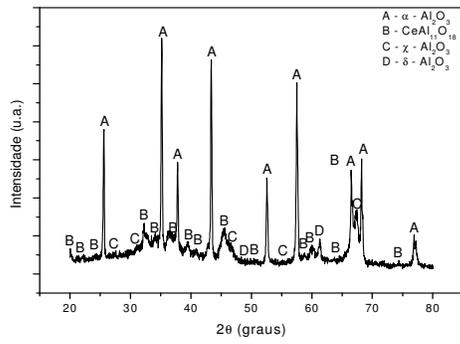
A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α-Al₂O₃ dopados com cério.



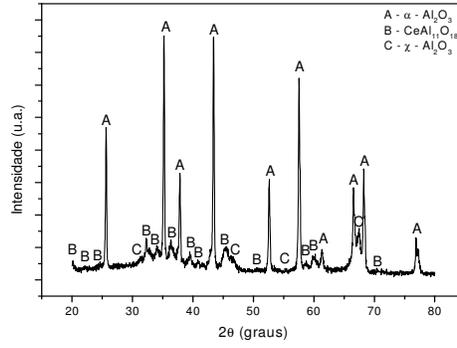
(a)



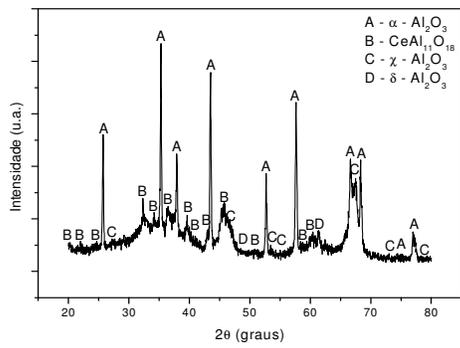
(b)



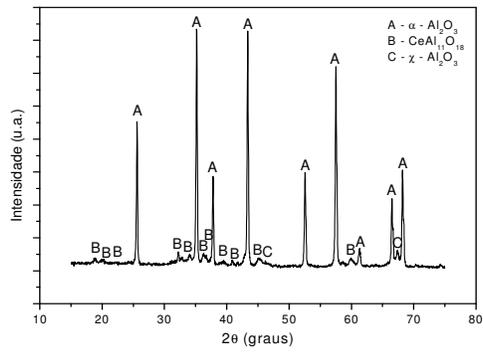
(c)



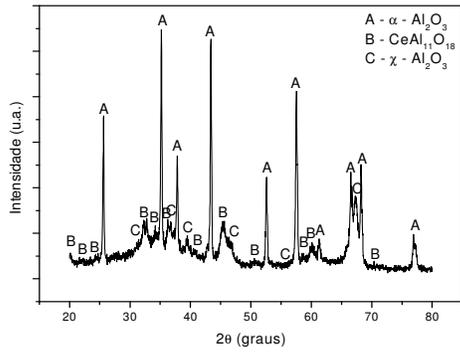
(d)



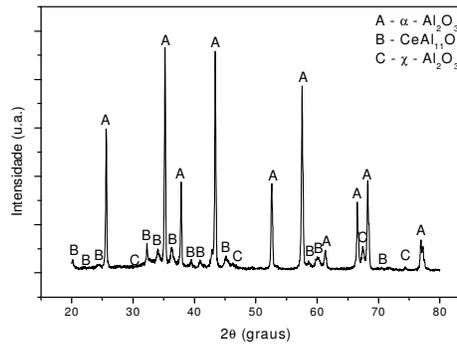
(e)



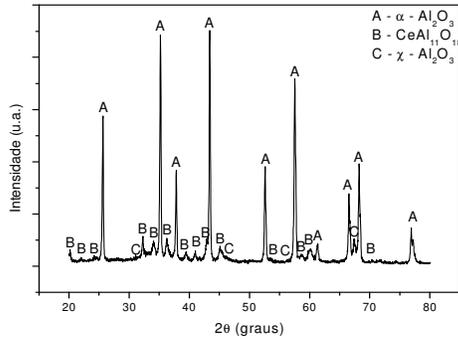
(f)



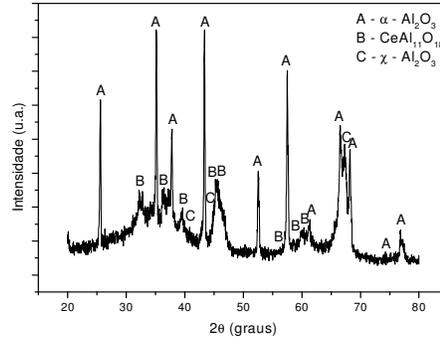
(g)



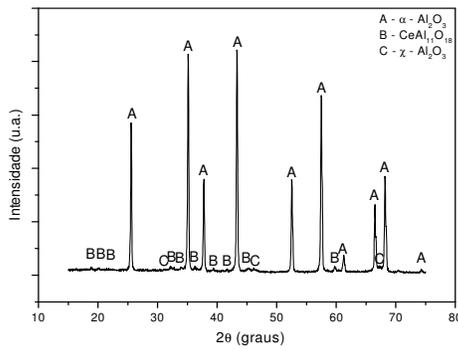
(h)



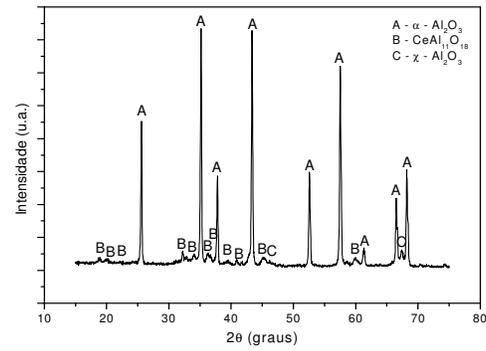
(i)



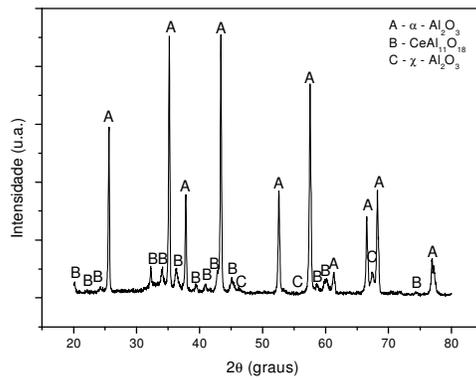
(j)



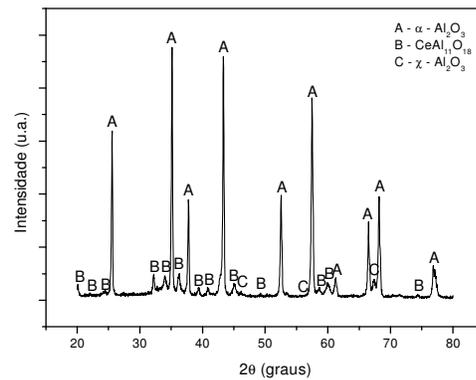
(k)



(l)



(m)



(n)

