



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA
BAHIA**

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE PLATINA
SUPORTADA EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO E MAGNÉSIO PARA
REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL**

André Rosa Martins

Salvador, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE PLATINA
SUPORTADA EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO E MAGNÉSIO PARA
REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

André Rosa Martins

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos de obtenção do título de mestre em química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Do Carmo Rangel

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciene Santos Carvalho

Salvador, 2010

Banca examinadora

Prof^a Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(orientadora – IQ-UFBa)

Prof^a. Dra. Luciene Santos Carvalho
(co-orientadora – IFBa)

Prof. Dr. Kleber Queiroz Ferreira
(IQ-UFBa)

Prof. Dr. José Mansur Assaf
(UFSCar)

“Ó, Deus do céu da África do Sul

Do céu azul da África do Sul

Tornai vermelho todo sangue azul

Tornai vermelho todo sangue azul”

Gilberto Gil

*A Alzira Alzerina Pacheco Martins (minha vó-mãe),
motivo de minha existência.*

AGRADECIMENTOS

A professora Maria do Carmo Rangel pela orientação e exemplo de dedicação e determinação.

A Luciene Carvalho pela co-orientação e dedicação durante minha iniciação científica.

Ao professor Marcelo Oportus pelas análises de determinação de acidez através quimissorção de amônia.

Ao professor Alberto Albornoz pelas análises de XPS.

A meu parceiro de todas as horas, Robert Newton, pela análises de fluorescência de raios X e apoio em minha vida profissional e pessoal.

A minha muito querida amiga Antônia Soares Oliveira que em muito contribuiu nas sínteses dos catalisadores e por sua amizade leal.

A meu querido amigo Joselito Soares pelo apoio durante as síntese e caracterizações e por me ensinar a ser paciente no laboratório.

A minha amiga Amalia, com seu exemplo de candura científica.

Aos professores da graduação, em especial: Maria de Lourdes, Adelaíde Viveiros, Edilson, Gal e Maria Luiza pela dedicação na formação de seus alunos.

A Sirlene e Marcinha pela amizade e por sempre estarem dispostas a colaborar nos assuntos burocráticos da vida acadêmica.

A todos do Geccat que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização desse trabalho: Simone, Nilson, Karla, Paulo, Saulo, Jesília, Manuela, Edgardo, Hadma, Genira, Itana, Valéria, Anas Paulas, Juliana Matos, Poliana, Sarah, Eva, Diêgo... e aos ex-geccas: Renatinho, Altemar e Beth.

A minha querida amiga Tati Daltro e ao sempre presente Tadeu.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução	1
1.2 Objetivo Geral	2
1.3 Objetivos Específicos	2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades e Aplicações do Gás Natural	3
2.2 O Hidrogênio e a Nova Era Energética	6
2.3 Produção de Hidrogênio e Gás de Síntese a partir do Gás Natural	7
2.3.1 Reforma de Metano por Oxidação Parcial	8
2.3.2 Reforma de Metano com Dióxido de Carbono	9
2.3.3 Reforma Autotérmica do Metano	11
2.4 Reforma a Vapor de Metano	12
2.4.1 Cinética e Termodinâmica da Reforma a Vapor	16
2.4.1.1 Mecanismos da Reação de Reforma a Vapor	18
2.4.2 Catalisadores da Reforma a Vapor de Metano	19
2.4.2.1 Características e Propriedades da Alumina como Suporte	28
2.4.2.2 Características e Propriedades do Óxido de Magnésio como Suporte e como Dopante de Catalisadores	30
2.4.2.3 Aplicações do Óxido de Alumínio e Magnésio como Suporte	32
2.4.2.4 Características e Propriedades da Platina	34
2.4.2.5 Preparação de Catalisadores de Platina Suportada sobre Alumina	36
2.4.2.6 Desativação dos Catalisadores de Reforma a Vapor	38

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados	42
3.2 Preparação dos Catalisadores	43
3.2.1 Preparação dos Suportes baseados em Alumínio e/ou Magnésio	43

3.2.2	Preparação dos Catalisadores de Platina Suportada em Óxidos de Alumínio e/ou Magnésio	45
3.3	Caracterização dos Catalisadores	45
3.3.1	Análise Química	45
3.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	46
3.3.3	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	47
3.3.4	Difração de Raios X	47
3.3.5	Medida de Área Superficial Específica e Porosidade	48
3.3.6	Redução à Temperatura Programada	49
3.3.7	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada	49
3.3.8	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier usando Monóxido de Carbono como Molécula Sonda	50
3.3.9	Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X	51
3.3.10	Medida do Teor de Carbono	52
3.4	Medida de Atividade Catalítica das Amostras na Reforma a Vapor de Metano	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.0	Caracterização dos Catalisadores	55
4.1	Análise Química	55
4.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	57
4.3	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	60
4.4	Difração de Raios X	62
4.5	Medida de Área Superficial Específica e Porosidade	68
4.6	Redução a Temperatura Programada	74
4.7	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada	77
4.7	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier usando Monóxido de Carbono como Molécula Sonda	82
4.9	Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X	86
4.10	Reforma Catalítica a Vapor de Metano	92
5.	CONCLUSÕES	102
6.	REFERÊNCIAS	104
7.	ANEXO	121

RESUMO

A reforma a vapor de metano é a principal via de produção de hidrogênio e de gás de síntese. Industrialmente, esta reação ocorre sobre um catalisador de níquel suportado em alumina que, embora apresente alta atividade e seletividade, além de baixo custo, tem a desvantagem de apresentar uma curta vida útil, devido à deposição de coque. Por outro lado, os metais nobres apresentam mais alta atividade catalítica e mais resistência à deposição de coque e à sinterização do que o catalisador comercial. Além disso, a adição de magnésio à alumina é uma boa opção para evitar a deposição de coque e, também, aumentar a resistência térmica do sólido. Considerando essas vantagens estudou-se, neste trabalho, o efeito da adição de magnésio sobre as propriedades de um catalisador de platina suportada em alumina, a fim de desenvolver novos e eficientes catalisadores para produzir hidrogênio, a partir da reforma a vapor do metano. As amostras com razões molares Al/Mg=0,2, 2 e 5 foram preparadas pelo método de precipitação e impregnadas com 1 % (m/m) de platina. Os sólidos foram caracterizados por análise química, termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier, difração de raios X, redução à temperatura programada, medida da área superficial específica e de porosidade, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier usando monóxido de carbono como molécula sonda, dessorção à temperatura programada de amônia adsorvida, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e medida do teor de carbono. Os catalisadores foram avaliados a 600 °C e 1 atm, sob uma razão vapor/metano = 4. Os catalisadores mais ricos em alumínio (sem magnésio e com Al/Mg= 5) mostraram a estrutura da γ -alumina, enquanto os demais mostraram a estrutura da periclase. A presença de magnésio diminuiu a área superficial específica da alumina devido à mudança de estrutura. A interação entre a platina e o suporte também aumentou com a quantidade de magnésio, que também alterou a natureza e a quantidade dos sítios ácidos nos sólidos. De modo geral, o magnésio aumentou a quantidade de platina na superfície dos catalisadores e a quantidade de átomos de platina ricos em elétrons, como consequência do aumento de sua interação com o suporte. Todos os catalisadores foram ativos na reforma a vapor do metano e seletivos ao hidrogênio. Numa tendência geral, o magnésio favoreceu a atividade e seletividade dos catalisadores. A amostra com Mg/Al= 5 foi o catalisador mais ativo e seletivo, o que pode ser relacionado à sua área superficial específica mais alta, assim como ao teor mais elevado de átomos de platina mais ricos em elétrons na superfície.

Palavras chaves: reforma a vapor, platina, alumínio, magnésio, hidrogênio, gás natural.

ABSTRACT

Methane steam reforming is the main route to produce hydrogen and synthesis gas. Industrially, this reaction occurs on an alumina-supported nickel catalyst which, although shows high activity and selectivity, besides low price, it has the disadvantage of showing short life because of coke deposition. On the other hand, noble metals show high activity and are more resistant against coke deposition and sintering than the commercial catalyst. Besides, the addition of magnesium to alumina seems to be a good option to prevent coke deposition and also to increase the thermal resistance. Considering these advantages, the effect of magnesium addition on the properties of alumina-supported platinum was studied in this work, aiming to develop new efficient catalysts to produce hydrogen by methane steam reforming. Samples with Al/Mg (molar) = 0.2, 2 and 5 were prepared by precipitation method and impregnated with 1% (w/w) platinum. The solids were characterized by chemical analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, temperature programmed reduction, specific surface area and porosity measurement, Fourier transform infrared spectroscopy using carbon monoxide as probe molecule, temperature programmed desorption of ammonia, X-ray photoelectron spectroscopy and carbon content measurement. The catalysts were evaluated at 600 °C and 1 atm, under a steam to methane molar ratio of 4. The catalysts richer in alumina (magnesium-free and with Al/Mg= 5 and 2) showed the γ -alumina structure while the others showed the periclase structure. The presence of magnesium increased the specific surface area of alumina because of the change in the structure. The interaction between platinum and the support also increased with the amount of magnesium which also changed the kind and the amount of acidic sites. As a whole magnesium also increased the amount of platinum on the catalyst surface and of electron-rich platinum atoms, as a consequence of the increase of its interaction with the support. All catalysts were active in methane steam reforming and selective to hydrogen. In a general tendency, magnesium favored the activity and selective of the catalysts. The sample with Al/Mg= 5 was the most active and selective catalyst, a fact that was related to its highest specific surface area as well as to the highest amount of electron-richest platinum atoms on the surface.

Keywords: steam reforming, platinum, aluminum, magnesium, hydrogen, natural gas.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Catalisadores empregados na reforma a vapor.	27
Tabela 2 Reagentes e gases usados durante a preparação das amostras.	42
Tabela 3 Amostras preparadas e seus respectivos nomes.	44
Tabela 4. Determinação por fluorescência de raios X dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), magnésia (PM) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg 0,2 (AM02), 2 (AM2) e 5 (AM5).	56
Tabela 5. Distâncias interplanares (d) dos precursores dos óxidos de alumínio (A*) e do óxido de magnésio (M*), dos óxidos de magnésio (M) e Al/Mg razão molar 0,2 (AM02) e das Fichas ICSD e fases identificadas. H = fase hexagonal; M = fase monoclinica e C = fase cúbica de face centrada.	64
Tabela 6. Valores de área superficial específica das amostras antes e após impregnação com platina.	69
Tabela 7. Medida de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM), e óxidos de alumínio e magnésio com razão molar Al/Mg igual a 0,2 (PAM02), 2 (PAM2) e 5 (PAM5). 81	
Tabela 8. Energias de ligação obtidas por análise de XPS das espécies encontradas na superfície dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).	89
Tabela 9. Razões molares entre os metais da superfície dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).	91
Tabela 10. Razões molares entre a platina e os metais que compõem os suportes dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).91	
Tabela 11. Teor de carbono (C) depositado nos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. O gás natural, seus diversos derivados e aplicações.	5
Figura 2. Esquema geral exemplificado do processo industrial de reforma a vapor.	13
Figura 3. As diferentes fases da alumina em função da temperatura.	29
Figura 4. Estrutura cúbica do óxido de magnésio, exibindo três superfícies cristalográficas.	31
Figura 5. Diagrama de fase do sistema MgO-Al ₂ O ₃ [CRC, 1998]. Em que: P (periclase), E (espinélio), ss (solução sólida).	34
Figura 6. Arranjos dos átomos de platina em cristais com estrutura cúbica de face centrada.	35
Figura 7. Modelos de interações na impregnação do catalisador Pt/Al ₂ O ₃ .	36
Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do coque do tipo filamentosos.	40
Figura 9. Fluxograma geral de preparação dos suportes dos catalisadores	44
Figura 10. Fluxograma geral de preparação dos catalisadores, usando suportes previamente preparados.	45
Figura 11. Esquema simplificado da planta de reforma a vapor de metano. Sendo, A=central de gases, B= banho de silicone, C= saturador de água à 80 °C, D = Forno, E = reator a 600 °C e F = cromatógrafo.	53
Figura 12. Espectro de FTIR dos precursores das amostras: alumina (A), óxido de magnésio (M) e dos suportes na razão Al/Mg igual a 0,2 (AM02) e 5 (AM5).	57
Figura 13. Espectro de FTIR das amostras: alumina (A), óxido de magnésio (M) e dos suportes com Al/Mg nas razões 0,2 (AM02) e 5 (AM5).	58
Figura 14. Perfis de termogravimetria e análise térmica diferencial dos precursores dos suportes: alumina (a), óxido de magnésio (b) e dos suportes com Al/Mg nas razões 0,2 (c), 2 (d) e 5 (e).	61

Figura 15. Difratoograma de raios X dos precursores dos hidróxidos de alumínio (Amostra A), magnésio (M) e dos compostos com alumínio e magnésio com razão molar Al/Mg=0,2 (AM02). 63

Figura 16. Difratoogramas de raios X dos (a) óxidos de alumínio (A), e dos óxidos de alumínio e magnésio nas razões Al/Mg 2 (AM2) e 5 (AM5); e (b) óxido de magnésio (M) e alumínio e magnésio nas razões Al/Mg 0,2 (AM02). 68

Figura 17. Difratoograma de raios X obtidos com aquecimento *in situ* das amostras de óxido de alumínio e magnésio nas razões: (a) Al/Mg=0,2 (AM02), (b) 2 (AM2) e (c) 5 (AM5). 67

Figura 18. Isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C das amostras: (a) alumina (Amostra A), (b) óxido de magnésio (Amostra M) e os suportes contendo alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg igual a (c) 0,2 (Amostra AM02), (d) 2 (Amostra AM2) e (e) 5 (Amostra AM5). 72

Figura 19. Curvas de distribuição de poros, obtidas pelo método BJH, das amostras: (a) alumina (Amostra A), (b) óxido de magnésio (Amostra M) e os suportes contendo alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg igual a (c) 0,2 (Amostra AM02), (d) 2 (Amostra AM2) e (e) 5 (Amostra AM5). 73

Figura 20. Perfis das curvas de redução dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), magnésia (PM) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg 0,2 (AM02), 2 (AM2) e 5 (AM5). 74

Figura 21. Modelo da rota de formação de centros ácidos na superfície da alumina [HAGEN, 2006]. 78

Figura 22. Modelo da rota de formação de centros básicos na superfície da alumina na presença de umidade. 78

Figura 23. Modelo de adsorção de amônia na superfície da alumina por centro ácido de Brönsted. 78

Figura 24. Curvas de TPD de amônia das amostras de platina suportada (a) em alumina (PA), (b) óxido de magnésio (PM), e óxidos de alumínio e magnésio com razão molar Al/Mg igual a (c) 0,2 (PAM02), (d) 2 (PAM2) e (e) 5 (PAM5). 80

Figura 25. Modelo do mecanismo de adsorção de monóxido de carbono em platina e o efeito do tamanho de partícula [HAGEN, 2006, ADAPTADO]. 83

Figura 26. FIIR de monóxido de carbono adsorvido da amostras de platina suporta suportada em (a) alumina (PA), (b) óxido de magnésio (PM) e nos mistos razão Al/Mg=2 (c) (PAM2) e (d) 5 (PAM5). 84

Figura 27. Espectros (a) Al2p, (b) Mg2p, (c) O1s, (d) Pt4d dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), após a reação de reforma a vapor. 87

Figura 28. Espectros do C1s dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), após a reação de reforma a vapor. 88

Figura 29. Conversão de metano, em função do tempo, sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM), nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), e, comercial, na reforma a vapor de metano. 92

Figura 30. Seletividade a hidrogênio em função do tempo, dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), e, comercial, na reforma a vapor de metano. 94

Figura 31. Seletividade a monóxido de carbono em função do tempo, dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), e, comercial, na reforma a vapor de metano. 95

Figura 32. Razão hidrogênio/monóxido de carbono função do tempo, produzida sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), e, comercial, na reforma a vapor de metano. 96

Figura 33. Seletividade a dióxido de carbono em função do tempo, produzida sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), e, comercial, na reforma a vapor de metano. 97

Figura 34. Curvas de TG e DTA dos catalisadores alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), após a reação de reforma a vapor de metano. 100

Figura 35. Perfis das curvas de redução dos catalisadores de platina suportada em: (a) alumina (PA), (b) magnésia (PM) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares (c) Al/Mg 0,2 (AM02), (d) 2 (AM2) e (e) 5 (AM5). 121

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A reforma a vapor de hidrocarbonetos foi desenvolvida industrialmente na Alemanha, no início do século XX, para produzir hidrogênio para a síntese da amônia. O processo industrial ganhou muita importância a partir de 1930, quando o gás natural e outros hidrocarbonetos como a nafta tornaram-se disponíveis em larga escala, devido aos avanços tecnológicos de exploração e transporte do gás natural e do petróleo [CHORKENDORFF, 2003].