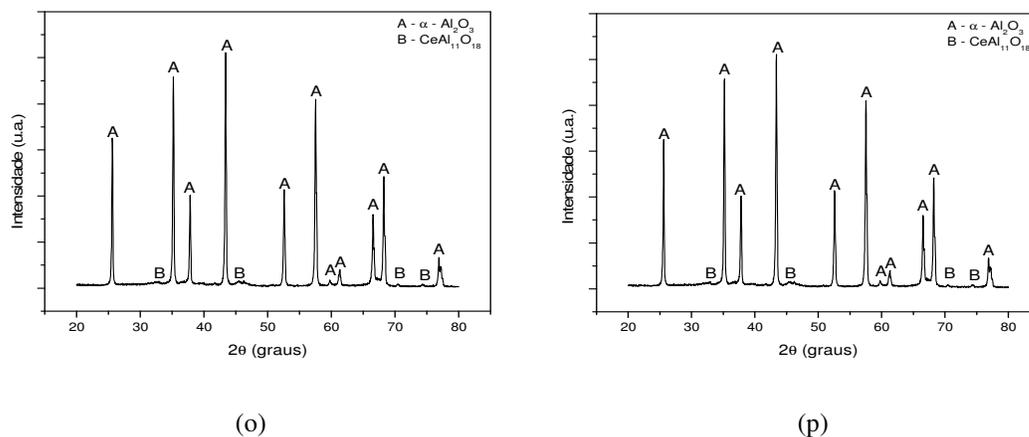


Figura 21 – Difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α -Al₂O₃ dopados com cério. (a) 1Ce, (b) 2Ce, (c) 3Ce, (d) 4Ce, (e) 5Ce, (f) 6Ce, (g) 7Ce, (h) 8Ce, (i) 9Ce, (j) 10Ce, (k) 11Ce, (l) 12Ce, (m) 13Ce, (n) 14Ce, (o) 15Ce e (p) 16Ce.

Para a dopagem com cério tomou-se como base a concentração que resultou no melhor resultado para o óxido de ferro (etapa I) que foi de 0,05 moles, reduzindo-se este valor até 0,001 moles. Foram utilizados cinco procedimentos de síntese diferentes para a dopagem com o cério. Porém, como observado na Figura 21, todos os suportes sintetizados de α -Al₂O₃ dopados com cério, apresentaram outras fases além da fase desejada da α -Al₂O₃. Os difratogramas de raios-X da Figura 21b, c e e apresentaram a presença da fase majoritária α -Al₂O₃ (ficha JCPDS 10-0173) e presença das fases secundárias CeAl₁₁O₁₈ (ficha JCPDS 48-0055), χ -Al₂O₃ (ficha JCPDS 13-0373) e δ -Al₂O₃ (ficha JCPDS 47-1770). Todos os difratogramas de raios-X da Figura 21a, d, g, h, i, j, k, l, m e n apresentaram a presença da fase majoritária α -Al₂O₃ (ficha JCPDS 10-0173) e presença apenas de duas fases secundárias CeAl₁₁O₁₈ (ficha JCPDS 48-0055) e χ -Al₂O₃ (ficha JCPDS 13-0373). No caso dos suportes catalíticos dopados com 0,005 e 0,001 moles de cério pelo procedimento 2 (suportes denominados de 15Ce e 16Ce) observou-se a presença da fase majoritária α -Al₂O₃ (ficha JCPDS 10-0173) e presença apenas da fase secundária CeAl₁₁O₁₈ (ficha JCPDS 48-0055).

Com base nos resultados apresentados acima, observa-se que não foi possível obter um suporte catalítico de α -Al₂O₃ dopado com cério com estrutura monofásica, mesmo

empregando concentrações extremamente baixas de cério, como no caso dos suportes 15Ce e 16Ce, ou seja, não foi possível determinar o limite de solubilidade. Isto mostra que poucos átomos de cério substituíram os átomos de alumínio na rede da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sobrando íons de cério suficiente para formar segunda fase. Como já foi mencionado, o que impossibilitou os átomos de cério substituírem os átomos de alumínio foi a grande diferença que existe entre os seus raios iônicos 0,101 nm e 0,053 nm, respectivamente, bem como a facilidade que o cério apresenta em se oxidar durante a síntese mudando sua valência de 3+ para 4+.

Como os suportes 15Ce e 16Ce dopados com 0,005 e 0,001 moles de cério, respectivamente, apresentaram os melhores resultados, visto ter apresentados o menor número de fases secundárias formadas, os mesmos foram escolhidos para realizar a caracterização morfológica e catalítica.

O tempo e a temperatura de chama de combustão para o suporte contendo 0,005 moles (15Ce) foi 30 segundos e 649°C. Enquanto para o suporte contendo 0,001 moles (16Ce) foi 24 segundos e 641°C, respectivamente. Como ambos os suportes foram obtidos pelo mesmo procedimento de síntese, diferenciando apenas no teor do dopante podemos então verificar que os valores tanto da temperatura máxima atingida quanto do tempo de duração da chama foram muito próximos.

A Tabela 10 apresenta os valores de parâmetro de rede para os suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão por meio do procedimento 2. Podemos observar que os valores dos parâmetros de rede são praticamente os mesmos para os dois suportes, mesmo considerando que o teor de dopagem no 15Ce foi cinco vezes maior que no suporte 16Ce.

TABELA 10 - Parâmetro de rede para os suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão por meio do procedimento 2.

Suportes	Parâmetro de Rede (Å)		
	a	b	c
15Ce	4,761	4,761	12,9995
16Ce	4,760	4,760	12,9977

Como os suportes 15Ce e 16Ce foram obtidos por meio da mesma rota e ambos envolvem os mesmos materiais, variando-se apenas levemente a concentração empregada de cério, observa-se na Tabela 10 que os valores dos parâmetros de rede são praticamente os mesmos para os dois suportes.

Comparando os valores dos parâmetros de rede obtidos por meio da procedimento 2 para os suportes 15Ce e 16Ce com o parâmetro de rede teórico da α -Al₂O₃ pura (não dopada) que é $a = b = 4,758 \text{ \AA}$ e $c = 12,991 \text{ \AA}$ (ficha padrão JCPDF 10-0173) podemos observar que a incorporação do cério nestes suportes provocou uma leve variação na rede romboédrica da α -Al₂O₃, causando uma pequena expansão nos vetores a , b e c . Devido a diferença nos raios iônicos do Ce³⁺ e o Al³⁺, onde o raio iônico do cério é em torno de 50% superior ao raio iônico do alumínio, esperava-se uma variação significativa nos parâmetros de rede após a dopagem com cério. Isto é um forte indicativo de que muito poucos íons de cério substituíram os íons de alumínio na rede.

A Tabela 11 a seguir apresenta os valores para o tamanho de cristalito e cristalinidade determinados por meio dos dados de DRX e os valores de área superficial para os suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão por meio do procedimento 2.

TABELA 11 - Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial determinada pelo método de BET para os suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão pelo procedimento 2.