Entre os hidrocarbonetos usados neste processo, o principal é o metano, pois, embora seja mais estável e, conseqüentemente, o que exige mais energia na ruptura de suas ligações, é o mais abundante. Além disso, ele proporciona a mais desejável relação estequiométrica entre reagentes e produtos, pelo fato de possuir razão H/C mais alta [MCMURRY, 2005].

A principal reação do processo da reforma é a conversão de metano e vapor d'água em monóxido de carbono e hidrogênio, como mostra a Equação 1. Trata-se de uma reação endotérmica e, portanto, favorecida termodinamicamente em altas temperaturas, industrialmente entre 600 e 900 °C [TRIMM, 1999; SEHESTED, 2006].



O produto da reação principal, a mistura gasosa de monóxido de carbono e hidrogênio, é comercialmente conhecido como gás de síntese, denominação que expressa suas diversas aplicações na indústria química [NIELSEN, 2001]. A produção de amônia, responsável pelo interesse inicial do processo de reforma, continua sendo o destino principal do hidrogênio produzido atualmente. Nos últimos anos, o interesse pelo processo tem aumentado ainda mais, devido à tecnologia das células a combustível [HORDESKI, 2008; NIELSEN, 2005].

Tal como a maioria dos processos industriais, a reforma a vapor de metano ocorre na presença de um catalisador. O catalisador de níquel suportado em alumina, amplamente utilizado no sistema de reforma, apresenta alta atividade e é economicamente viável, mas tem como desvantagem sua curta vida útil [TRIMM, 1988;

SEHESTED, 2006]. Entre as principais causas de desativação deste catalisador estão o envenenamento por coque e a sinterização [CHORKENDORFF, 2003]. Isto leva à busca por sistemas, em que tanto a fase ativa quanto o suporte sejam mais resistentes à sinterização e à desativação por coque, nas condições de reação [TOPSOE, 2009; BITTER, 1999; HANDB].

Neste contexto, o propósito deste trabalho foi investigar as propriedades e o desempenho de catalisadores de platina suportada em óxidos de alumínio e magnésio na reação de reforma a vapor de metano. Os suportes foram preparados com diferentes teores de alumínio e magnésio, de forma a identificar a formulação mais adequada do catalisador que proporcione basicidade suficiente para minimizar a formação do coque. Diversos estudos têm mostrado que o suporte formado por óxido de alumínio dopado com óxido de magnésio facilita a gaseificação do coque, além de apresentar elevada resistência térmica [ROH, 2009]. A primeira propriedade provém da maior basicidade do suporte em função da presença do óxido de magnésio [ABERUAGBA, 2002].

Por outro lado, a platina apresenta elevada atividade na reforma a vapor [PARIZOTO, 2009; TRIMM, 1988] e maior resistência à deposição de coque e à sinterização, em relação ao catalisador comercial de níquel.

1.2 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores do tipo Pt/MgO.Al₂O₃ destinados à reforma a vapor de metano.

1.3 Objetivos Específicos

1.3.1 Desenvolver catalisadores com 1% (m/m) de platina suportada em óxidos de alumínio e magnésio nas razões Al/Mg = 5, 2 e 0,2 para a reforma a vapor de metano.

1.3.2 Obter catalisadores com basicidade adequada a minimizar a formação de coque durante a reação de reforma a vapor de metano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades e Aplicações do Gás Natural

O termo gás natural refere-se a um conjunto de substâncias procedentes de reservatórios subterrâneos do planeta que, como o próprio nome indica, encontra-se em estado gasoso nas condições ordinárias de temperatura e pressão. O gás natural, como encontrado na natureza, é sempre uma mistura variada de hidrocarbonetos leves, embora também haja componentes inorgânicos. É constituído basicamente por metano, etano e propano, sendo o metano o componente preponderante presente em, no mínimo, 70 a 80% [ANP, 2009].

A composição do gás natural pode variar em função de muitos fatores, sendo o local de origem o principal deles. O fato de estar associado, ou não, ao petróleo pode conduzir a uma composição mais rica, ou não, em metano. O gás associado, como era de se esperar, possui concentrações mais altas de etano e propano quando comparado ao não associado [GASNET, 2009].

Antes de ser utilizado, o gás natural bruto passa por um tratamento em uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), a fim de retirar impurezas e hidrocarbonetos pesados e obter um produto formado quase exclusivamente de metano. Porém, uma vez que o poder calorífico do etano é 1,8 vezes superior ao do metano e o do propano é mais de 2,6 vezes, o gás comercializado, composto basicamente por metano, apresenta pequenas quantidades de etano e propano a fim de elevar o poder calorífico até o valor desejado [GASNET, 2009].

No Brasil, a obtenção de gás natural, bem como de petróleo, teve origem no estado da Bahia. Hoje, porém, a principal fonte desse insumo no País é a Bacia de Campos, localizada no Estado do Rio de Janeiro. Segundo os últimos relatórios, do mês de setembro de 2009, a média dos últimos doze meses foi de 17 milhões m³/dia nos campos terrestres e 42 milhões m³/dia nos campos marítimos. Em 2008, as reservas provadas de gás natural no Brasil ficaram em torno de 364,0 bilhões de m³ [ANP, 2009].

O gás natural possui aplicações em vários setores sociais: domésticos, industriais e automotivos, em substituição ao óleo diesel, ao álcool e à gasolina. A sua principal aplicação doméstica no Brasil é no aquecimento de chuveiros e no cozimento de

alimentos. No setor automotivo, ele recebe o nome de "gás veicular" (GNV) ao substituir a gasolina e o diesel em automóveis, oferecendo a vantagem no custo mais baixo. O fato do gás natural não gerar resíduos de carbono nas partes internas do motor, aumentando a sua vida útil e o intervalo de troca de óleo, além disso, ele reduz significativamente os custos de manutenção do motor, torna-o ainda mais atrativo como combustível veicular. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor e geração de eletricidade e de força motriz. Ele também é usado como matéria-prima nos setores químicos e petroquímicos, principalmente na produção de metanol e de amônia e uréia. Ele é usado, ainda, como redutor siderúrgico na fabricação de aço [ANP 2009, GASNET 2009, PETROBRAS 2009].

As grandes reservas de gás natural existentes no Brasil, especialmente com a descoberta das reservas da camada do Pré-sal, apontam para um aproveitamento ainda maior desse insumo, seja de forma direta, como combustível, a exemplo do gás natural veicular, seja de forma indireta, por meio do seu processamento. A camada do Pré-sal corresponde à província petrolífera que se estende ao longo de 800 km na costa brasileira, do Estado do Espírito Santo ao de Santa Catarina, abaixo de espessa camada de sal e englobando as bacias sedimentares do Espírito Santo, de Campos e de Santos [PETROBRAS, 2009].

Ainda sobre o potencial de produção de gás natural no Brasil é importante destacar que, de todo o gás natural produzido, mais de três quartos é associado. Apenas 23 % do gás nacional é de origem não associada e esta produção está localizada em três estados: São Paulo, Bahia e Alagoas. Isso conduz ao gás 'perdido', que é a diferença entre a produção e a oferta; ele é consumido no campo para a geração de calor e eletricidade, ou novamente injetado no poço, para a recuperação de petróleo, ou simplesmente queimado, por não ter como ser escoado até os centros de consumo e transformação. De fato, este perfil acentuadamente dependente da produção do petróleo explica o elevado índice de não aproveitamento do gás natural no Brasil. Isto significa que o desenvolvimento de uma tecnologia que torne viável economicamente um maior aproveitamento de gás associado irá aumentar muito a produção de gás consumível [ANP, 2009].

Neste contexto de discussão da importância e aplicabilidade do gás natural, a reforma a vapor do gás natural merece atenção especial. Esta reação visa à produção de

gás de síntese, em substituição à sua aplicação direta como fonte de energia, resultando em produtos de maior valor agregado empregado na reação de Fischer-Tropsch e produção de hidrogênio, destinado a diversos processos da indústria química e petroquímica e às células a combustível [TOPSOE, 2009].

A partir da Figura 1, pode-se observar a grande variedade de produtos obtidos a partir do gás natural, empregando a reforma a vapor e outros processos [BIOMASS, 2009].

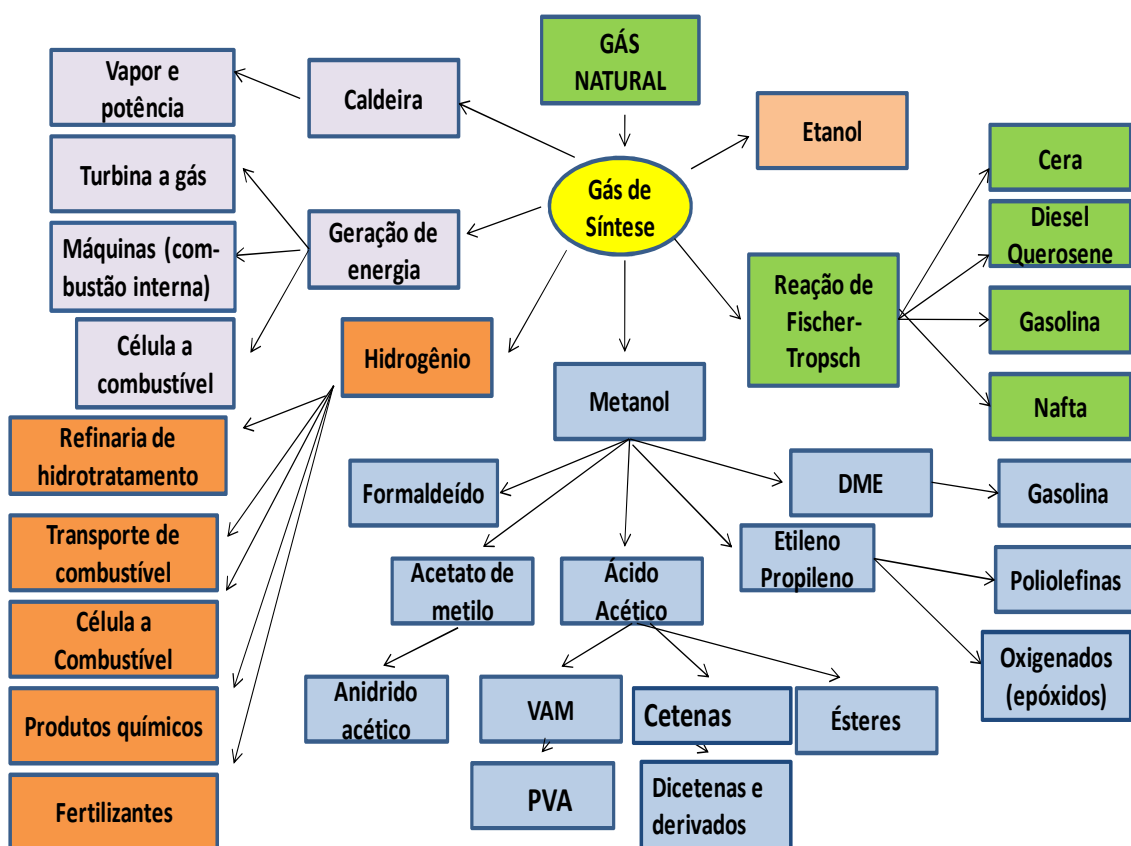


Figura 1. O gás natural, e seus diversos derivados e aplicações [BIOMAS, 2009 ADAPTADO].

O gás de síntese pode ser produzido a partir de qualquer fonte de carbono. Entre elas, pode-se citar: o gás natural, a nafta, o carvão e a biomassa. Porém, em se tratando de fontes não renováveis, a obtenção do gás de síntese a partir do gás natural é a via ambientalmente mais adequada. Além disso, considerando que, em 1800, a principal

fonte de energia era a lenha, passando pelo carvão e, mais recentemente, o petróleo cru, o gás natural hoje, é a fonte de energia mais limpa e moderna [WILHELM, 2001].

2.2 O Hidrogênio e uma Nova Era Energética

A utilização de energia tem sido crucial para o desenvolvimento da sociedade industrializada. Todos os setores da sociedade, hoje, necessitam de energia, a exemplo da agricultura, telecomunicações, transportes e muitos outros. Um dos maiores anseios da área da ciência e tecnologia, atualmente, é desenvolver uma fonte de energia que seja tecnologicamente viável, perene e de custos acessíveis à população [HORDESKI, 2008].

Os fatores econômicos e ambientais, aliados à legislação ambiental cada vez mais rígida, têm estimulado o desenvolvimento de tecnologias mais limpas, renovando o interesse pela busca de fontes alternativas ao petróleo, com especial destaque para a tecnologia do hidrogênio. Embora não haja um claro consenso sobre a viabilidade da tecnologia do hidrogênio, os governos e as corporações têm incentivado programas intensivos de pesquisa nessa área. Como consequência, o hidrogênio vem tornando-se, cada vez mais, o candidato mais promissor a sucessor do petróleo [JR, 2008; HORDESKI, 2008].

A principal forma de obtenção de hidrogênio continua sendo a partir de fontes fósseis, o que resulta na remoção do carbono do solo para a atmosfera. Mesmo assim, o emprego de hidrogênio como combustível traz benefícios ambientais, uma vez que, quando comparado ao uso tradicional de diesel, por exemplo, ele reduz a emissão de dióxido de carbono em até 50 % [HOTZA, 2008; NIELSEN, 2005].

Embora seja o mais simples e mais comum dos elementos químicos, o hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa. Dessa forma, este combustível gera mais energia, em termos da relação calor/massa, do que os demais [JR, 2008]. É por esta razão que o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais, em que é crucial o baixo peso do combustível [HOTZA, 2008].

Em vista do exposto, a tecnologia do combustível hidrogênio (especialmente quando aplicado nas células a combustível) tem sido apontada como uma “matriz”

energética mundial do futuro, quer em substituição, quer no seu uso em paralelo a outras tecnologias. Nesse cenário, o hidrogênio tem sido considerado a maior fonte de energia do futuro, tornando ainda mais importante o estudo da sua obtenção [HORDESKI, 2008; ARMOR, 1999].

2.3 Produção de Hidrogênio e Gás de Síntese a partir do Gás Natural

O hidrogênio pode ser produzido através de muitas rotas diferentes, utilizando uma vasta gama de tecnologias. Enquanto algumas delas ainda estão em fase preliminar de laboratório, outras, especialmente aquelas que envolvem o uso de gás natural estão bem estabelecidas [JR, 2008].

A conversão de gás natural, em compostos químicos de maior valor agregado, continua sendo uma área de grande interesse da pesquisa. Esta conversão pode ocorrer por rotas diretas, a exemplo da oxidação de metano a etileno ou por vias indiretas. A rota indireta de maior importância é a conversão do gás natural em gás de síntese ou hidrogênio [ARMOR, 1999]. O gás de síntese é considerado uma das matérias-primas mais importantes na indústria química, tendo em vista a sua ampla aplicação e os muitos derivados químicos que podem ser obtidos, como pode observado na Figura 1 [BIOMASSMAGAZINE, 2009].

As principais rotas empregadas na produção de hidrogênio apresentam vantagens e desvantagens. A eletrólise da água, por exemplo, embora seja uma tecnologia bem compreendida, ambientalmente correta e forneça hidrogênio de alta pureza, tem como grande desvantagem o alto gasto energético. A gaseificação da biomassa, uma alternativa que tem sido foco de intensa pesquisa ultimamente, ainda apresenta como entrave o custo para purificar a corrente de hidrogênio e as questões político-sociais envolvendo o uso da terra, já que alguns setores sociais defendem que a agricultura tenha propósito exclusivo de alimentar a população. Fortes questões políticas e sociais, bem como os riscos iminentes e de difícil controle também dificultam o desenvolvimento da energia nuclear. Por outro lado, a produção biológica de hidrogênio, a partir de algas e bactérias, é uma alternativa com recursos potencialmente grandes, mas que exige uma grande área de cultivo (para aquíicultura) e ainda muita pesquisa [IUPAP, 2009].