Suportes	Tamanho de Cristalito d(113) (nm)	Cristalinidade (%)	Área Superficial (m ² /g)
15Ce	51	94,0	37,59
16Ce	55	90,0	35,93

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 11 com relação aos suportes 15Ce e 16Ce, observa-se para cada parâmetro valores muito próximos como já era esperado visto que os dois suportes catalíticos constituídos pelo mesmo material foram obtidos pelo mesmo procedimento e resultaram em temperatura de combustão muito próximos. Podemos observar também, que apesar do suporte 15Ce ter alcançado temperatura de combustão levemente superior ao suporte 16Ce, o maior teor de Ce utilizado contribuiu

possivelmente para formação de segunda fase em maior quantidade, isto influencia na intensidade e largura dos picos de difração da fase desejada, reduzindo assim o tamanho de cristalito.

A Tabela 12 a seguir apresenta uma comparação entre os valores de volume e diâmetro de poro e área superficial para os suportes catalíticos 15Ce e 16Ce antes e depois do processo de impregnação com Ni. Como podemos observar, a presença do Ni alterou todos os parâmetros dos suportes quando comparados aos sem impregnação. Os valores do volume de poro (V_p) e do diâmetro médio dos poros interpartículas (D_p) aumentaram consideravelmente após a impregnação do Ni, exatamente como aconteceu nas etapas 1 e 2 e em virtude das mesmas razões. Os dados apresentados na Tabela 12 sugerem que estes dois materiais (15Ce e 16Ce) apresentam características físicas (textura e morfologia) em suas estruturas muito semelhantes.

TABELA 12 - Comparação entre os valores de volume de poro, diâmetro de poro e área específica antes e depois do processo de impregnação do Ni para os suporte 15Ce e 16Ce.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
15Ce	37,6	0,012	1,9
Ni/15Ce	10,7	0,030	17,8
16Ce	36,0	0,017	2,1
Ni/16Ce	11,0	0,030	25,7

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os suportes 15Ce e 16Ce antes e depois do processo de impregnação do Ni estão apresentadas na Figura 22.

Para os suportes antes da impregnação com Ni (Figura 22(a) e (c)) os perfis das isotermas são do tipo II e após a impregnação (Figura 22 (b) e (d)) as isotermas são do tipo III em ambos os casos o “loop” de histerese é do tipo H3. O raciocínio dos resultados texturais apresentados nas etapas 1 e 2 se repetem para esta etapa, isto é, a transição de microporosidade para mesoporosidade foi atribuída à adição do Ni ao material, que promoveu um aumento no tamanho das partículas e conseqüentemente alterou a dimensão dos poros do material, confirmando os dados apresentados na Tabela 12.

A capacidade de adsorção (volume máximo de gás adsorvido pelo material quando $P/P_0 \approx 1$) também aumentou significativamente para os suportes catalíticos 15Ce e 16Ce após o processo de impregnação do Ni, confirmando que a presença deste elemento alterou o tamanho das partículas do material.

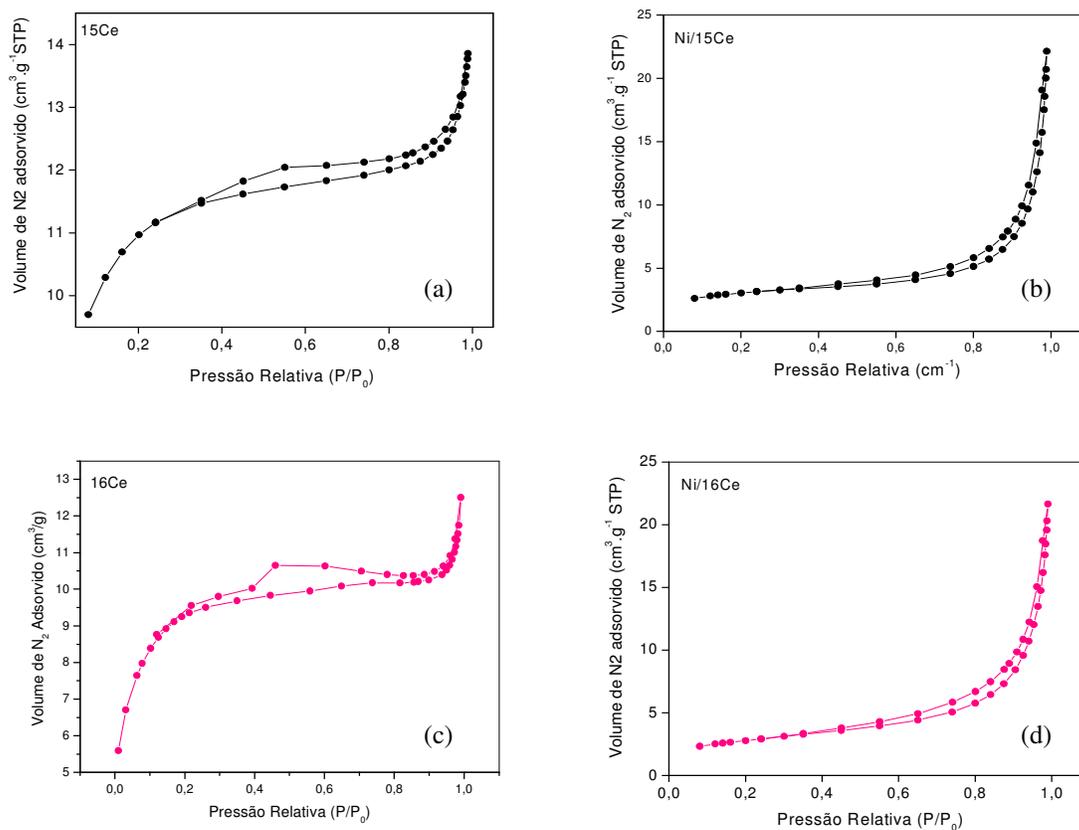


Figura 22 - Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos 15Ce e 16Ce, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

A Figura 23 ilustra o perfil da distribuição dos diâmetros de poros dos suportes catalíticos dopados com cério.

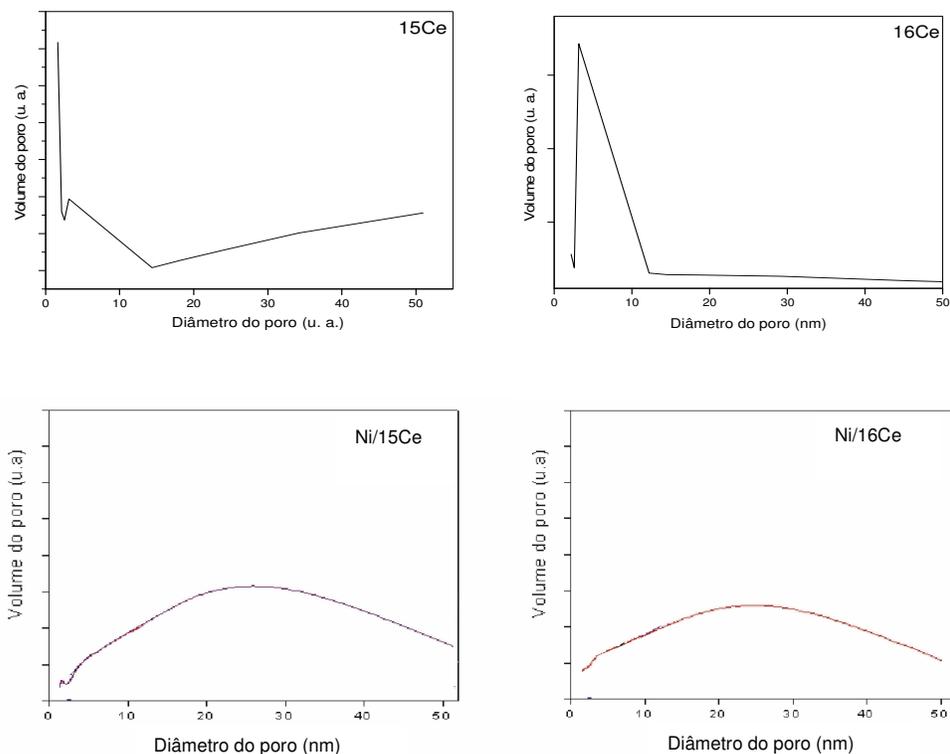


Figura 23 – Distribuição dos diâmetros dos poros dos suportes catalíticos 15Ce e 16Ce, antes e depois do processo de impregnação do Ni, respectivamente.

A Figura 23 ilustra claramente o perfil microporoso associado a mesoporos da estrutura dos suportes catalíticos dopados com cério, antes da impregnação do Ni, e após essa impregnação, a mesma estrutura passa a apresentar-se totalmente mesoporosa.

A Figura 24 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os suportes 15Ce e 16Ce. Observa-se que o tipo de procedimento empregado para a obtenção destes suportes não alterou o perfil das curvas, mostrando que o tamanho mediano do diâmetro dos aglomerados ($D_{50\%}$) foi praticamente o mesmo para ambos os suportes obtidos no interior da mufla a 500°C . O fato do valor mediano dos aglomerados ser quase o mesmo para os suportes 15Ce e 16Ce, certamente está associado aos valores de temperatura e tempo que foram muito próximos no processo de obtenção destes dois suportes.

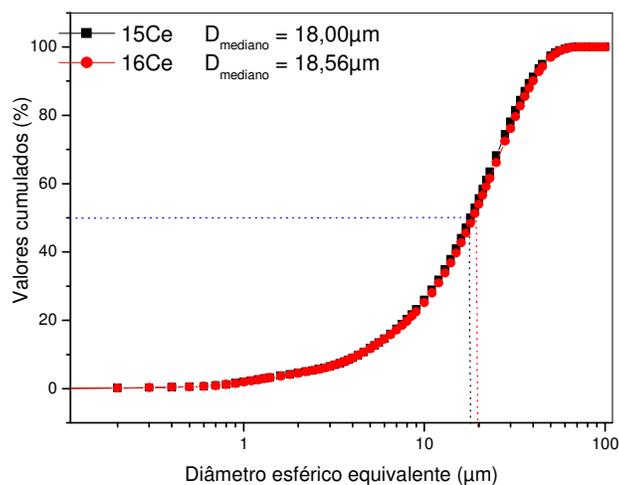


Figura 24 – Distribuição granulométrica dos suportes 15Ce e 16Ce obtidos por reação de combustão por meio do procedimento 2.

A Figura 25 a seguir apresenta o resultado da caracterização morfológica dos suportes 15Ce e 16Ce feita por microscopia eletrônica de varredura.

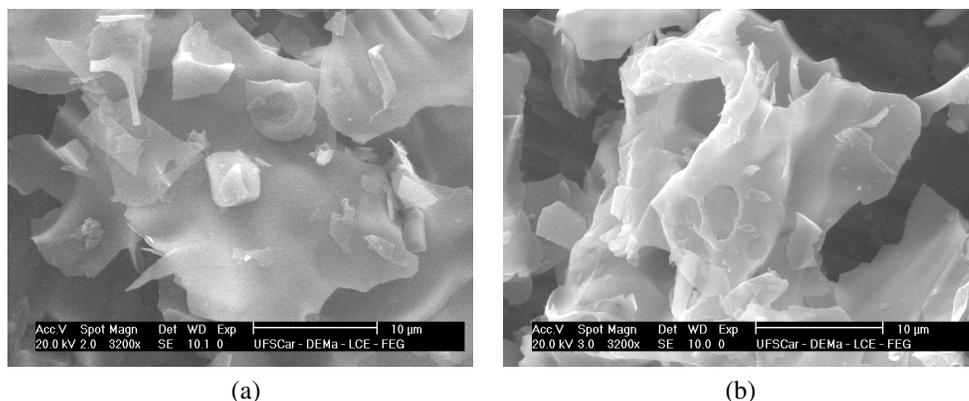


Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes 15Ce e 16Ce, respectivamente.

Por meio das micrografias da Figura 25 observa-se que os pós dos suportes 15Ce e 16Ce obtidos por meio do procedimento 2 apresentam o mesmo aspecto morfológico, ou seja, aglomerados irregulares na forma de placas finas e porosas característicos da morfologia típica da α -Al₂O₃ pura preparada por reação de combustão obtida por FREITAS

et al., (2006), os aglomerados de partículas de ambos os suportes apresentaram-se com aspecto frágil, de fácil desaglomeração constituídos de finas partículas unidas por forças fracas de Van der Waals. Repetindo o mesmo aspecto morfológico dos dois casos anteriores.

A Figura 26 apresenta a evolução da atividade catalítica representada pela conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce.