Nesse cenário, a produção de hidrogênio ou gás de síntese a partir do gás natural continua sendo a principal alternativa. Os produtos podem ser obtidos a partir de quatro processos: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma a seco e reforma autotérmica. A escolha de um deles pode trazer vantagens ou desvantagens, dependendo da aplicação final do produto. A reforma a vapor, a mais empregada, é uma tecnologia muito bem estabelecida e de baixo custo comparada às demais, embora gere poluição pela liberação do dióxido de carbono. Além das tecnologias mencionadas, existem outras que combinam a reforma a vapor com o seqüestro de carbono, o que minimiza o efeito nocivo ao meio ambiente [CHOJE, 2009].

2.3.1 Reforma de Metano por Oxidação Parcial

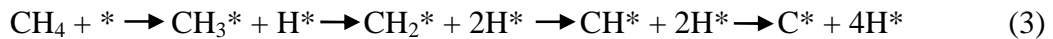
Entre as principais reações de reforma de metano, a oxidação parcial do metano é a mais rápida, nas condições industriais. Entretanto, uma vez que se trata de uma reação exotérmica (Equação 2), é exigido um rigoroso controle de temperatura para que não haja combustão completa, o que poderia resultar na destruição do catalisador [RUCKENSTEIN, 1999; JIN, 2000].



Entre os catalisadores propostos para esta reação, destacam-se os metais nobres tais como platina, rutênio, paládio e ródio e os catalisadores clássicos de níquel suportado em óxidos inorgânicos [RUCKENSTEIN, 2001; PANTU, 2002]. Além disso, os catalisadores baseados em ferro, cobalto e molibdênio também têm sido empregados neste sistema [ARAUJO, 2005]. Investigando esta reação sobre catalisadores de níquel, cobalto e ferro, por exemplo, obteve-se a seguinte ordem de atividade na oxidação total: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CoO} > \text{NiO}$ [SLAGTERNA, 1998]. Em outro trabalho, estudou-se o desempenho do catalisador de cobalto suportado em óxido de metais alcalinos terrosos. Observou-se uma forte influência das condições de preparação dos catalisadores sobre a atividade do metal e seu estado de oxidação, sendo que o óxido de magnésio mostrou-se o suporte mais adequado, levando ao catalisador mais ativo [WANG, 2001].

Um dos mecanismos mais aceitos para a reação de oxidação parcial (Equações 3 a 7) sugere que a adsorção dissociativa do metano na superfície metálica, seguida da

eliminação de átomos de hidrogênio, é a etapa que desencadeia a reação. O hidrogênio é formado pela reação dos radicais adsorvidos (Equação 7) [ZHANG, 2005].



Outra proposta de mecanismo considera a reação ocorre em duas etapas principais, como mostradas nas Equações 1, 8 e 9. Na primeira, o metano seria totalmente oxidado a dióxido de carbono e água e, em seguida, na segunda, o metano residual reagiria com água e dióxido de carbono produzindo hidrogênio e monóxido de carbono [YORK, 2003].



A reação de oxidação parcial tem como vantagem, em relação aos outros processos, o menor gasto de energia, em virtude da sua exotermicidade. Outra vantagem da reação é produzir uma relação hidrogênio/monóxido de carbono igual a 2, tornando a mistura gasosa ideal para ser empregada na reação de Fischer-Tropsch, na produção de combustíveis líquidos a partir de gás de síntese. Porém, o processo também apresenta desvantagens, entre as quais, a desativação do catalisador pela formação de pontos quentes, em decorrência do calor liberado e o custo relacionado à utilização de oxigênio puro [PEÑA, 1996].

2.3.2 Reforma de Metano com Dióxido de Carbono (a Seco)

Neste processo, o gás natural é reformado através da reação com dióxido de carbono. Uma vez que o vapor d'água não participa como reagente, o processo é

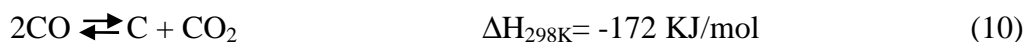
chamado de reforma a seco. A reação é favorecida termodinamicamente em altas temperaturas, tendo em vista sua característica endotérmica. Esta reação (Equação 9) vem despertando interesse científico pela possibilidade do uso de dióxido de carbono como reagente, beneficiando o meio ambiente pelo consumo e não liberação de agentes causadores do efeito estufa [BRADFORD, 1998].

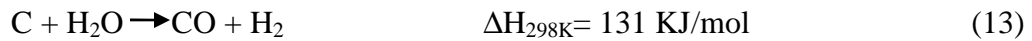


Além do importante papel ambiental, a reforma a seco do gás natural produz uma razão hidrogênio/monóxido de carbono igual a 1, o que a torna apropriada para a produção de metanol, ácido acético e formaldeído [BRADFORD, 1998].

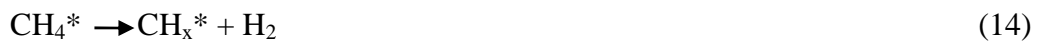
Os metais nobres como platina, rutênio, ródio, paládio e irídio e metais não nobres, a exemplo do cobre, ferro, cobalto e níquel, suportados em diferentes sólidos, são usados como catalisadores na reforma a seco [REZAEI, 2006; RUCKENSTEIN & HU, 1995; BRADFORD, 1996]. Embora os metais nobres, em especial a platina e o ródio, tenham ganhado destaque por serem mais resistentes ao depósito de coque [BRADFORD, 1998; NAGAOKA, 2000], o níquel mostra-se mais promissor em vista da relação custo/benefício. Dessa forma, a maioria dos estudos tem investigado o catalisador de níquel, suportado em óxidos com propriedades que desfavoreçam a desativação por depósito de coque, destacando-se o aluminato de magnésio e os óxidos de cério e zircônio [TANG, 1995; HORIUCHI, 1996; WANG, 1998; DAMYANOVA, 2009].

Podem ocorrer outras reações durante o processo de reforma a seco (Equações 10 a 13). Entre elas, estão a indesejável reação de Boudouard (Equação 10) e a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. A maior tendência de formação de coque na reforma a seco, quando comparada com os outros processos de reforma, é esperada uma vez que a concentração de carbono neste sistema é bem mais alta do que nos demais [ARMOR, 1999].





Um dos mecanismos propostos para a produção de gás de síntese, a partir do metano e monóxido de carbono, sugere que ocorre a adsorção dissociativa do metano, formando espécies CH_x e hidrogênio e, também, a adsorção dissociativa do dióxido de carbono formando monóxido de carbono e oxigênio adsorvido. As espécies CH_x e o oxigênio adsorvidos reagem formando o gás de síntese, conforme pode ser observado nas Equações 14 a 16 [KEULEN, 1997].



2.2.3 Reforma Autotérmica do Metano

A reforma autotérmica é uma combinação da reação de oxidação parcial com uma reação endotérmica, a exemplo da reforma a vapor ou reforma a seco.

O processo foi desenvolvido para minimizar os custos de energia, tendo em vista que parte do calor consumido na reforma a vapor pode ser cedido pelo próprio sistema, ou seja, pela reação de oxidação parcial. Isso está expresso na própria denominação do processo autotérmico. Este processo combinado faz com que as desvantagens de ambos os sistemas sejam minimizadas. Além de resolver, em parte, o elevado gasto de energia da reforma a vapor ou da reforma a seco, o processo permite o maior controle da exotermicidade da reação de oxidação parcial, prevenindo a oxidação total e a formação de pontes quentes que destroem o catalisador. A variação de entalpia mais baixa que os dois sistemas endotérmicos de reforma (Equação 17) reflete este fato [RUCKENSTEIN, 1995].



O processo autotérmico de reforma apresenta como uma importante vantagem um relativo controle na razão hidrogênio/monóxido de carbono, que pode ser feito pela variação da taxa de alimentação vapor d'água/metano e/ou oxigênio/metano. Entretanto, esse processo também possui as mesmas dificuldades dos processos isolados, embora de

forma amenizada. Uma das desvantagens da reforma autotérmica, em relação à reação de reforma a vapor, é a mesma apresentada pela oxidação parcial, ou seja, o alto custo da obtenção de oxigênio puro [SOUZA, 2005; FIERRO, 1996; ARMOR, 1999].

Os catalisadores empregados nesse processo são praticamente os mesmos usados nas reações individuais, a exemplo de platina e níquel suportados em alumina modificada e o uso de metais alcalinos e alcalinos terrosos como dopantes, além dos óxidos de cério e zircônio, que estão entre os sólidos mais investigados [TAKEGUCHI, 2003; SOUZA, 2005; CHOUDHARY, 1998].

2.4 Reforma a Vapor de Metano

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos foi desenvolvido entre 1924 a 1926 e foi implementado como processo industrial em 1930. Nesta época, em meio aos conflitos mundiais, era grande a importância da produção de alimentos e, por isso, surgiu um forte interesse pelo hidrogênio para a produção de amônia, matéria prima na fabricação de fertilizantes. Além disso, em 1930, o gás natural e outras fontes de hidrocarbonetos, como a nafta, tornaram-se disponíveis em larga escala. Desde então, o processo de reforma a vapor vem se desenvolvendo e se mantendo como a tecnologia predominante na produção de gás de síntese e de hidrogênio, a partir do gás natural [PEÑA, 1999; TOPSOE, 2009; ARMOR, 1999; NIELSEN, 2002; ROSTRUP-NIELSEN, 1984; CHORKENDORFF, 2003].

O fato da razão hidrogênio/monóxido de carbono, produzida pela reação de reforma a vapor de metano ser igual a 3, torna o processo mais adequado à produção de hidrogênio, em vez da produção de gás de síntese. Além disso, o processo é acompanhado pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 18), que favorece o aumento desta razão, maximizando assim a produção de hidrogênio [TOPSOE, 2009; PEREIRA, 2008].

A principal desvantagem apresentada por essa reação é a sua endotermicidade, que exige grande quantidade de energia, o que torna o processo oneroso. Devido à endotermicidade, a reação é termodinamicamente favorecida em altas temperaturas como está representado na Equação 1 [TOPSOE, 2009; ARMOR, 1999; NIELSEN, 2002].



Além da reação principal, a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 18), também ocorre nas condições do processo. Essa reação é exotérmica, favorecida por baixas temperaturas e ocorre simultaneamente com a reação principal [NIELSEN, 2009; SEHESTED, 2006].



No âmbito industrial, a reação ocorre em altas temperaturas, entre 600 e 1000°C, e elevada pressão, podendo chegar a até 30 atm. Embora a relação estequiométrica indique uma razão de 1:1 entre vapor d'água e metano, a razão utilizada é mais elevada, (3 a 4), a fim de diminuir a formação de coque [NIELSEN, 2009].

Na Figura 2, pode-se observar um esquema geral da planta de reforma a vapor em uma unidade industrial, para a produção de hidrogênio.

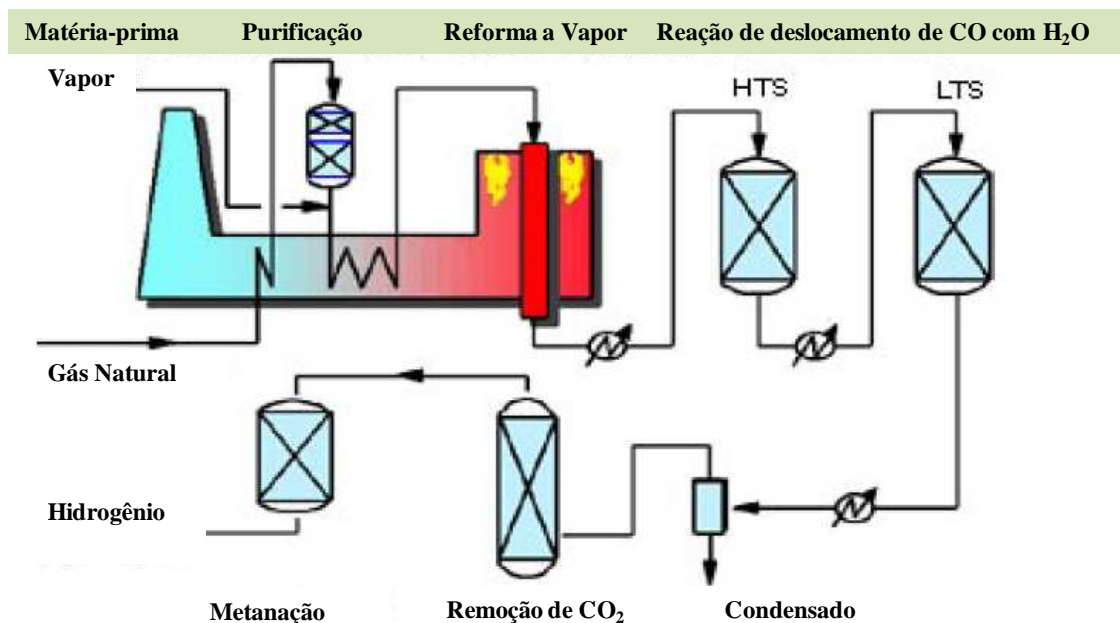


Figura 2. Esquema geral exemplificado do processo industrial de reforma a vapor [NYSERDA, 2009]. (HTS = *high temperature shift*, LTS = *low temperature shift*).

O processo é iniciado pela purificação do gás natural, através da remoção de compostos de enxofre. Estes compostos podem envenenar o catalisador e são removidos da corrente gasosa por adsorção, normalmente através do óxido de zinco [BARTHOLOMEW, 2001].

A reação de reforma propriamente dita é conduzida sobre pastilhas (*pellets*) do catalisador de níquel, empacotado em tubos dispostos paralelamente ao longo de uma fornalha. O diâmetro externo do tubo varia tipicamente de 10 a 15 cm e o comprimento de 10 a 13 m. Conforme a aplicação, os reagentes podem ser alimentados ao leito catalítico a 450 °C e saírem do reator a até 950 °C. Atualmente, os reformadores tubulares são construídos com uma capacidade para produzir até 300.000 Nm³/h de hidrogênio ou gás de síntese. Tendo em vista o alto custo dos reformadores, muitos estudos têm sido desenvolvidos a fim de diminuir o tamanho dos tubos e aperfeiçoar a transferência de calor [TOPSOE, 2009].

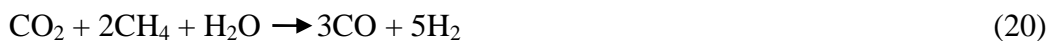
A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 18) é empregada após a reação de reforma com o objetivo de aumentar a produção de hidrogênio e remover o monóxido de carbono da corrente gasosa. De modo a aumentar a produção de hidrogênio, e otimizar a sua purificação, a reação é conduzida em duas etapas. Embora a reação seja exotérmica, a primeira etapa é conduzida em temperaturas elevadas, de modo a ocorrer em condições cinéticas favoráveis, na faixa de 320 a 450°C (*high temperature shift, HTS*), enquanto o segundo estágio (*low temperature shift, LTS*) ocorre em condições termodinâmicas mais favoráveis (200 a 250 °C). Os catalisadores comumente usados são constituídos por óxido de ferro promovido com cromo na etapa de HTS e óxido de cobre suportado em alumina na etapa de LTS [FUENTES, 2006; NIELSEN, 2009].

Embora as altas pressões desfavoreçam o equilíbrio da reação (quanto mais alta a pressão mais alta deve ser a temperatura necessária para se estabelecer o equilíbrio desejado), sua utilização traz alguns benefícios para o processo como o aumento da transferência de calor no interior do tubo do reformador, a redução das dimensões dos equipamentos e o aumento na conversão de monóxido de carbono [SEHESTED, 2006].

Na Figura 2, pode-se observar que, após as etapas de HTS e LTS, o efluente passa por outros processos de purificação a fim de remover os resíduos de água, metano e, no caso da obtenção de hidrogênio, o monóxido de carbono.

As Equações 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19 e 20 mostram as reações envolvidas no processo de obtenção de hidrogênio e/ou gás de síntese a partir da reforma a vapor de metano.