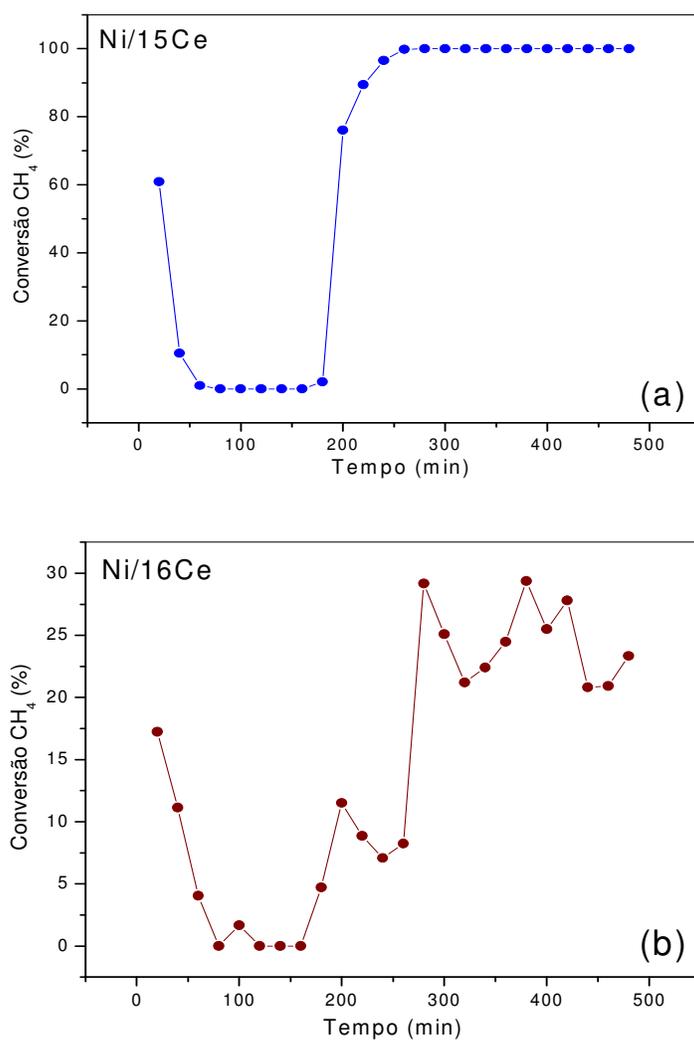


Figura 26 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce, respectivamente.

Observa-se na Figura 26 que no início da reação ocorre uma rápida queda na atividade catalítica para os dois catalisadores, certamente devido à ocorrência de uma rápida desativação inicial desses catalisadores possivelmente causada pela formação de coque. Os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce diferem entre si apenas na concentração de cério contida em sua estrutura, o tamanho médio de suas partículas e conseqüentemente em suas porosidades são muito semelhantes visto que seus suportes foram obtidos pelo mesmo procedimento (mufla). Observa-se na Figura 26 que mesmo havendo uma rápida desativação no início da reação, a partir de 240 min de reação, aproximadamente, o catalisador Ni/15Ce apresenta conversão total até o final da reação, enquanto que para o catalisador Ni/16Ce o percentual máximo de conversão foi 30% em aproximadamente 280 min de reação. CARREÑO *et al.*, (2002), concluiu em seu estudo sobre nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, que os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados com óxidos metálicos, tais como, Fe₂O₃, SiO₂ e CeO₂ operando em condições similares aos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ são menos propensos à formação de estruturas a base de carbono, isto é, são mais resistentes à formação de coque e conseqüentemente apresentam atividades catalíticas superiores, atribuindo aos elementos dopantes este aumento na resistência dos catalisadores. Com base nos resultados obtidos por difração de raios-X, para os suportes catalíticos dopados com Ce, é possível afirmar que toda a concentração de cério empregada na síntese destes suportes, foi usada na formação da fase secundária, de forma que não sobrou Ce metálico para substituir o Al³⁺ retirado da rede da α -Al₂O₃ e assim promover a esperada oxigenação na superfície do suporte que favoreceria a reação de reforma, esta não-substituição, isto é, o fato do Ce não ter sido incorporado na estrutura romboédrica da α -Al₂O₃, foi decisivo na frustração dos resultados catalíticos dos catalisadores cujos suportes foram dopados com Ce.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação estão apresentados na Figura 27.

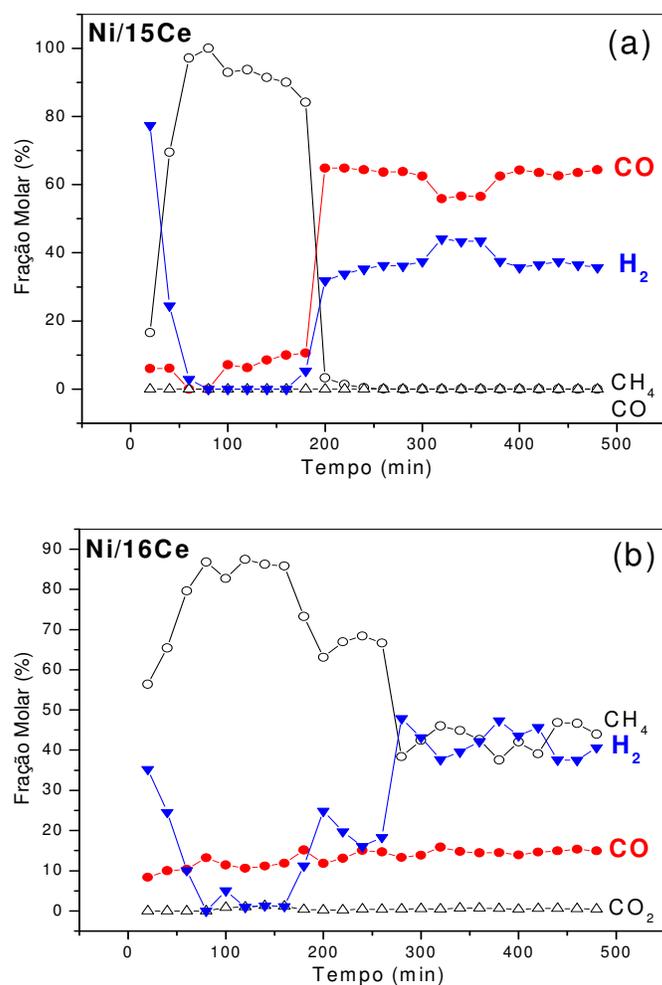


Figura 27 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce.

Para os catalisadores Ni/15Ce e Ni/16Ce, os efluentes reacionais detectados foram os mesmos: CH₄, CO, CO₂ e H₂. Na Figura 27 (a), a composição do produto da reação de reforma a vapor do metano mostra-se extremamente satisfatória a partir dos 240 min de reação, apresentando conversão total do metano em gás de síntese até o final da reação. Para o catalisador Ni/16Ce, Figura 27 (b), a produção de gás de síntese apresentou-se aproximadamente estável e com uma elevada razão H₂/CO a partir de 280 min de reação. Observa-se ainda na Figura 27, como produto da reação, a presença do CH₄ não convertido e um percentual insignificante de CO₂.

6.4 – COMPARAÇÃO ENTRE O DESEMPENHO DOS CATALISADORES Ni/7Fe, Ni/4Zn e Ni/16Ce EM FUNÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA SUA ESTRUTURA

Dentre os catalisadores desenvolvidos neste trabalho, os mais indicados para a produção em escala industrial são: Ni/7Fe, Ni/4Zn e Ni/16Ce (todos com suporte catalítico obtido na mufla, procedimento 2), em virtude destes terem apresentado desempenho catalítico superior aos catalisadores cujos suportes foram obtidos na placa (procedimento 1). De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, ficou claro que o desempenho do catalisador está intimamente relacionado à forma como a espécie ativa fica depositada sobre o suporte, definindo assim a forma, a distribuição e a regularidade dos sítios ativos do catalisador. Como já foram mencionados, os fatores físicos do material que afetam a atividade dos sítios ativos (obviamente existem fatores termodinâmicos envolvidos na reação que também afetam o bom desempenho do catalisador, mas que não estão sendo considerados) são o tamanho da partícula e conseqüentemente a área superficial das mesmas, características que definem o valor do diâmetro médio dos poros e o tipo de porosidade do material onde a espécie ativa será depositada. A Figura 28, a seguir, compara os valores das áreas superficiais das partículas e o valor médio do diâmetro de poros do material em função do tipo de catalisador. Observa-se na Figura 28, que os valores da área superficial das partículas são inversamente proporcionais ao valor médio do diâmetro dos poros, obviamente quanto menor o valor da área superficial das partículas, menor a área de contato entre elas e conseqüentemente maior a dimensão dos poros interpartículas. Desta forma, constata-se que o catalisador Ni/4Zn apresentou o menor valor de área superficial de partículas e assim apresentou o maior diâmetro médio de poros dentre estes três catalisadores que apresentaram o melhor desempenho.

A Figura 29 compara os percentuais de conversão do metano apresentados pelos catalisadores Ni/4Zn, Ni/7Fe e Ni/16Ce durante a reação de reforma a vapor do metano em função do tempo de reação. As características físicas como área superficial e diâmetro médio de poros dos catalisadores, representadas graficamente na Figura 28, correlacionadas com a Figura 29, bem como com os resultados dos efluentes das reações detectados para estes três catalisadores, leva a concluir que quanto menor o valor da área superficial da

partícula do suporte catalítico, isto é, quanto maior o valor médio do diâmetro dos poros interpartículas deste suporte (obviamente deve existir um limite máximo para este valor), melhor o desempenho do catalisador, tanto no que se refere à estabilidade catalítica, quanto ao valor da razão H_2/CO obtida. Uma boa atividade catalítica, isto é, um elevado percentual de conversão do metano leva a uma alta razão H_2/CO obtida, o catalisador Ni/4Zn apresentou o maior percentual de conversão do metano dentre estes três catalisadores como mostra a Figura 29, e como consequência apresentou a maior razão H_2/CO obtida dentre eles.

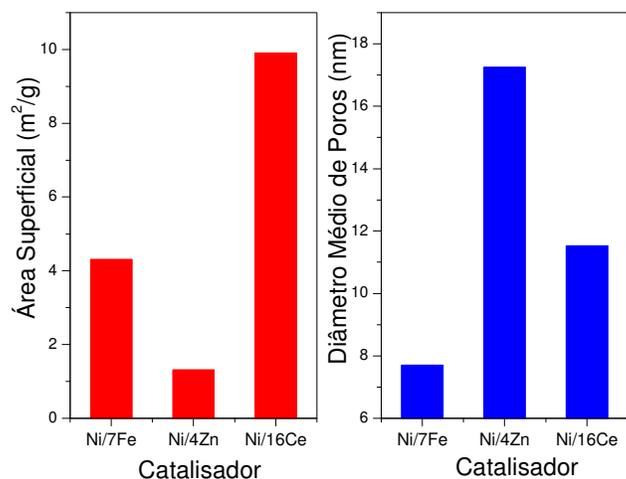


Figura 28 – Valores das áreas superficiais das partículas e valor médio do diâmetro de poros do material em função do respectivo catalisador ao qual estes valores se referem.

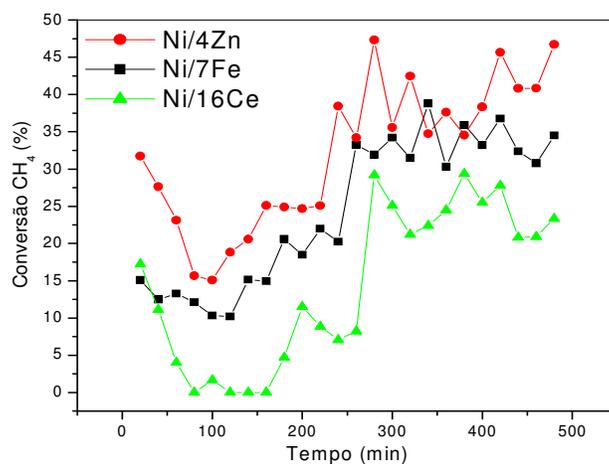


Figura 29 – Comparação entre as atividades catalíticas apresentadas pelos catalisadores Ni/4Zn, Ni/7Fe e Ni/ 16Ce durante a reação de reforma a vapor do metano.

CAPÍTULO 5

7.0 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, podemos concluir que:

- A síntese por reação de combustão foi eficaz para produzir suportes catalíticos do tipo $M_xAl_{2-x}O_3$, onde $M = Fe, Zn$ e Ce .
- Os suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ dopados com 0,05 moles de ferro obtidos pelos procedimentos 1 (placa quente) e 2 (mufla) apresentaram estrutura atômica romboédrica, monofásica e cristalina.
- Os difratogramas de raios-X dos suportes de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com 0,01 moles de zinco apresentam-se monofásicos.
- Todos os suportes sintetizados do tipo $Ce_xAl_{2-x}O_3$ apresentaram a presença de outras fases em sua estrutura, mostrando que mesmo empregando-se quantidades de cério muito baixas na síntese destes suportes, este elemento não consegue ser incorporado à rede da $\alpha-Al_2O_3$ para formar uma estrutura monofásica.
- O tipo de procedimento empregado para obtenção dos suportes dopados com ferro, zinco e cério não influenciou significativamente no perfil da curva de distribuição granulométrica nem no tamanho médio do diâmetro das partículas destes suportes. No entanto, os suportes preparados na mufla apresentam partículas com dimensões suavemente maiores e uma distribuição mais estreita.
- Todos os suportes catalíticos estudados neste trabalho apresentaram o mesmo aspecto morfológico, ou seja, aglomerados irregulares na forma de placas finas e porosas característicos da morfologia típica da $\alpha-Al_2O_3$ pura.
- A caracterização textural mostrou que em todos os suportes catalíticos analisados houve um aumento no tamanho das partículas após o processo de impregnação do Ni, promovendo conseqüentemente um aumento na dimensão dos poros do material, passando de microporoso para mesoporoso.
- O método de preparação do suporte catalítico exerce grande influência sobre o desempenho do catalisador durante a reação de reforma a vapor do metano.

- Os suportes catalíticos obtidos na mufla levaram a obtenção de catalisadores mais ativos, isto é, mais resistentes à formação de coque.
- Dentre os catalisadores desenvolvidos neste trabalho, o catalisador cujo suporte foi dopado com 0,01 mol de zinco e obtido na mufla (Ni/4Zn) apresentou os maiores percentuais de conversão do metano.
- Os catalisadores desenvolvidos neste trabalho mostraram-se eficientes na reação de reforma a vapor do metano, levando a obtenção do gás de síntese com uma razão H_2/CO variando, em média, entre 3 e 4.

CAPÍTULO 6

8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M.; MELIÁN-CABRERA, I.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; **Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃**, Journal of Catalysis, 219, p. 389-403, 2003.

AHMED, S.; KRUMPELT, M., **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells**, Int. J. Hydrogen Energy, 26, p. 291, 2001.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R. SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K., **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts**, Applied Catalysis, p. 241-261, 2003.