Pode-se observar que várias reações competitivas podem ocorrer simultaneamente à reação principal. A Equação 19 representa a reação geral de reforma de hidrocarbonetos leves com vapor d'água, que é de natureza endotérmica e termodinamicamente favorecida em baixas pressões. Nesta reação, o número de mols dos produtos é maior do que o dos reagentes. A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 18) ocorre concomitante à reação principal e favorece o processo em diversos aspectos: fornecendo energia, por ser uma reação exotérmica, aumentando a concentração de hidrogênio e, principalmente, reduzindo a concentração de monóxido de carbono [SEHESTED, 2006].

Entre essas reações, são especialmente prejudiciais ao processo aquelas que envolvem a formação de coque (Equações 10 e 11), pois conduzem à desativação do catalisador. Vários são os procedimentos empregados para minimizá-lo. O principal tem sido aumentar a concentração de vapor d'água, e, assim, eliminar o coque (Equação 13). A reação de Boudouard (Equação 10) tem recebido especial atenção por ser apontada, juntamente com a decomposição do metano, como uma das principais reações responsáveis pela deposição de coque em catalisadores de níquel [ARMOR, 1999; PALMERI, 2008]. Além disso, a elevada temperatura de reação também favorece a reforma a seco durante o processo de reforma a vapor (Equação 9). Nessas reações o dióxido de carbono substitui a água na formação do gás de síntese, desfavorecendo a formação de hidrogênio, pois reduz a razão hidrogênio/monóxido de carbono [CHORKENDORFF, 2003; SEHESTED, 2006]. Embora seja usado excesso de vapor d'água, a fim de minimizar a formação de carbono, esse procedimento aumenta o custo

de produção, devido ao alto gasto de energia necessária para a vaporização da água. Além disso, o vapor d'água pode favorecer a sinterização do catalisador, sendo necessários outros procedimentos, como a produção de sólidos mais resistentes ao depósito de coque [TRIMM, 1989; FEIO, 2007].

2.4.1 Cinética e Termodinâmica da Reforma a Vapor

O equilíbrio químico determina a máxima conversão que será obtida no processo de reforma a vapor e, por isso, o estudo do efeito das condições operacionais, tais como temperatura, pressão e composição, é de fundamental importância [CHORKENDORFF, 2003].

Uma significativa variedade de modelos cinéticos está descrita na literatura. Um modelo considerado geral e realístico foi desenvolvido a partir de experimentos da reação de reforma a vapor em um reator integral, com um catalisador comercial do tipo níquel suportado em espinélio (Ni/MgAl₂O₄) da *Haldor Topsoe*. As expressões de taxa de reação foram baseadas nas três principais reações do processo, como descrito pelas Equações 21 a 24 [FROMENT, 1989; WEI, 2004].

A expressão da lei cinética, reação principal de reforma a vapor (Equação 1), é dada pela Equação 21.

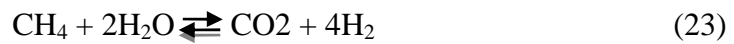


$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p\text{H}_2^{2,5}} (p\text{CH}_4 p\text{H}_2\text{O} - p^3\text{H}_2 p\text{CO})}{(\text{DEN})^2} \quad (21)$$

Quanto à reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2), a lei cinética é descrita pela Equação 22. Considerando a reação direta (Equação 23), a lei cinética é representada pela Equação 24.



$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2})}{(DEN)^2} \quad (22)$$



$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2})}{(DEN)^2} \quad (24)$$

em que

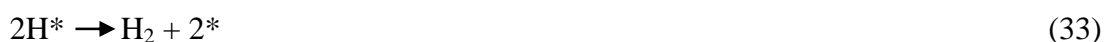
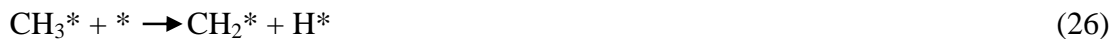
- r_1 , r_2 e r_3 representam a velocidade de reação respectiva [$\text{Kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{Kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$];
- p_i representa a pressão parcial das espécies;
- k_1 e k_3 – constantes cinéticas de reação 1 e 3 [$\text{Kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{bar}_{0,5} \cdot \text{Kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$];
- k_2 – constante cinética de reação 2 [$\text{Kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{Kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$];
- $DEN = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$;
- K representa a constante de adsorção das respectivas espécies.

Os estudos da velocidade de reação de metano com dióxido de carbono e água, para formar gás de síntese, indicaram que a velocidade de reação é proporcional à pressão de metano na faixa de 5-450 KPa e, na faixa de temperatura de 600-700 °C, independente das pressões de dióxido de carbono e água utilizando catalisadores de ródio [WEI, 2004]. Isso significa que a velocidade de reação é determinada pela abstração dos primeiros átomos de hidrogênio do metano adsorvido. Os resultados também indicaram constantes de reação de primeira ordem em relação a todas as moléculas reagentes [WEI, 2004; SEHESTED, 2006].

2.4.1.1 Mecanismos da Reação de Reforma a Vapor

O conhecimento do mecanismo de reação é de grande importância para o desenvolvimento de processos envolvendo a catálise. Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reação para alcançar o equilíbrio químico, através de mudanças no mecanismo que resultem na diminuição da energia de ativação da reação.

As pesquisas conduzidas com o objetivo de elucidar o mecanismo da reação de reforma a vapor mostraram que a velocidade de reação aumenta com a pressão parcial do metano, enquanto o aumento das pressões parciais de outros reagentes, tais como água e oxigênio pouco afetaram este parâmetro. A partir desses resultados, diversos autores [WEI, 2004a; WEI, 2004b; QIN, 1996] propuseram que o desproporcionamento do metano na superfície do catalisador, seria a etapa determinante tanto da reação de reforma a vapor, quanto das reações de reforma a seco e oxidação parcial. O mecanismo proposto para a reação de reforma a vapor pode ser visto nas Equações 25 a 33.

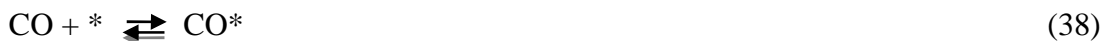


Este mecanismo propõe a decomposição gradual do metano, até à formação de carbono adsorvido, por meio de etapas sequenciais de abstração de hidrogênio. As reações apresentadas pelas Equações 25 a 28 representam a ativação do metano. A decomposição da água é representada pela Equação 29. As Equações 31 a 33 representam a recombinação das espécies adsorvidas formando as espécies intermediárias dos produtos monóxido de carbono e hidrogênio. Pode-se observar que

as mesmas etapas de mecanismo responsáveis pelos produtos desejáveis também poderão conduzir à formação de coque (Equação 28).

As primeiras etapas do mecanismo são determinantes da velocidade de reação, o que é esperado, considerando a forte ligação C-H decorrente das interações (alto grau de sobreposição) dos orbitais híbridos sp^3 do carbono com o orbital s do hidrogênio. Em estudos sobre os valores de energia de interação das etapas do mecanismo da reação de oxidação parcial do metano, sobre um catalisador de platina, foi confirmado que a decomposição do metano é a etapa que apresenta energia de ativação mais elevada [AGHALAYAM, 2003; WEI & IGLESIAS, 2004]. A maioria dos trabalhos, que investigaram a velocidade de reação desse sistema, concorda que a etapa de decomposição do metano é a mais lenta e, conseqüentemente, determinante da velocidade [JAKOBSEN, 2010].

No caso da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, o mecanismo proposto (Equações 34 a 39) tem, como principal etapa, a dissociação homolítica da molécula de água na superfície do sólido, gerando posteriormente oxigênio atômico e hidrogênio. Dessa forma, o oxigênio atômico gerado é responsável pela oxidação do monóxido de carbono [PHATAK, 2007; OVESEN, 1996].



2.4.2 Catalisadores da Reforma a Vapor de Metano

O catalisador comercial da reforma a vapor é constituído por níquel suportado em alumina (Ni/Al_2O_3). A alumina é o suporte mais utilizado, uma vez que, este

material refratário apresenta importantes propriedades catalíticas, como alta área superficial específica e estabilidade. Uma variedade de aditivos, especialmente íons alcalinos como magnésio, potássio e cálcio são adicionados ao suporte a fim de otimizar o funcionamento do catalisador, em especial, a estabilidade e a resistência ao depósito de coque [ARMOR, 1999; ERTL, 2008].

Muitos estudos [PARIZOTTO, 2007; PARMALIANA, 1993] têm sido conduzidos a fim de aperfeiçoar as propriedades dos catalisadores empregados em reforma a vapor, tais como aumento da sua atividade e da resistência térmica e ao depósito de coque. Isto pode envolver mudanças no suporte e a adição de promotores, entre outras [BENGAARD, 2002; KING, 2008].

O uso de outros suportes, além da alumina pura e o efeito da temperatura de calcinação e de redução, em uma faixa de 400 a 800 °C, foram investigados com um catalisador do tipo Ni/MgO. Quando calcinado em temperaturas inferiores a 600 °C, esse material apresentou um aumento no tamanho de partículas e na formação de coque, após a reação de reforma a vapor. Isso foi atribuído à reação de Boudouard ter sido favorecida pela formação de defeitos na superfície dos cristais calcinados em temperaturas moderadas. Por outro lado, em temperaturas superiores a 600 °C, houve uma diminuição da quantidade de centros ativos na superfície do suporte devido à migração do níquel para a rede do óxido de magnésio e formação de uma solução sólida, o que diminuiu os valores de conversão [PARMALIANA, 1993]. Outro estudo [SIDJABAT & TRIMM, 2000], envolvendo diferentes métodos de preparação de catalisadores, comparou as vantagens do catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio com aquele suportado em alumina. Também foi investigado o efeito do solvente usado na preparação do óxido de magnésio (se água ou etanol) sobre as características do sólido. Observou-se uma menor quantidade de coque depositada no catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio, em relação ao suportado em alumina e que o solvente usado na preparação não exerceu um efeito significativo nas propriedades finais do catalisador.

Os catalisadores do tipo Ni/MgAl₂O₄ foram investigados quanto ao efeito do teor de níquel sobre o crescimento de cristais. Os experimentos foram realizados em condições próximas à industrial, de forma a manter uma relação vapor d'água/metano igual a 10 em 500 °C e 29,6 atm. Verificou-se que a sinterização ocorria nas primeiras

200 h de reação e que, após esse período, o tamanho da partícula de níquel permanecia constante independentemente do teor de metal presente no sólido. Além disso, os catalisadores com teores mais baixos de níquel apresentaram menor grau de sinterização. Os resultados também indicaram que a sinterização ocorria através da migração de cristais e coalescência. Concluiu-se que a estabilidade do tamanho das partículas de níquel, após 200 h de reação, estava relacionado à sua menor mobilidade, em função da natureza do suportes de espinélio [SEHESTED, 2001]. Por outro lado, outros estudos [SEHESTED, 2004] conduzidos com a finalidade de avaliar o efeito da atmosfera e da temperatura sobre a velocidade de sinterização do catalisador de níquel suportado em espinélio ($\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$), apontaram que a principal causa da sinterização era interação do níquel com grupos hidroxila produzidos pelo vapor d'água, adsorvido no sólido durante a reação. O autor chegou a essa conclusão observando que o aumento da pressão parcial de vapor d'água aumentava a velocidade de sinterização.

Além do níquel suportado em espinélio, óxidos mistos não estequiométricos desse material têm sido empregados como catalisadores. O desempenho de um catalisador do tipo $\text{Ni}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ dopado com paládio foi avaliado na reação de reforma a vapor oxidativa de metano, em variadas condições de temperatura e pressão. Sob uma pressão de vapor d'água elevada, o catalisador contendo paládio apresentou alta atividade e o inverso ocorreu na ausência do paládio, devido à oxidação do níquel nestas condições. Além disso, os resultados mostraram que o metal nobre inibiu a deposição de carbono [NURUNNABI, 2007].

Foi investigado, também, o efeito do óxido de magnésio como dopante de um catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio, especialmente no que se refere à deposição de coque. Os resultados indicaram que, embora a presença do dopante dificulte a redução do níquel, ela eleva os valores de atividade do sólido e modifica a seletividade a monóxido de carbono. O catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio puro foi o que apresentou menor depósito de coque [MOURA, 2008]. Em outro estudo, investigando-se o efeito do alumínio nas propriedades do catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio, observou-se que o catalisador suportado em óxido de alumínio e lantânio como suporte apresentava valores de conversão de metano e seletividade a hidrogênio mais altos do que aquele de níquel suportado apenas óxido de lantânio. Os resultados foram atribuídos a uma maior interação entre o níquel e o

suporte o que, conseqüentemente, teria favorecido o estado metálico do níquel [LIMA, 2008].

O efeito da adição de pequenas quantidades de platina, sobre o desempenho do catalisador de níquel suportado em alumina, também foi investigado na reforma a vapor de metano. Os sólidos preparados pelo método de impregnação sucessiva apresentaram melhor desempenho de atividade catalítica do que aqueles por co-impregnação. Foi observado que a platina permanecia preferencialmente na superfície e formava interações do tipo Pt-Ni. Além disso, o metal também suprimiu a reoxidação do níquel durante a reação [LI, 2007]. Outro estudo, investigando o efeito da platina no desempenho de sólidos do tipo NiO-MgO empregados nessa reação, indicou que a presença de platina elevava os valores de conversão, em relação ao catalisador de níquel como única fase ativa. O aumento da atividade em função do tipo de sólido ocorreu na seguinte ordem: Pt/NiO-MgO > Pt/MgO > NiO-MgO. A formação de ligas do tipo Pt-Ni foi indicada como responsável pela mais alta dispersão do níquel e, conseqüentemente, atividade mais alta [NURUNNABI, 2005].

A adição de promotores, como magnésio e cálcio, no catalisador de níquel suportado em alumina, levaram à produção de um coque mais hidrogenado, de mais fácil remoção como observado por Lisboa (2005). A atividade catalítica foi mais elevada, embora não se tenha observado mudanças no mecanismo da reação. Observou-se uma dispersão mais elevada das partículas de níquel na superfície do suporte contendo magnésio. Outro estudo, em que se avaliou o efeito da adição de ferro e cobre em catalisadores do tipo Ni/Mg-Al e Ni/MgO empregados na reforma a vapor, mostrou que a redução do níquel era facilitada pela presença de ferro. Além disso, a presença dos dopantes aumentou a estabilidade dos catalisadores e diminuiu a deposição de coque [DJAIDJA, 2006].

O efeito da presença da prata, em catalisadores de níquel suportado em alumina, foi investigado quanto à resistência ao depósito de coque [PARIZOTTO, 2007]. Observou-se que, embora os catalisadores com prata apresentassem atividade na reforma a vapor inferior àqueles não promovidos, esse dopante causou significativas modificações na superfície do sólido, promovendo cristais de níquel com estruturas que dificultam a deposição de carbono do tipo grafítico.

Em outro estudo [GRAF, 2009], em que foram utilizados metais nobres como componente ativo principal, investigou-se o efeito do potássio no catalisador de platina suportada em óxido de ítrio dopado com zircônio, empregado na reforma a vapor de metano e etano. Foram obtidos baixos valores de conversão, atribuídos ao bloqueio dos sítios ativos pelas espécies carbonáceas, formadas a partir do etano adsorvido. Além disso, notou-se que o potássio age como promotor eletrônico da ativação do hidrocarboneto na superfície da platina, uma vez que a variação da pressão parcial de vapor d'água modificou os valores de conversão apenas sobre o catalisador sem potássio.

Quando o efeito promotor de rutênio (0,5 e 1 % m/m) foi avaliado em catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃ e Ni/MgAl₂O₄, os catalisadores promovidos apresentaram uma moderada atividade, mesmo sem a etapa de redução enquanto aqueles não promovidos só apresentaram atividade após a etapa de redução. Além disso, foi observado que a adição do rutênio, por impregnação, resultou em um catalisador com mais alta atividade, quando comparado com aquele obtido pelo método de co-impregnação. O metal nobre também suprimiu a deposição de coque. Comparando os dois suportes, o espinélio conduziu a uma dispersão mais elevada do metal e promoveu a redução dos metais em uma temperatura mais baixa [JEONG, 2006].