BLENDEL, J. E.; BOWEN, H. K.; COBLE, R. L., **Controlled precipitation of high purity alumina precursors**, Journal American Chemical Society, 63, p. 797-799, 1984.

BRAYNER, R.; RODRIGUES, J. A. J.; CRUZ, G. M., **Synthesis and molding of niobium oxynitrides with macropores generation: Reactivity and stability in cyclohexane dehydrogenation**, Catalysis Today, 57, p. 219-223, 2000.

BRAUNAUER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E., **Journal American Chemical Society**, 62, p.1723, 1940.

CARBONE, T. J., Departamento de Cerâmica, **Divisão de Produtos Químicos da Alcoa**, Pittsburg – EUA; Revista Cerâmica, 32, (203); p. 309-314, 1986.

CARREÑO, N. L. V., VALENTINI, A., MACIEL, A. P., WEBER, I. T., LEITE, E. R., PROBST, L. F. D., LONGO, E., **Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos**, Journal Materials Research, 48, p. 1-17. 2002.

CHAN, S. H.; WANG, H. M., **Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications**, Int. J. hydrogen Energy 25 441, 2000.

CHENG, T.; FANG, Z.; HU, Q.; HAN, K.; YANG, X.; ZHANG Y.; **Low - temperature CO oxidation over CuO/Fe₂O₃ catalysts**, Catalysis Communications 8, p. 1167 –1171, 2006.

CHAPEY, N. P., **Chemistry Engineering**, Ed. Mc Graw-Hill Companies, Inc., 1, p. 70, 1999.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R.H.G. A, J. **Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 256, p.174-182, 2002.

EL-SHOBAKY, H. G.; SHOUMAN, M. A.; ATTIA, A. A.; **Effect of La₂O₃ and Mn₂O₃-doping of Co₃O₄/Al₂O₃ system on its surface and catalytic properties**, Physicochem. Eng. Aspects., 274, p.62–70, 2006.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**; Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANNA, D. A., **Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions**; Intern. J. of Hydroener., 25, p.31-45, 2000.

FLORY, P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, New York, Chapter IX, 1953.

FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, **Activity and Stability of Cu-CeO₂ Catalysts in high-Temperature Water-Gas Shift for Fuel-Cell Applications**, Ind. Eng. Chem. Res., 43 (12), p. 3055-3062, 2001.

FONTES, C. H. O.; GRACILIANO, E. C.; ALCÂNTARA, A.; PEREIRA FILHO, J. G., **Desenvolvimento de Modelo para Otimização do Processo de Reforma a Vapor a partir do Gás Natural**, Anais do 5º ENCAT, Recife, PE, 2004.

FREITAS, N. L., FAGURY-NETO, E., LIRA, H. L., KIMINAMI, R. H. G. A. AND COSTA, A. C. F. M., **Combustion Synthesis of α -Al₂O₃ Powders**, Materials Science Forum, 530-531, p. 631-636, 2006.

FRENI, S., CALOGERO, G.; CAVALLARO, S., **Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions**, Journal Power Sources, 87, p. 28-38, 2000.

FUMO, D. A., **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores**. Aveiro, Portugal, p. 157, Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, 1997.

GATES, B. C.; KATZER, G. C.; SCHUIT, A., **Chemistry of Catalytic Processes**, McGraw-Hill Book Company, New York, 464 p. 276, 1979.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.

HALIM, K. S. A.; KHEDR, M. H.; NASR, M. I.; EL-MANSY, A. M.; **Factors affecting CO oxidation over nanosized Fe₂O₃**; Materials Research Bulletin, 2006.

HARRISON, D., REINGOLD, A., TURNER, W., **Volume Changes in Petroleum Waxes as Determined from Refractive Index Measurements**, Ind. Eng. Chem. Eng. Data Ser., 3(2), p. 352-359, 1988.

HEGARTY, M. E. S.; O'CONNOR, M., ROSS, J. R. H., **Syngas production from natural gas using ZnO₂ - supported metals**. Catalysis Today. N. 42, p. 225-232, 1998.

HUANG, W-J.; FANG, G-C.; WANG, C-C.; **A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2, 4, 6 - trichlorophenol in water**, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry, p. 45-51, 2005.

ICHIKUMI, N.; SHIRAI, M., **Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides**, Catalysis Today, 28, p. 49, 1996.

ITO, S., FUJIMORI, T., NAGASHIMA, K., YUZAKI, K., KUNIMORI, K., **Strong rhodium-niobia interaction in Rh/Nb₂O₅, Nb₂O₅-Rh/SiO₂ and RhNbO₄/SiO₂ catalysts - Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation**, Catalysis Today, 57, p. 247-254, 1999.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V., **A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxider mixture.** Combustion and Flame, 40, p. 71-79, 1981.

JANSEN, J. P., BERENDS, R. H., BREMAN, B., **Large-scale production of biofuels through biomass (co-)gasification and Fischer-Tropsch synthesis,** TNO-report R 2002/406, Netherlands Organization For Applied Scientific Research, 2002.

JOHNSON, B. B.; **Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite,** Env. Science Technology, 24, p.112–118, 1990.

KIMINAMI, R. H. G. A., FOLZ, D. C.; CLARK, D. E., **Microwave synthesis of alumina powders.** Ceramic Bulletin, 70, n° 3, p. 63-67, 2000.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L, in **“X-ray diffraction procedures”**, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.

LEITE, E. R.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; J. **Development of metal - SiO₂ nanocomposites in a single-step process by the polymerizable complex method,** Chem. Mat., 14, p. 3722-3729, 2002.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W., **Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ catalyst,** Appl. Catal. A, 202, p.141, 2000.

LIU, W.; SAROFIM, A. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; **Intrinsic Kinetics of Water Gas Shift Reaction over Pt/CeO₂-ZrO₂,** J. Chem. Ind. Eng., 55(4), p. 649-652, 1994.

LOPEZ, O. W. P.; SENGER, A.; LANSARIN, M., **Reforma do Metano com CO₂ sobre Catalisadores Ni/Mg/Al,** Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2004.

LOUER, D., **DICVOL91 For Windows,** Laboratoire de Cristalochimie, Universite de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

MANOHARAN, S. S., PATIL, K. C., **Combustion synthesis of metal chromite powders.** Journal of the American Ceramic Society, 75, p. 1012-1015, 1992.

MORENO, E. L. **Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de Shift.**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 1996.

NAIK, S. P.; FERNANDES, J. B.; **Temperature programmed desorption studies on a new active zinc oxide catalyst,** Thermochemica acta, 332, n.1, p. 21-25, 1999.

PARK, S.B.; KANG, Y.C.; AEROSOL, **Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals.** International Journal Hydrogen Energy, 30, p. 473–474, 1997.

PEÑA, M. A.; GOMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G., **New catalytic routes for syngas and hydrogen production.** Applied Catalysis, n. 144, p. 7-57, 1996.

PINO, L.; RECUPERO, V.; BENINATI, S.; SHUKLA, A. K.; HEDGE, M. S.; BERA, P., **Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst for application in fuel cell electric vehicles,** Applied Catalysis, 225, p. 63, 2002.