A capacidade do dopante de promover o aumento da dispersão metálica foi observada também em outros suportes. A dopagem de um catalisador de níquel suportado em peneira molecular (SBA-15) com óxido de magnésio em um catalisador de reforma a vapor combinada com a reforma a seco, indicou a eficiência do dopante em aumentar a dispersão do metal ativo e a resistência do catalisador ao depósito de coque. A maior resistência ao coque foi atribuída, entre outros fatores, à maior capacidade de adsorção de dióxido de carbono pelo catalisador promovido com óxido de magnésio no sólido [HUANG, 2006]. Por outro lado, quando os catalisadores de níquel suportado em peneiras moleculares do tipo SBA-15 foram dopados com o óxido misto Ce_xZr_{1-x}O₂ em diferentes teores, observou-se que, tanto o sólido Ni/SBA-15 quanto a Amostra Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂/SBA-15 eram altamente ativos na reação de reforma a vapor de metano. O catalisador com 10 % m/m de Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ em Ni/SBA apresentou estabilidade a 800 °C, mesmo após 740 h de reação. Além disso, não foi detectada formação significativa de depósito de coque. Os resultados positivos foram

atribuídos à estrutura da SBA-15 e ao aumento da dispersão do níquel causado pelo óxido misto $Ce_xZr_{1-x}O_2$ [WAN, 2007].

Variados sólidos com estrutura do tipo perovskita também foram empregados na reforma a vapor. Em um trabalho envolvendo sólidos do tipo $LaNi_xFe_{1-x}O_3$, observou-se que, em valores baixos de x , a estrutura trimetálica não se mantinha formando cristais de níquel livres e que os valores elevados resultaram em um material que se oxidava mais facilmente com o aumento da razão vapor d'água/metano, o que diminuía a atividade e favorecia a formação de dióxido de carbono [PROVENDIER, 2001]. Por outro lado, perovskitas do tipo $La_{1-x}Ce_xFe_{0,7}Ni_{0,3}O_3$ mostraram-se especialmente sensíveis à variação do teor de cério no sólido. O valor mais alto de atividade foi encontrado no catalisador com o teor de $x=0,2$ [CHOI, 2009].

Além das perovskitas, os óxidos do tipo $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x}$ foram empregados como catalisadores de reforma a vapor em uma célula a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell*, SOFC). Foi observado que a taxa de reação e a energia de ativação, em 900 °C, foram pouco alteradas pela variação da razão vapor d'água/metano. O catalisador empregado mostrou-se resistente à deposição de carbono nas condições empregadas, mas apresentou atividade inferior ao catalisador de níquel [RAMIREZ-CABRERA, 2004]. Os sólidos do tipo $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ calcinados em 1400 °C por 4h, também foram empregados como catalisadores de reforma a vapor em células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC). Esses materiais mostraram-se ativos em 750°C, sendo que o catalisador com 40 % de estrôncio e 5 % de níquel foi o que conduziu ao mais alto valor de conversão [SAUVET, 2004].

O efeito dopante do cério e cobre foram estudados empregando catalisadores de níquel suportado nos óxido de samário, gadolínio e alumina na reação de reforma a vapor de metano em variadas temperaturas (400 a 600 °C). Os catalisadores suportados em gadolínio e samário mostraram valores mais altos de conversão, em relação ao catalisador suportado em alumina. Os valores de conversão de metano sobre todos os sólidos aumentaram com a temperatura, enquanto que a seletividade a dióxido de carbono, atribuída à reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, diminuiu. Foi observado também, o favorecimento da reação de deslocamento sobre os catalisadores contendo cobre [HUANG, 2006]. Quando dopado com molibdênio, o catalisador de níquel suportado em alumina, calcinado em 800 °C,

formou aluminato de níquel e óxido de molibdênio na superfície. Os resultados de conversão de metano variaram com o teor de molibdênio. Houve um aumento aparente de atividade dos catalisadores dopados, que foi atribuído à transferência de elétrons do molibdênio para o níquel [MALUF, 2009].

Os catalisadores de metais nobres também têm sido extensivamente estudados na reforma a vapor, em especial aqueles que empregam metais como a platina e o paládio [LIMA, 2008; FEIO, 2007]. Em um trabalho com um catalisador de cobalto suportado em alumina [PROFETI, 2008], o estudo do efeito da adição de 0,3 % de metais nobres (platina, paládio, rutênio e irídio) mostrou que a adição desses estabiliza o estado metálico do cobalto durante a reação, prevenindo a desativação do catalisador. Isso foi atribuído ao efeito *spillover* promovido pelos metais. Entre os catalisadores avaliados, aquele dopado com platina apresentou os valores mais elevados de atividade de reação e seletividade a hidrogênio.

Os catalisadores baseados em platina, ródio e paládio, suportados em óxidos de ítrio e zircônio também foram avaliados na reforma a vapor de metano, de etano e de eteno [GRAF, 2007]. Notou-se que, o catalisador de ródio foi mais ativo na reforma de etano, enquanto o de platina, na reforma do metano. Por outro lado, o catalisador de paládio apresentou desativação por depósito de coque. Concluiu-se que a platina apresentou o melhor desempenho na produção de gás de síntese enquanto o ródio foi o mais eficiente em promover a hidrogenólise do etano. Também foi investigado o desempenho de um catalisador de paládio suportado γ -alumina e promovido com óxido de cério. O catalisador promovido mostrou resultados de atividade superiores ao catalisador não promovido. Os resultados de caracterização indicaram que a presença de cério no suporte promoveu espécies de paládio em variados estados de oxidação (Pd^0 , Pd^+ e Pd^{2+}) e com uma dispersão mais alta [CRACIUN, 2002]. Em um outro estudo [FEIO, 2007], investigando-se o efeito do teor cério em um catalisador de paládio suportado em $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, observou-se uma alta dispersão do paládio no suporte com mais alto teor de cério, porém com uma distribuição heterogênea das espécies de paládio. Houve um aumento da atividade do catalisador em função do cério, que foi atribuído à migração de oxigênio na superfície do sólido, dificultando o bloqueio dos sítios por depósito de coque.

No estudo do desempenho catalítico de platina no sólido do tipo Pt/xLa₂O₃-Al₂O₃ avaliou-se o efeito da presença do óxido de lantânio. O aumento no teor desse óxido resultou na diminuição do número de sítios de platina disponíveis, como consequência do encobrimento do metal pelo óxido. Ao contrário do que se esperava, houve um aumento da atividade do sólido com o teor de lantânio, o que foi relacionado a uma maior promoção da adsorção de metano pela presença de espécies do tipo LaPt_xPt⁰ e, ao mesmo tempo, a uma menor deposição de coque [ARAUJO, 2008]. Ainda na tentativa de aperfeiçoar o catalisador de níquel em alumina, investigou-se a adição de diferentes elementos lantanídeos (lantânio, cério e itérbio) neste sólido, empregando-o na reforma a vapor de propano. A adição dos lantanídeos, em especial do cério, produziu um sólido mais resistente ao depósito de coque, menos suscetível à sinterização e mais ativo. Os autores atribuíram essas mudanças a uma concentração mais alta de oxigênio ativo na superfície do sólido, que resultou na gaseificação do carbono, além da re-oxidação do níquel e do seu efeito em dificultar sua sinterização [NATESAKHAWAT, 2005].

Na investigação de um catalisador de Ru/MgO.Al₂O₃, observou-se que a presença de magnésio, no suporte, aumentou a interação do metal nobre com o suporte. Além disso, o óxido de magnésio aumentou o número de sítios básicos do catalisador diminuindo, assim, o depósito de coque. Embora a presença do metal alcalino tenha exercido um efeito eletrônico no metal nobre, o rutênio não apresentou aumento significativo de atividade [CARVALHO, 2009].

O óxido de zircônio também foi empregado como suporte do catalisador de rutênio na reforma a vapor e reforma a seco. O catalisador foi avaliado em variadas condições de temperatura e pressão, a fim de se investigar a velocidade de reação. Na comparação das duas reações, os valores de conversão sobre este catalisador na reforma a vapor foram significativamente superiores àqueles da reforma a seco. Também foi observada uma forte tendência de oxidação do rutênio nas camadas superficiais do catalisador, que pode ser atribuída à formação de pequenos tamanhos de partículas de rutênio pelo suporte [JAKOBSEN, 2010].

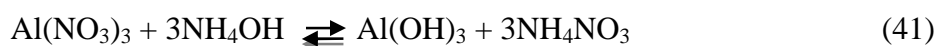
A Tabela 1 apresenta alguns catalisadores empregados na reação de reforma a vapor bem como suas principais características e condições de reação utilizadas em nível de bancada. Os trabalhos estão organizados em ordem cronológica de publicação.

Tabela 1. Alguns exemplos de catalisadores empregados na reforma a vapor.

Catalisador	Temperatura de Reação (° C)	H ₂ O/C	Referência
Ni/MgO	625	2,54	PARMALIANA, 1993
Ni/MgO, Ni/Al ₂ O ₃	500	2,6	TRIMM, 2000
Ni/MgAl ₂ O ₄	500	5	SEHESTED, 2001
LaNi _x Fe _{1-x} O ₃	600-800	1-3	PROVENDIER, 2001
Pd/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	823	3	CRACIUN, 2002
Pt-Ni/δ-Al ₂ O ₃	851-951	3-5	AVCI, 2004
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-x}	900	0,6-5,5	CABRERA, 2004
La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} Ni _y O _{3-δ}	750	0,7	SAUVET, 2004
Ni/MgAl ₂ O ₄	700	-	SEHESTED, 2004
Rh/MgO-Al ₂ O ₃	830	2	WANG, 2004
Ni/α-Al ₂ O ₃ -Mg	<800	3,4	LISBOA, 2005
Ni/α-Al ₂ O ₃ (La, Ce, Yb)	550	1-3	NATESAKHAWA, 2005
Pt/NiO-MgO	900	1.3	NURUNNABI, 2005
Ni-Cu/Sm ₂ O ₃ /Gd ₂ O ₃ /Ce	400-600	1	HUANG, 2006
Ni/MgAl ₂ O ₄	650-700	1,2	JEONG, 2006
(Fe, Cu)Ni/Mg-Al	600-800	3	DJAIDJA, 2006
Pd/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	800	3	FEIO, 2007
Pt, Rh, Pd/ Y ₂ O ₃ - ZrO ₂	600-800	1,5	GRAF, 2007
Pt-Ni/ Al ₂ O ₃	900	1,3	LI, 2007
Ni _{0.2} Mg _{0.8} Al ₂ O ₄	900	2	NURUNNABI, 2007
Ni/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ /SBA-15	800	2	WAN, 2007
Pd-Ni/Al ₂ O ₄	600	0,5	PARIZOTTO, 2007
Pt/xLa ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	400-800	3	ARAUJO, 2008
Ni/MgO/SBA-15	850	0,7	HUANG, 2008
(Pt, Pd, Ru e Ir) Co/Al ₂ O ₃	750	4	PROFETI, 2008
Ni/(MgO)/La ₂ O ₃	600	4	MOURA, 2008
La _{1-x} Ce _x Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	700	3	CHOI, 2009
(K)Pt/Y ₂ O ₃ - ZrO ₂	700	1,5	GRAF, 2009
(Mo)Ni/Al ₂ O ₃	700	4,1-2,1	MALUF, 2009
Ru/MgO.Al ₂ O ₃	650	2	CARVALHO, 2009
Ru/ZrO ₂	425-575	4	JAKOBSEN, 2010

2.4.2.1 Características e Propriedades da Alumina como Suporte

A alumina, suporte dos catalisadores comercialmente utilizados nas reações de reforma de metano, bem como em diversos outros processos industriais, tem como principal fonte o minério bauxita. As principais reservas deste minério encontram-se na Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica. A bauxita é um material heterogêneo constituído por diversos minerais contendo alumínio hidratado (gibbsite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; boemite, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ e diaspório, $\alpha\text{-AlO(OH)}$), além de óxidos de ferro (goetite, hematita) e compostos de silício (argila caulínica). A alumina é obtida a partir dos minerais mediante o processo de Bayer, no qual se utiliza uma solução de hidróxido de sódio em temperatura elevada, a fim de dissolver as espécies constituintes do material, seguido de filtração das impurezas e precipitação, por resfriamento das espécies de hidróxido de alumínio [CONSTANTINO, 2002]. A obtenção, em laboratório, dá-se comumente através da hidrólise de sais inorgânicos (principalmente nitrato) ou alcoóxidos, seguida de tratamento térmico (Equações 41 a 43, respectivamente).



A alumina, na fase alfa, é muito empregada como suporte de catalisadores de reforma de metano. Como esta fase é a que contém menor quantidade de centros ácidos, promotores da formação de coque, a alumina pode atuar exclusivamente como suporte dos centros metálicos. Esta é também a fase mais estável e a que se apresenta mais alto grau de cristalinidade, podendo ser obtida por aquecimento das outras fases, especialmente a gama. Sua desvantagem em relação à fase gama está na baixa área superficial específica. A Figura 3 mostra as diferentes fases da alumina e as condições termodinâmicas da obtenção de cada fase. Deve-se dar atenção especial às fases obtidas a partir de 500 °C, pois geralmente apresentam maior potencial de aplicação em catálise [HAGEN, 2006].

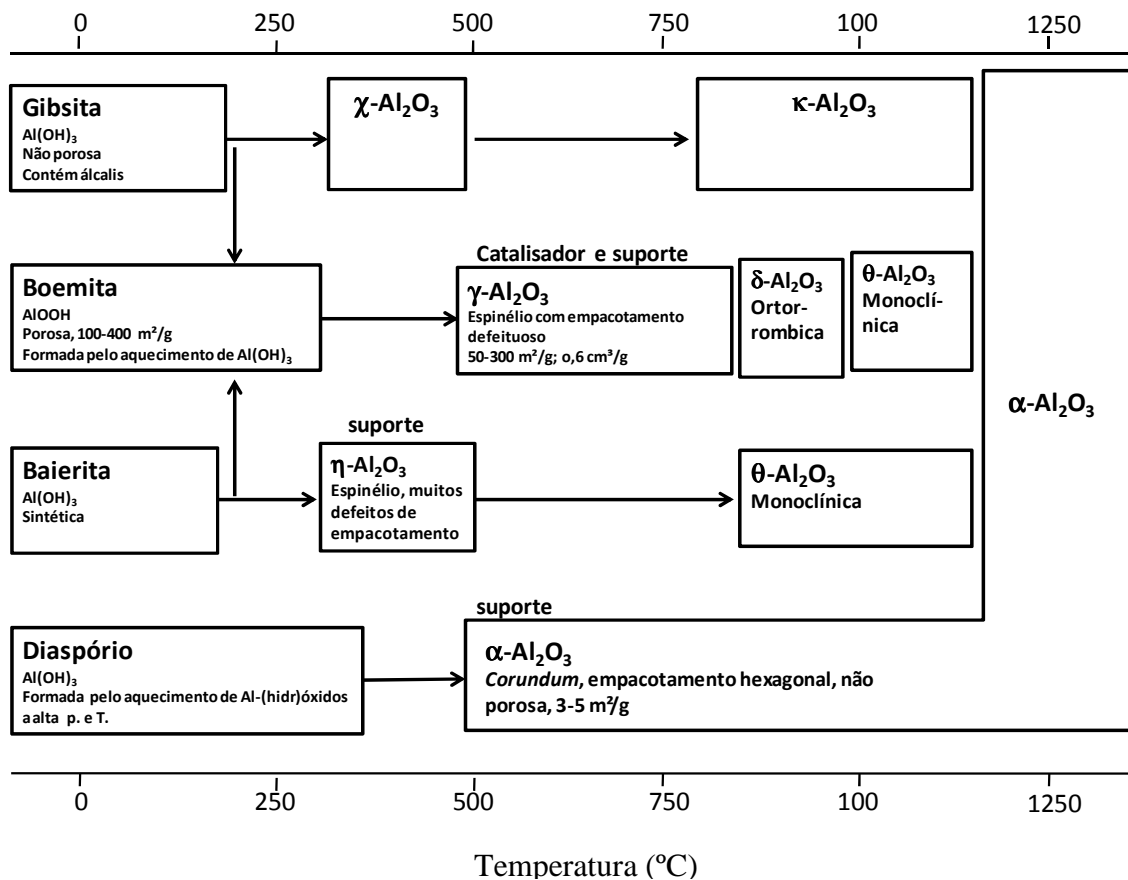
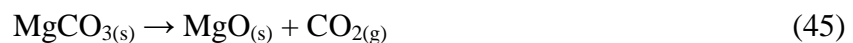
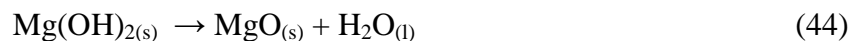


Figura 3. As diferentes fases da alumina em função da temperatura [CHORKENDORFF, 2003].

Outra importante fase da alumina, empregada como suporte catalítico é a gama. Esta fase apresenta elevada área superficial específica, comumente entre 50 e 300 m²/g, mesoporos entre 5 e 15 nm, volume de poros de cerca de 0,6 cm³/g, estabilidade térmica, além de proporcionar a formação de *pellets* estáveis. Sua superfície contém espécies hidroxila, entre 10 e 15 OH por nm², caracterizando seu caráter anfótero (presença de centros básicos e ácidos de Brønsted). Nos processos de desidroxilação, ocorre o desenvolvimento de acidez de Lewis, na superfície, devido à presença de centros descoordenados do tipo Al^{δ+} [CHORKENDORFF, 2003].

2.4.2.2 Características e Propriedades do Óxido de Magnésio como Suporte e como Dopante de Catalisadores

O óxido de magnésio é um material refratário que possui diversas aplicações, tais como constituinte de fornos para a produção de ferro e aço, absorvente de umidade utilizado por bibliotecas e como suporte e promotores de catalisadores. Tendo cor branca e estrutura cristalina, o óxido de magnésio é obtido principalmente a partir da degradação térmica de hidróxido de magnésio ou carbonato de magnésio (Equações 44 a 46). A forma natural do óxido de magnésio é a cúbica, conhecida como periclase, nome do mineral encontrado em rochas metamórficas e que contém o composto de magnésio [WEBELEMENTS, 2009]. Por ser altamente higroscópico, ele tende a formar hidróxido, mais estável à temperatura ambiente (Equação 46).



Na Figura 4, são apresentadas as diferentes faces do óxido de magnésio de estrutura cúbica exibindo três superfícies cristalográficas. Há duas naturezas de superfícies, ou seja, ora expondo o íon magnésio, ora o oxigênio. As superfícies do óxido de magnésio de parâmetros cristalográficos (001) e (110) contém iguais quantidades de átomos de magnésio e oxigênio, tendo um caráter mais neutro. Na superfície (111), por outro lado, o número de íons $\text{Mg}^{\alpha 2+}$ ou $\text{O}^{\alpha 2-}$ é diferente, tornando-a mais polar do que as outras faces [CHORKENDORFF, 2003].

A área superficial específica do óxido de magnésio é geralmente baixa. Entretanto, novas técnicas de síntese têm levado à produção de um óxido altamente poroso e conseqüentemente de elevada área [GULKOVÁ, 2004].

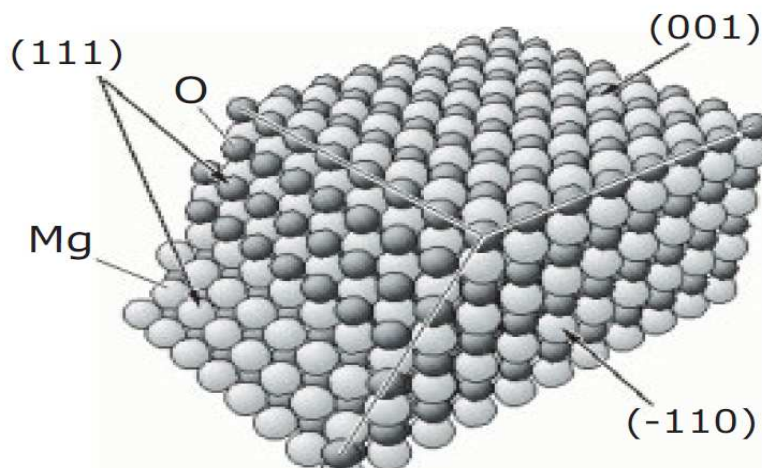


Figura 4. Estrutura cúbica do óxido de magnésio, exibindo três superfícies cristalógraficas [CHORKENDORFF, 2003].

A respeito do uso de óxido de magnésio como suporte de catalisadores no sistema de reforma a vapor, Haldor Topsoe e outros pesquisadores [TRIMM, 1999] observaram que os materiais com estrutura de espinélio possuem alta estabilidade térmica. Eles ressaltaram, no entanto, a importância de controlar a temperatura de reação, uma vez que a hidrólise é favorecida pelo equilíbrio em temperaturas abaixo de cerca de 450 °C (Equação 46). A formação de hidróxido resulta em uma diminuição na resistência estrutural do catalisador.

Um estudo comparativo entre catalisadores de níquel testados na reforma de metano apresentou a seguinte ordem de conversão do dióxido de carbono: $\text{Ni/MgO} > \text{Ni/MgO/CeZrO} > \text{Ni/CeO}_2 \geq \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, indicando assim o efeito do óxido de magnésio em promover a reação. A conversão mais elevada do dióxido de carbono sobre Ni/MgO foi atribuída à sua forte interação com o óxido de magnésio. Foi, também, observado que a deposição de carbono sobre os suportes que continham óxido de magnésio foi quase nula [SONG, 2004]. O óxido de magnésio também tem apresentado elevado desempenho na reforma autotérmica do butano, como suporte de níquel [SATO, 2009].

Por outro lado outros estudos, em que foram comparados catalisadores de níquel com diferentes suportes, indicaram que o carbono depositado sobre o catalisador Ni/MgO , na reação do metano com dióxido de carbono, foi mais facilmente oxidado que sobre o sistema Ni/SiO_2 . Além da maior facilidade de oxidação, as quantidades de

coque depositadas em catalisadores níquel suportado em óxido de magnésio foram menores, em comparação aos outros suportes [WANG & LU, 1998].

Em relação à interação metal/suporte, no caso do níquel sobre óxido de magnésio, diversos estudos têm mostrado que o ânion oxigênio é o local preferencial para a ligação do metal com o suporte. Por outro lado, em relação ao tipo de interação, diferentes hipóteses têm sido propostas: uma delas supõe que os ânions de oxigênio na superfície de óxido de magnésio agem como agente oxidante deslocando a carga do metal. A outra possibilidade é que os ânions O^{2-} funcionam como uma base de Lewis [NASCIMENTO, 2002].

Quanto à estabilidade do óxido de magnésio como suporte, verificou-se que um catalisador do tipo Pt/MgO, preparado por impregnação úmida, apresentou alta estabilidade e atividade quando empregado na reforma a seco, em 800 °C e razão metano/dióxido de carbono igual a 1, durante 72 h de reação [YANG, 2006].

O óxido de magnésio, embora seja considerado estável termicamente, pode reagir a depender do ambiente químico, dificultando sua caracterização e a determinação da fase ativa do catalisador que forma ou promove. Diversos estudos [GALUSZKA, 1994; RUCKENSTEIN & HU, 1995], envolvendo o acoplamento oxidativo do metano sobre uma superfície contendo lítio metálico e óxido de magnésio, indicaram a formação de espécies carbonato em decorrência da quimissorção de dióxido de carbono durante a reação, bem como o favorecimento, por parte do óxido de magnésio, da formação de outras espécies, como hidróxidos. Acompanhado a isto podem surgir fortes centros básicos pela exposição na superfície do sólido de espécies O^- oriundas da adsorção dissociativa de moléculas d'água.

2.4.2.3 Aplicação de Óxidos de Alumínio e Magnésio como Suporte

Diversos estudos [PARMALIANA, 1993; SIDJABAT, 2000] com o catalisador de níquel empregado na reação de reforma a vapor, utilizando com suportes alumina e magnésia, mostraram que a deposição de coque sobre o óxido de magnésio é inferior àquela depositado sobre a alumina. Outros estudos [TRIM, 2000; LISBOA, 2005] também têm destacado a capacidade do suporte de alumina, enriquecido com óxido de

magnésio, em aumentar a dispersão da fase ativa, em virtude de uma maior interação e, com isso, dificultar o processo de sinterização.

Outros trabalhos [COBLE, 1961; SONI, 1995; CARVALHO, 2009], envolvendo a mistura de óxidos de magnésio e alumínio mostraram que o óxido de magnésio afeta os parâmetros microestruturais do óxido de alumínio. O fato dos íons de magnésio (Mg^{2+}) se segregarem, nos contornos dos grãos da alumina, inibe o crescimento dos grãos. Foi sugerido, que a presença de óxido de magnésio reduz a mobilidade dos grãos de alumina (efeito que pode ser benéfico à catálise por desfavorecer a sinterização), mas que também inibe a formação de poros intragranulares (desfavorecendo a área superficial específica). Desta forma, a presença do óxido de magnésio reduz o crescimento de grãos, mas ao mesmo tempo, desfavorece a formação de poros na alumina.

Por outro lado, observou-se que a adição de óxido de magnésio, ao catalisador do tipo Ni/Al_2O_3 , permitiu que o óxido de magnésio retarda-se a formação de coque e suprimisse a formação de aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$). Entretanto, a forma espinélio, embora proporcione um suporte de alta estabilidade térmica e favoreça uma dispersão mais alta da fase ativa, apresenta a desvantagem de aumentar a resistência do níquel à redução [KOO, 2008].

Todavia, a formação de uma fase do metal com este suporte não constitui um problema no catalisador de platina, tendo em vista que os metais nobres não participam da estrutura espinélio. Por outro lado, um trabalho [PASCUAL, 2002] envolvendo a platina como fase ativa, suportada em espinélio, cuja formação exige altas temperaturas, apontou como desvantagem desse catalisador uma significativa diminuição da área superficial específica do sólido. Dessa forma, vem se buscando obter sólidos com a formulação $MgO.Al_2O_3$ em temperaturas mais baixas, a fim de garantir uma área superficial específica elevada e, ao mesmo tempo, termicamente estável [CARVALHO, 2008].

Na Figura 5, pode-se observar o diagrama de equilíbrio de fases dos óxidos de alumínio e magnésio. Entretanto, devido às técnicas de preparação, os óxidos mistos do tipo espinélio podem ser obtidos em temperaturas mais baixas que aquelas apresentadas no diagrama.

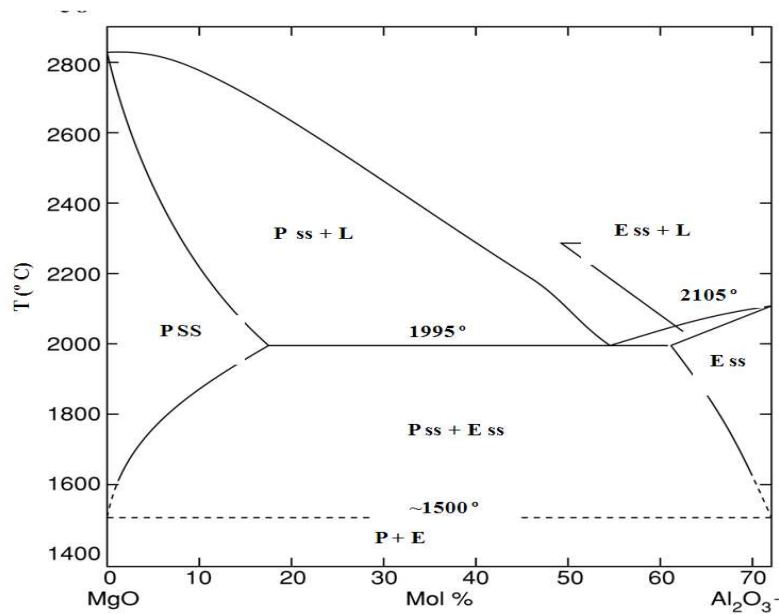


Figura 5. Diagrama de fase do sistema MgO-Al₂O₃[LIDE, 1998], em que: P (periclase), E (espinélio), ss (solução sólida).

No caso dos óxidos de alumínio e magnésio, usados como suporte de catalisadores, utiliza-se tanto a solução sólida dos dois óxidos (Al₂O₄.MgO), quanto o óxido misto aluminato de magnésio (MgAl₂O₄). No último caso, como indica o diagrama, é importante uma alta relação molar entre os metais. Em ambos os casos, o interesse principal é que se forme uma única fase, ou seja, um sistema homogêneo. As técnicas de preparação envolvidas na formação desse material, tal como o método sol-gel, facilitam esse processo.

2.4.2.3 Características e Propriedades da Platina

A platina é um belo metal prateado-branco que, quando puro, é maleável e dúctil. Não oxida facilmente quando exposto ao ar em baixas temperaturas, sendo corroído apenas por halogênios, cianetos, enxofre e álcalis cáusticos. É insolúvel em ácido clorídrico e nítrico, mas quando são misturados, como água régia, forma ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆). O metal é usado extensivamente no fabrico de jóias, fios e vasos para uso em laboratório e em muitos instrumentos valiosos, incluindo elementos de termopar. Também é usado em contatos elétricos, aparelhos resistentes à corrosão e na odontologia. No estado de micro e nano partículas, a platina é um excelente

catalisador em uma ampla variedade de reações industriais, tendo sido muito utilizado no processo de produção de ácido sulfúrico e vários processos da indústria petroquímica. Atualmente, é grande o interesse na utilização da platina como catalisador em células a combustível e na sua utilização como dispositivos de antipoluição dos automóveis [LIDE, 1998; REDETEC, 2009].

A platina possui empacotamento cúbico de face centrada e número de coordenação igual a 12. Como pode ser vista na Figura 6, o plano (111) apresenta um empacotamento denso dos átomos, estando relacionado a um sítio do tipo terraço, enquanto o plano (110) apresenta um empacotamento menos denso que o anterior e o plano (100) apresenta um empacotamento denso compacto de forma intermediária entre os outros dois [SINFELT, 2002].

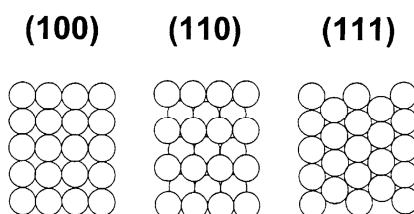


Figura 6. Arranjos dos átomos de platina em cristais com estrutura cúbica de face centrada [SINFELT, 2002].

A platina é o metal nobre mais estudado; entre suas importantes propriedades físicas, estão os elevados pontos de fusão e ebulição (1768,2 e 3825 °C, respectivamente). A sua forma oxidada mais estável é o dióxido de platina (PtO_2), que é relativamente volátil e pode se decompor em temperaturas inferiores a 673 K. O estado metálico, o mais empregado em catálise, é mais facilmente obtido do que a maioria dos metais com as mesmas propriedades catalíticas, o que torna a platina ainda mais promissora para esta aplicação [LIDE, 1998; MATSUHASHI, 2004].

Nas reações de reforma de metano, em especial a reforma a vapor, o catalisador de platina apresenta atividade superior ao catalisador convencional de níquel. Isso devido à existência de orbitais vazios e semi-preenchidos e sua maior facilidade de redução e estabilidade no estado metálico; além disso, o catalisador de platina está menos sujeito à desativação por depósito de coque [HAGEN, 2006].

2.4.2.4 Preparação de Catalisadores de Platina Suportada sobre Alumina

A maneira mais simples de impregnar o suporte com a fase ativa é dispersando-o em uma solução do seu precursor da fase ativa. Após a mistura, o solvente é removido por secagem, permanecendo a fase ativa depositada nos poros do suporte. Neste processo, são possíveis várias interações entre o precursor de catalisador dissolvido e a superfície do suporte sendo, portanto, necessário um conhecimento prévio da natureza química desse sistema, tais como o pH da solução e o ponto isoelétrico do suporte [CHORKENDORFF, 2003].

A Figura 7 ilustra a interação entre o componente ativo e o suporte, no caso da impregnação de platina na alumina. As espécies cloradas de platina, carregadas negativamente, reagem rapidamente com os grupos OH da superfície da alumina resultando em trocas aniônicas. Esta rota de interação possibilita que a platina mantenha-se preferencialmente do lado externo da partícula, conduzindo ao chamado catalisador “casca de ovo”. Outra possibilidade de impregnação direciona a platina para o interior da partícula (“gema de ovo”); neste caso, explora-se o princípio da adsorção competitiva e o uso de ácidos que adsorvem mais fortemente do que o ácido hexacloroplatínico, como o ácido oxálico ou ácido cítrico. A primeira opção é desejável em catalisadores das reações de reforma envolvendo a platina, tendo em vista que as reações ocorrem na superfície do sólido catalítico e a conversão será proporcional à quantidade de centros ativos disponíveis [CHORKENDORFF, 2003].