QUINCOES, C. E.; DICUNDO, S.; ALVAREZ, A. M.; GONZALEZ, M. G., **Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane.** Materials Letters, 50, p. 21-27, 2001.

RAVINDRANATHAN, P.; PATIL, K. C., **Synthesis of lithium aluminate, mullite and coloured zirconia by a combustion process,** Journal of Materials Science Letters, 20, p. 71-79, 1987.

REVISTA CIÊNCIA HOJE, **A importância da catálise,** 31, nº 182, p. 84-85, 1999.

REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing,** USA: John Wiley, 1995.

RICHARDSON, J. T.; LEI, M.; TURK, B.; FOSTER, K.; TWIGG, M. V., **Reduction of model steam reforming Catalysts: NiO/ α -Al₂O₃.** Applied Catalysis, A: General, n. 110, p. 217-237, 1994.

RÍOS, E.G.; **Química Inorgânica**, Editora Reverté S.A., Barcelona, Espanha, 1994.

SAMPATH, S. K.; CORDARO, J. F.; **Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels**, Journal of the American Ceramic Society, 81, n.3, p. 649-654, 1998.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H., **Análise da Textura de Materiais Cerâmicos A Partir das Isotermas de Adsorção de Gases**. Cerâmica, 39, n. 259, p. 11-16, 1993.

SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A., **Combustion synthesis of aluminum titanate**, Journal of the European Ceramic Society, 18, p. 771-781, 1998.

SEMIKOLENOV, V. A.; LLUNA, I. I., SIMAKOVA, I. L., **Effect of heterogeneous and homogeneous pathways on selectivity of pinane-2-ol to linalool isomerization**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, n. 182-183, p. 383-393, 2001.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, H.; TAKAKI, K.; TAKEHIRA, K.; **Coprecipitation of copper/zinc compounds in metal salt-urea-water system**, Journal of the European Ceramic Society, Applied Catalysis, 24, p. 451-455, 2004.

SITE UFSCar, <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/catalise>; acessado em dezembro de 2005.

SKARMAN, B.; NAKAYAMA, T.; GRANDJEAN, D.; BENFIELD, R. E.; OLSSON, E.; NIIHARA, K.; WALLENBERG, L. R.; **Morphology and Structure of CuO_x/CeO₂ Nanocomposite Catalysts Produced by Inert Gas Condensation: An HREM, EFTEM, XPS, and High-Energy Diffraction Study**, Chem. Mater. 14, p. 3686-3699, 2002.

SOUSA, A. O.; SANTOS, T. S. M.; RANGEL, M. C.; **Efeito Sinérgico do Alumínio e Cobre nas Propriedades dos Catalisadores de HTS**. In: XV Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba, Anais do XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, 1996.

SOUSA, E. C.; PORTO, M. G. C.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J., ANDRADE, S. H. M. C., Anais do 5º ENCAT, Recife – PE, 24-26 de novembro CDROM, p. 125-126, 2004.

SOUSA, V. C., **Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramic**, International Journal of Inorganic Materials, n. 1, p. 235-241, 1999.

SOUZA, M. M. V. M., **Geração de hidrogênio a partir do gás natural para células combustíveis**, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.

SOUZA-AGUIAR, E. F., APPEL, L. G.; MOTA, C., **Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future**, Catalysis Today, 101, p. 3, 2005.

STEWART, N. I.; STEELE, B. C. H.; BUTLER, E. P., **In Fine Ceramic Powders**, British Ceramic Process n. 47, p. 27-36, 1991.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F., **Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis**, Applied Catalysis A: General, 174, p.137-146, 1998.

SUN, Y.; WALSPURGER, S.; TESSONNIER, J. P.; LOUIS, B.; SOMMER J., **Highly dispersed iron oxide nanoclusters supported on ordered mesoporous SBA-15: A very active catalyst for Friedel–Crafts alkylations**, Applied Catalysis A: General, 2006.

TAKESAWA, N., IWASA, N., **Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals**, Catalysis Today, 36, p. 36-45, 1997.

TROVARELLI, A., **Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials**, Catalysis Rev. - Sci. Eng., 38, p. 439-520, 1996.

TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H.; **Recent advances in the conversion of CH₄ to synthesis gas**, Catalysis Today, 23, p. 3-15, 1995.

TWIGG, M.V. .; LOYD, L.; RIDLER, D. E., **Catalyst Handbook**, Manson Publishing Ltda, London, 2nd ed. Wolfe Publishing, p. 283, 1989.

WANG, S. B.; LU, G. Q.; **Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of CH₄**, Applied Catalysis, B, 19, p. 267-277, 1998.

WANG, C-T.; RO, S-H.; **Surface nature of nanoparticle gold/iron oxide aerogel catalysts**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 35–43, 2006.

WHITTLE, D. M.; MIRZAEI, A. A.; HARGREAVES, J. S. J.; JOYNER, R. W.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, S. H. G. J.; **Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation**, *Chem. Phys.*, p. 143-152, 2002.

WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKNSON, R. L., **Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook**, *Fuel Processing Technology*, 71, p. 139-148, 2001.

ZHANG, Y.; STANGLE, G. C., **Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process**, *Journal Materials Research*, 9, p. 1997-2004, 1994.

ZHENG, X.; WANG, S.; ZHANG, S.; HUANG, W.; WU, S.; **Copper oxide catalysts supported on ceria for low-temperature CO oxidation**; *Catalysis Commun*, 5, p. 729, 2004.

CAPÍTULO 7

9.0 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Tentar determinar o limite de solubilidade do Zn na matriz hospedeira da α - Al_2O_3 , tentando-se obter uma estrutura monofásica para a α - Al_2O_3 dopada com Zn, e avaliar o efeito de concentrações inferiores a 0,01 mol de óxido de Zn no desempenho do catalisador.
2. Avaliar detalhadamente as características do suporte impregnado com níquel para que o desempenho catalítico apresentado pelo catalisador seja melhor entendido. Exemplos dessas caracterizações são: determinação da área metálica do níquel impregnado, TPR, análise qualitativa (TG ou TPO e microanálise CHNS) e quantitativa (FTIR, MEV etc) do coque depositado e determinação da acidez do suporte (TPD-HN3).
3. Tentar obter suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopada com cério e com zinco com estruturas monofásicas, por meio de outros procedimentos de síntese, usando o método da reação de combustão, como por exemplo, por energia de microondas.
4. Empregar diferentes combustíveis na síntese por reação de combustão dos suportes catalíticos tais como glicina, ácido cítrico, anilina, etc. E avaliar sua influência nas características dos pós obtidos. Bem como avaliar o efeito da mistura de combustíveis para obtenção dos suportes.
5. Analisar a obtenção dos suportes em escala semipiloto por reação de combustão usando como fonte de aquecimento uma placa quente.
6. Avaliar o efeito de diferentes concentrações da espécie ativa impregnada (níquel) na atividade dos catalisadores suportados em α - Al_2O_3 dopada com Fe, Zn e Ce.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)