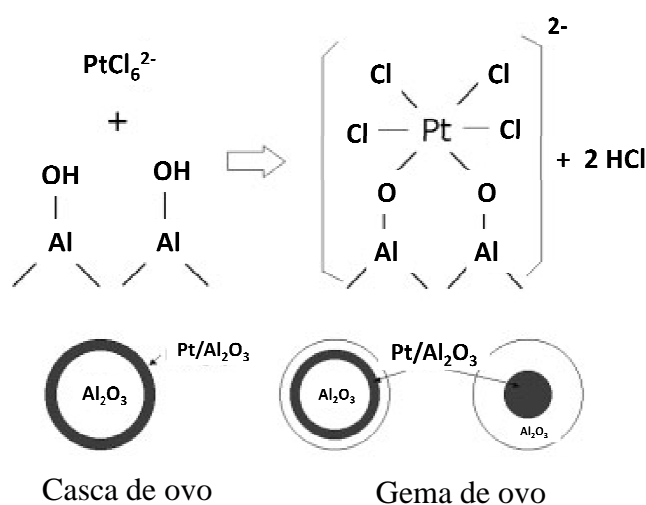
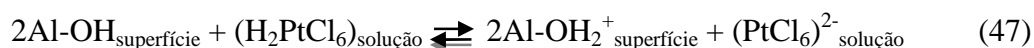


Figura 7. Modelos de interações na impregnação do catalisador Pt/Al₂O₃ [CHORKENDORFF, 2003].

A impregnação da platina, na alumina, é favorecida pela forte interação entre as espécies, conduzindo ao aumento da dispersão do metal ativo no suporte. Muitos autores [ERTL, 2008; SPIEKER, 2002] têm observado uma forte interação entre o complexo clorado de platina (H_2PtCl_6) e o suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), um dos motivos pelo qual este precursor e a alumina são tão usadas na preparação deste catalisador. Na impregnação, as condições próximas às aquelas utilizadas na preparação de catalisadores de reforma (ou seja, pequenas quantidades de platina, geralmente 0,6 % em peso ou inferior em relação ao o suporte e pH baixo) proporcionam elevada capacidade de troca aniônica, em que as espécies de platina tendem a ser fixadas de forma rápida e forte nos primeiros sítios encontrados do suporte [SHELIMOV, 2000].

Os trabalhos sobre o mecanismo de adsorção de espécies cloroplatinato em alumina mostraram que há diferentes processos envolvidos: adsorção eletrostática e formação de complexos, indicando uma química de coordenação interfacial. A Equação 47 expressa o início do processo de adsorção, com um comportamento ácido-base, em que há protonação da superfície da alumina. Nas Equações 48 e 49, são observados dois diferentes mecanismos iniciais. No primeiro, os grupos Al-OH da superfície substituem alguns dos ligantes da espécie cloroplatina em uma reação de substituição de ligantes; por outro lado, no mecanismo expresso na Equação 49, os grupos lábeis seriam as espécies hidroxila ligadas às espécies Al^{3+} da superfície [SHELIMOV, 2000].



A escolha do precursor da platina depende de diversos parâmetros, tais como as características do suporte e o tamanho final de partículas que se deseja obter. Entre os precursores de platina mais empregados, destaca-se o ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6) que é de fácil manipulação e obtenção. Uma desvantagem do seu emprego pode ser a presença de cloro, que altera a acidez do suporte e pode envenenar o catalisador. O acetilacetato de platina ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), por outro lado, pode resultar em uma alta dispersão de partículas de platina sobre o suporte; porém, ele apresenta como

desvantagem a utilização de solventes orgânicos durante o procedimento de impregnação. O nitrato de tetramindinitro platina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$), por sua vez, supera estas dificuldades e pode ser usado em soluções aquosas e todos os ligantes podem ser removidos por aquecimento da amostra; porém, ele é menos utilizado devido ao seu alto custo [WAGENINGEN, 2002].

O catalisador de platina suportado em alumina é empregado em muitos tipos de reações, tais como oxidação, redução e decomposição de hidrocarbonetos. Em geral, a atividade dos catalisadores, nessas reações, é fortemente dependente da dispersão de metais. A dispersão de um metal no suporte é afetada pelo método de preparação, o que inclui as condições de pH e temperatura. A relação entre o TOF (*turnover frequency per active site* ou atividade por sítio) e a dispersão da platina deve ser diferente em cada reação. Portanto, é importante entender o efeito das condições de preparação na dispersão da platina e o efeito da dispersão em frequências das reações típicas selecionadas [MATSUHASHI, 2004; DOLEV, 2003].

Ainda em relação ao suporte da platina, foi observado que o efeito ácido/base do suporte sobre a atividade catalítica conduz a um maior basicidade e pode influenciar a atividade catalítica, tendo em vista que o estado metálico é o ideal na atividade catalítica da platina, em uma série de reações, a exemplo da reforma a vapor. Um suporte menos ácido contribui para que o metal se mantenha reduzido em uma atmosfera oxidante, a exemplo da oxidação e reforma a vapor de metano [YOSHIDA, 2003].

2.4.2.5 Desativação dos Catalisadores de Reforma a Vapor

A desativação dos catalisadores pode ocorrer por vários mecanismos, tanto de natureza química quanto física. Eles são, geralmente, divididos em quatro classes: envenenamento, depósito de coque ou incrustação, sinterização e transformações de fase. Outro mecanismo de desativação é a perda dos elementos ativos através da volatilização, erosão ou atrito [FORZATTI, 1999; SEHESTED, 2003].

O envenenamento pode ocorrer devido à quimissorção indesejável de espécies do meio reacional nos centros ativos. O enxofre é o principal veneno dos catalisadores de reforma, mas outras impurezas tais como compostos nitrogenados, arsênio, sódio, cobre, mercúrio e chumbo também são prejudiciais. Estas espécies químicas são

adsorvidas irreversivelmente e acumuladas sobre os sítios ativos do catalisador, impedindo o acesso dos reagentes [CARVALHO, 2004; SEHESTED, 2006].

A sinterização é um dos principais responsáveis pela desativação dos catalisadores. Especialmente na reforma a vapor, dois fatores naturais do processo contribuem para a sinterização: a elevada temperatura de reação e a presença de água. Nesse aspecto, o suporte desempenha um papel especial, uma vez que sua interação com o metal aumenta a resistência da fase ativa à sinterização [SEHESTED, 2001]. Esse processo é controlado pela temperatura e é termodinamicamente favorável, diminuindo a área superficial específica do catalisador. Ela ocorre principalmente pelos processos físico-químicos de aglomeração de cristais, crescimento das partículas do metal suportado, diminuição do tamanho e/ou fechamento dos poros das partículas do catalisador [SEHESTED, 2003]. O crescimento de partículas do metal influencia a conversão, pois diminui o número de centros ativos e, também, a resistência ao coque e ao envenenamento por enxofre. Além disso, os limites de suportabilidade do catalisador ao depósito de coque são afetados pelo tamanho de partícula de níquel, enquanto a capacidade de adsorção de enxofre está relacionada com a área da superfície do níquel. Além disso, a atividade depende da superfície da fase ativa [SEHESTED, 2004], sendo os parâmetros mais importantes são a temperatura e a atmosfera sobre o catalisador. O aumento da temperatura proporciona uma rápida sinterização e, em presença de água, acelera o processo de forma ainda mais significativa. A distribuição de tamanho das partículas do metal ativo, as transições na estrutura, a morfologia do suporte e as mudanças de fases do suporte também afetam a taxa de sinterização [SEHESTED, 2003; NIELSEN, 2009].

Além da sinterização, outro grande problema freqüente é a desativação do catalisador por depósito de coque, descrição geral de vários tipos de materiais constituídos por carbono depositado na superfície do sólido. Os catalisadores comerciais empregados na reforma a vapor são especialmente sensíveis ao processo de desativação por coque, o que tem conduzido a vários estudos, em busca de sólidos mais resistentes [TRIMM, 1988]. O depósito de coque bloqueia o acesso dos reagentes aos centros ativos, que leva à diminuição do seu tempo de vida e impede seu uso em escala industrial. O coque apresenta-se de diferentes formas: carbono atômico, carbono amorfo, carbono filamentos e carbetos. No caso da reforma a vapor, a principal forma é o carbono filamentoso [HOLSTEIN, 1995]. A Figura 8 apresenta uma imagem desse

tipo coque, obtida por microscopia eletrônica de varredura, formado sobre um catalisador do tipo Ni/MgO.Al₂O₃ após 20 h de reação, em um sistema combinando reforma a vapor e a seco de metano [KOO, 2008].

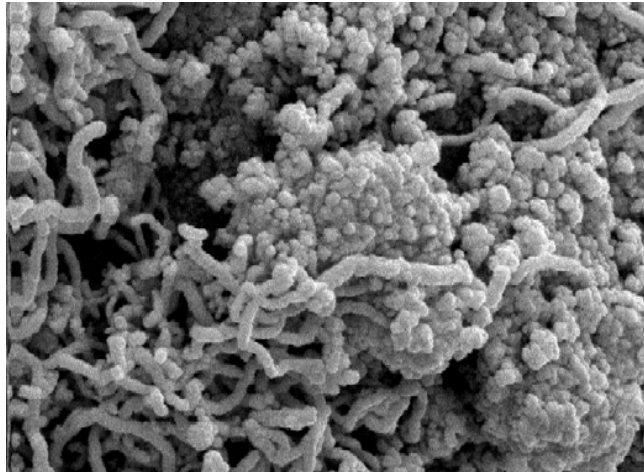


Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do coque do tipo filamentososo [KOO, 2008].

A deposição de carbono pode ocorrer através de muitos processos. Os principais deles são o craqueamento, o deproporcionamento e a redução do monóxido de carbono, conforme pode ser observado nas Equações 11, 12, 50.



As últimas duas reações podem ser inibidas pelo excesso de vapor d'água que, além de desfavorecer a formação de coque pelas reações reversas, também atua diluindo os radicais de carbono formados, e assim, dificultando a polimerização das espécies carbonáceas [NIELSEN ET ALL, 2002]. A reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 13) é exotérmica e a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura de reação, enquanto a reação de desproporcionamento do metano (Equação 14) é endotérmica e a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura. Diversos estudos [BARTHOLOMEW, 2001; NIELSEN, 2002] mostraram

que a quantidade do carbono grafítico diminui com o aumento da temperatura, e indicaram que este tipo de coque origina-se da reação de Boudouard.

Em geral, a maioria dos autores concorda quanto à eficiência catalítica dos metais nobres nas reações de reforma de hidrocarbonetos na obtenção de gás de síntese. O níquel, no entanto, continua sendo o metal mais empregado nos catalisadores comerciais, em função de seu baixo custo. Pelo fato do níquel ter maior facilidade de ser oxidado do que a platina, especialmente quando empregado nas reformas de oxidação parcial e autotérmica, diversos estudos [LI, 2008; PARIZOTTO, 2009] têm sido conduzidos com o fim de avaliar o efeito da adição de pequenas quantidades de metais nobre ao catalisador de Ni/Al₂O₃ e assim dificultar, por efeito eletrônico dos metais nobres com o níquel, a sua oxidação. Além disso, é conhecido que os metais nobres não dissolvem o carbono depositado, evitando a formação de filamentos [NIELSEN ET ALL, 2002].

Em visto do exposto uma alternativa promissora, na busca de minimização da produção de coque no catalisador de reforma, é alterar a natureza química quer do suporte, quer da fase ativa. Nesse sentido a platina, embora de custo mais alto que o níquel é uma alternativa atrativa, uma vez que esse metal apresenta maior resistência ao depósito de carbono, já que ele facilita a sua gaseificação. Além disso, o suporte também pode ser modificado, de modo a diminuir a acidez da alumina, resultando em um suporte menos vulnerável ao depósito de carbono. Um meio de alcançar essa condição é adicionar um material de caráter básico, sendo que a opção mais atrativa nesse caso são os metais alcalinos e alcalinos terrosos e seus derivados. Entre esses, o cálcio e o magnésio tem sido extensivamente estudados com esse propósito [COSIMO, 2003; TRIMM, 1999; HORIUCHI, 1999].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

Os reagentes e gases utilizados na preparação das amostras são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 Reagentes e gases usados durante a preparação das amostras:

Reagente/Gás	Composição	Marca	Pureza
Nitrato de alumínio nono hidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	VETEC	98%
Nitrato de magnésio hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	98%
Hidróxido de amônio PA	NH_4OH	VETEC	31% (v/v)
Ácido hexacloroplatínico	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99%
Ar sintético	O_2/N_2	White Martins	21%
Hidrogênio	H_2	AGA	99,99%
Metano	CH_4	AGA	99,99%
Hélio	He	AGA	99,99%
Mistura gasosa	H_2/N_2	White Martins	5%

3.2 Preparação dos Catalisadores

3.2.1 Preparação dos Suportes baseados em Alumínio e/ou Magnésio

O óxido de alumínio foi preparado mediante a adição de 250 mL de uma solução 2 mol/L de nitrato de alumínio e uma solução de hidróxido de amônio (38 % v/v) a um béquer contendo 100 mL de água, sob agitação constante e à temperatura ambiente. O pH foi mantido em 9 até à completa adição dos reagentes. O precipitado formado foi maturado por 24 h e, em seguida, foi centrifugado e lavado com uma solução de hidróxido de amônio 1% até à eliminação dos íons nitrato. O gel foi seco em estufa a 120 °C, por 24 h e, depois, foi triturado e peneirado entre 100 e 200 mesh. Em seguida, o sólido foi calcinado a 450 °C, por 8 h, de acordo com a seguinte programação de temperatura: aquecimento a uma velocidade de 5 °C.min⁻¹ até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h, seguido de aquecimento a uma velocidade de 5 °C.min⁻¹ até 450 °C, permanecendo nesta temperatura por 8 h.

O óxido de magnésio foi preparado pelo mesmo procedimento descrito.

A preparação dos óxidos mistos de alumínio e magnésio foi realizada por co-precipitação das soluções dos sais precursores, seguindo o mesmo procedimento de preparação do óxido de alumínio. Foram obtidos óxidos mistos nas razões molares Al/Mg = 5, 2 e 0,2. Na preparação das amostras com razão molar Al/Mg=5 (Amostra AM5), empregou-se uma solução de 2 mol/L de nitrato de alumínio e outra de 0,4 mol/L de nitrato de magnésio, enquanto na obtenção dos sólidos com razão molar Al/Mg=2 e 0,2 usou-se soluções 2 e 0,4 mol/L de nitrato de alumínio e outra de 1 e 2 mol/L de nitrato de magnésio, respectivamente. A Figura 9 ilustra o fluxograma das etapas envolvidas na preparação das amostras. As amostras obtidas e seus respectivos nomes são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Suportes preparados e seus respectivos nomes.

Nome da amostra	Natureza química	Razão Al/Mg (mol/mol)
A	óxido de alumínio	-
M	óxido de magnésio	-
AM5	óxido de alumínio e magnésio	5,0
AM2	óxido de alumínio e magnésio	2,0
AM02	óxido de alumínio e magnésio	0,2

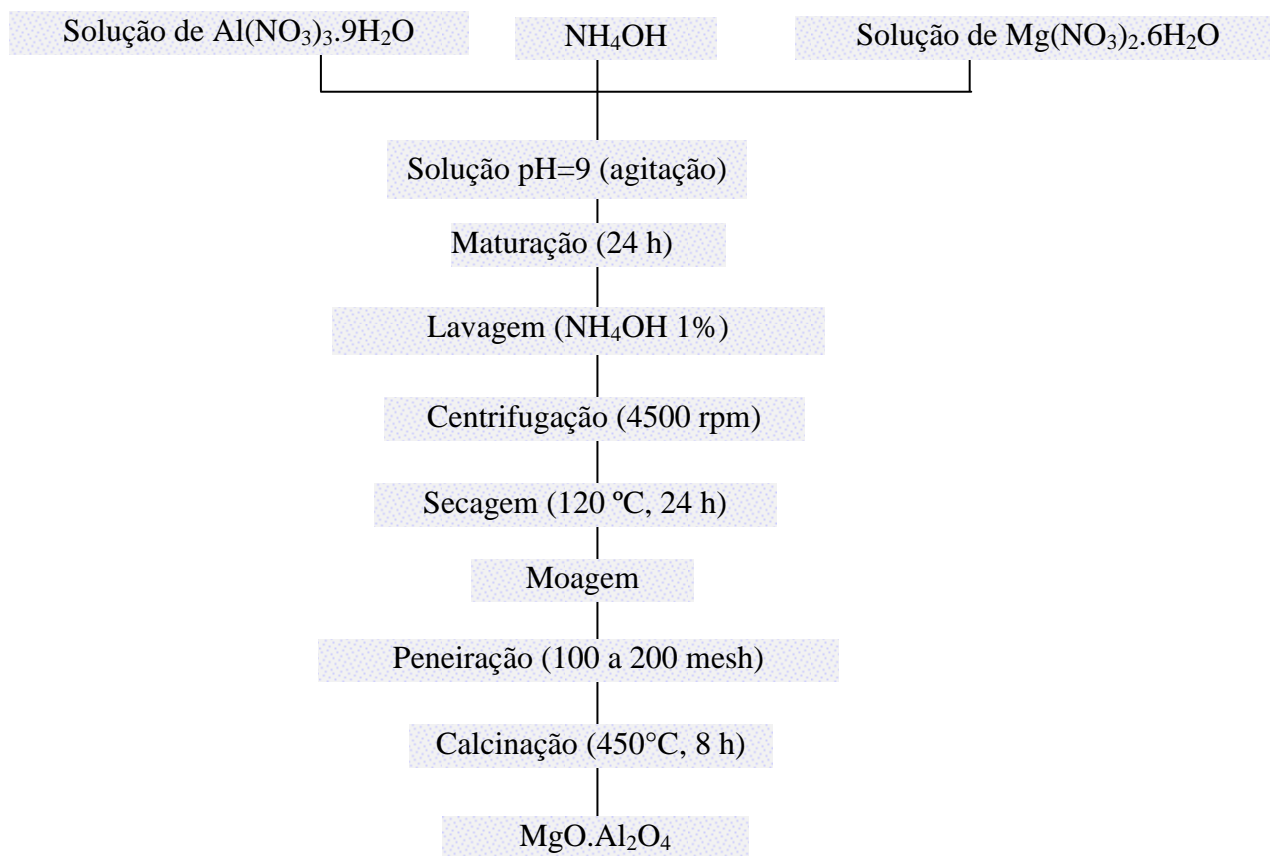


Figura 9. Fluxograma geral de preparação dos suportes dos catalisadores.

3.2.2 Preparação dos Catalisadores de Platina Suportada em Óxidos de Alumínio e/ou de Magnésio

Os suportes calcinados foram impregnados com 1% (m/m) de platina. Adicionou-se 9,4 ml de uma solução aquosa de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), contendo 3,75 mg de platina/mL, a 3 g do suporte. Em seguida, evaporou-se o solvente, sob agitação ocasional, em uma placa de aquecimento mantida a 60° C. As amostras foram, então, secas em estufa a 120 °C por 24 h e, depois, calcinadas nas mesmas condições de calcinação do suporte. As amostras de óxidos impregnados com platina foram nomeadas acrescentando-se a letra P, ao nome do suporte. As etapas envolvidas na preparação dos catalisadores são mostradas no fluxograma da Figura 10.

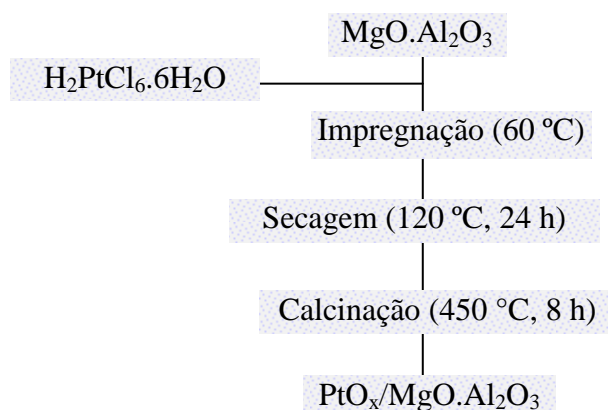


Figura 10. Fluxograma geral de preparação dos catalisadores, usando os suportes previamente preparados.

3.3 Caracterizações dos Catalisadores

3.3.1 Análise Química

A análise química dos catalisadores foi realizada por fluorescência de raios X. Esta técnica é não destrutiva e permite a análise qualitativa e semi-quantitativa do material estudado, usando uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância a ser analisada. Os fótons

emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, levando os átomos a estados excitados. Em seguida o átomo emite fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação [NIEMANTSVERDRIET 2007].

Nos experimentos, empregou-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, com o tubo de ródio. Os sólidos, cerca de 500 mg, foram analisados sob a forma de pastilhas, sem pré-tratamento e sob vácuo.

3.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Um dos objetivos da aplicação de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em catálise, é identificar espécies contaminantes presentes no sólido. No presente trabalho, a utilização de FTIR teve como objetivo monitorar a presença de grupos nitrato, e, assim, inferir sobre a eficiência do procedimento de lavagem em eliminar esses íons, oriundos dos sais precursores usados na preparação dos óxidos.

As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, sendo homogeneizadas com brometo de potássio. Os espectros de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos na faixa de 4000 a 200 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras, em um equipamento Spectrum One-FT-Spectrometer da Perkin Elmer.

Nos espectrômetros com transformada de Fourier é possível obter espectros com maior sensibilidade e precisão, devido a um tratamento matemático que visa a transformar a frequência de infravermelho em frequência de áudio na região em que os detectores são capazes de localizar tanto a frequência, quanto a intensidade da luz [NIEMANTSVERDRIET 2007].

3.3.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Os experimentos de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizados a fim de se acompanhar a decomposição de materiais de partida em função da temperatura e, assim, inferir sobre a estabilidade dos sólidos formados, bem como a temperatura de calcinação mais apropriada para a obtenção dos óxidos metálicos. No presente trabalho, a técnica foi também utilizada para estudar a natureza do coque depositado sobre os catalisadores, durante a reforma a vapor de metano.

Os experimentos foram realizados em um equipamento TG/SDTA 851, da Mettler Toledo. 50 mg de amostra foram pesadas em um cadinho de platina, colocadas no porta-amostra e aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.3.4 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das mais antigas e freqüentes técnicas de caracterização de catalisadores. É usada para identificar as fases cristalinas por meio dos parâmetros estruturais usando a equação de Bragg, bem como, obter uma indicação do tamanho de partícula. O princípio da técnica é o espalhamento elástico de fótons de raios X por átomos em uma estrutura periódica [NIEMANTSVERDIET, 2007].

As fases presentes nos suportes e nos catalisadores, obtidos neste trabalho, foram identificadas por DRX. Os difratogramas foram obtidos usando-se um equipamento XRD600 da Shimadzu, com filtro de níquel. A amostra foi exposta à radiação de CuK α , gerada a 30 kV e 20 mA. A varredura foi feita numa faixa de 2θ de 10 a 80 °. Foram, também, realizados experimentos em que as amostras foram aquecidas *in situ* usando camara de aquecimento. Durante as medidas, os sólidos foram aquecidos sob fluxo de ar sintético (60 mL.min⁻¹), a 10 °C.min⁻¹ até à temperatura desejada e mantidos nestas condições durante 1 h. O procedimento foi realizando nas temperaturas de 450, 550, 650, 750 e 850 °C. A identificação de fases dessas amostras foi realizada mediante consulta a fichas ICSD fornecidas pelo software que acompanha o equipamento de análise.

3.3.5 Medida de Área Superficial Específica e Porosidade

As áreas superficiais específicas das amostras foram determinadas empregando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1938. O método de BET baseia-se na Equação 51, em que P representa a pressão do sistema; P_o a pressão de vapor de saturação do adsorbato; V o volume adsorvido; V_m o volume requerido para recobrir a superfície do adsorbato com uma monocamada do adsorbato e C expressa os calores de adsorção [CIOLA, 1981].

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_o} \quad (51)$$

O valor V_m é encontrado mediante a variação de pressão efetuada no equipamento. Assim, o volume da monocamada pode ser relacionado com a área específica do sólido conforma a Equação 52 [CIOLA, 1981], sendo S a área específica expressa em m²/g, N o número de Avogadro, a_m a área ocupada por uma molécula do adsorbato e n^a_m a capacidade da monocamada. O princípio da medição da área específica é fisisorver um gás inerte como nitrogênio e determinar quantas moléculas são necessárias para formar uma monocamada sobre a amostra [FIGUEIREDO, 1987].

$$S = n_m^a \cdot N a_m \quad (52)$$

Além da área superficial específica, outros parâmetros texturais (volume específico de poros, porosidade e distribuição de poros) são determinados a partir das isotermas de adsorção [CIOLA, 1981; FIGUEIREDO, 1987].

Durante os experimentos, utilizou-se aproximadamente 0,3 g de amostra, que foi submetida a um tratamento prévio, visando à limpeza da superfície, através de vácuo, sob pressão de 10 μmHg durante 30 min. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico a 200 °C, por 60 min sob fluxo de nitrogênio, também visando à retirada de umidade e/ou impurezas adsorvidas na superfície do sólido. Mediu-se, então, o volume morto e a pressão de saturação, P^o, com hélio 99,999 %. A amostra foi, então, aquecida a 200 °C por 2 h, sob vácuo de 10⁻⁶ Torr. Os experimentos de fisisorção de nitrogênio foram realizados a 77 K, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020.

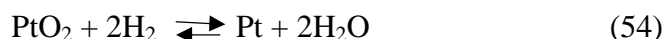
3.3.6 Redução a Temperatura Programada

A redução é uma etapa essencial na ativação da maioria dos catalisadores de reforma, tendo em vista que os centros ativos são geralmente metais. As condições termodinâmicas para a redução são expressas pela Equação de Gibbs (Equação 53). Uma vez que a energia livre de Gibbs deverá apresentar um valor negativo, a reação dependerá das grandezas de pressão e temperatura [HAGEN, 2006].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + n \ln (p_{H_2O}/p_{H_2}) \quad (53)$$

Os óxidos de muitos metais, a exemplo da platina e do níquel, já apresentam ΔG° desta reação negativo, tornando necessário apenas identificar uma temperatura em que a cinética seja rápida o suficiente para se alcançar a redução completa, nas condições do experimento [LIDE, 2009].

A redução do óxido de platina por hidrogênio está representada na Equação 54 [HAGEN, 2006].



Os experimentos de redução a temperatura programada (TPR) foram realizados em um equipamento TPD/TPR 2900, da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para a eliminação de compostos voláteis, no qual cada amostra (0,050 a 0,30 g) foi mantida sob fluxo de nitrogênio por 30 min, a 160 °C. Durante a análise, as amostras foram aquecidas na faixa de 30 a 1000 °C, a 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de uma mistura 5% H₂ em N₂. A água formada foi retida em um *trap* resfriado por uma mistura de etanol e nitrogênio líquido.

3.3.7 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia Adsorvida

A adsorção da amônia na superfície do catalisador, em função de um par de elétrons livre presentes no átomo de nitrogênio, é proporcional ao número de centros ácidos. A permanência da molécula adsorvida com o aumento da temperatura expressa a

força de ligação e, conseqüentemente, o grau de força ácida dos centros existentes [MANRÍQUEZ, 2004].

A acidez total das amostras foi determinada através da medida de amônia adsorvida por pulsos, enquanto a força ácida mediante dessorção à temperatura programada de amônia (TPD de amônia), usando um equipamento TPD/TPR 2900, Micromeritics. Inicialmente, a amostra (cerca de 0,05 g) foi aquecida a 300 °C, sob fluxo de hélio, a fim de eliminar as impurezas. Em seguida, foi aquecida até 110 °C, sob fluxo do mesmo gás. A adsorção de amônia foi conduzida pela injeção de quantidades conhecidas desse gás, a partir de um *loop* mantido a 75 °C, até à saturação da amostra. Em seguida, o sistema foi aquecido até 775 °C, sob fluxo de hélio, a fim de se obter o perfil de TPD de amônia. O cálculo de acidez foi efetuado considerando-se as áreas dos picos de adsorção de amônia, tomando-se o último pico como sendo de calibração. O volume do gás adsorvido, assim como na análise de TPR, foi medido através da somas das áreas abaixo da curva dos picos de dessorção. A partir desse volume foi calculada a acidez dos sólidos.

O equipamento utilizado pertence à *Universidad de Concepcion* (Chile).

3.3.10 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier usando Monóxido de Carbono como Molécula Sonda

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier pode também ser empregada na identificação espécies quimissorvidas na superfície do sólido, através do uso de moléculas sondas, tais como monóxido de carbono e nitrogênio, permitindo a obtenção de informações sobre os centros de adsorção de um catalisador. Dessa forma, as informações sobre o estado eletrônico da platina nos catalisadores deste trabalho foram obtidas pelos experimentos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido [CHORKENDORFF, 2003].

As análises foram realizadas em um equipamento Spectrum One da Parkin-Elmer. Antes das análises, uma massa de 0,08 g foi reduzida sob fluxo de hidrogênio em duas

etapas: por 2 h, em 500 °C e, em seguida, a 450 °C, por 30 min. Após a redução, o excesso de hidrogênio foi removido sob vácuo de 10^{-5} Torr, por 30 min. Nesta etapa, foi admitido um pulso de monóxido de carbono de 50 milibar, durante 5 min. Os espectros foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} . Foram obtidos espectros das amostras antes e depois da quimissorção de monóxido de carbono, sendo o espectro final resultante da subtração entre eles.

3.3.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) é uma técnica extremamente importante na caracterização de catalisadores, tendo em vista que as reações ocorrem na superfície dos sólidos e esta técnica pode informar qualitativa e até quantitativamente, sobre as espécies presentes na superfície. A técnica tem como base o efeito fotoelétrico observado por Hertz, em 1887 e explicado, em 1905, por Einstein. Quando um feixe de fótons incide na superfície do material, os átomos presentes são ionizados através da liberação de elétrons de níveis elevados de energia. O balanço energético é alcançado por transições na eletrosfera dos átomos envolvidos, o que inclui a liberação de fótons de energia característicos de cada espécie química presente. A energia cinética dos fótons que abandonam o átomo é, então, medida a partir da Equação de Einsteins (Equação 55) e relacionada à natureza química do emissor. Na Equação 55, $h\nu$ representa a energia dos fótons incidentes, E_b a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo e ϕ a função trabalho do espectrômetro.

$$E_c = h\nu - E_b + \phi \quad (55)$$

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro VG Scientific, modelo Escalab 220i-XL, com fonte de raios X, ânodo $\text{MgK}\alpha$ (1253 eV), 4000 W de potência e analisador elétrons hemisférico. Usou-se um porta amostra de alumínio fixado sobre um suporte de aço, com dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade. A amostra foi submetida a um pré-tratamento para a eliminação de gases a 350 °C, por 1h; em seguida, foi introduzida em uma câmara, onde se procedeu a análise sob vácuo de 10^{-10} Torr. O pico $\text{Al}2p$ ($BE = 74,5 \text{ eV}$) foi escolhido como uma referência interna. Esta

referência está de acordo com o pico 1s do C, decorrente da contaminação, em 284,6eV. A precisão desta referência é de $\pm 0,1$ eV.

As análises foram realizadas no *Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas* (IVIC), Caracas, Venezuela.

3.3.11 Medida do Teor de Carbono

A deposição de carbono, nos catalisadores empregados na reforma de hidrocarbonetos, resulta na desativação desses sólidos. Este fenômeno torna necessário o uso de catalisadores, que não somente sejam ativos na reação, mas também resistentes ao depósito de coque. Um modo de monitorar esse comportamento é através da medida do teor de carbono.

A determinação do teor de carbono foi conduzida num equipamento LECO, modelo CS-200, com um forno de indução. A detecção foi feita por uma célula de infravermelho. Nas análises, empregou-se aproximadamente 30 mg de amostras, que foi adicionada a um cadinho de cerâmica, juntamente com 1,25 g do fundente LECOCEL (baseado em tungstênio), para auxiliar a combustão da amostra, e 0,70g do acelerador *iron chip*, que ajuda a obter a temperatura adequada.

3.4 Medida de Atividade Catalítica das Amostras na Reforma a Vapor de Metano

Os experimentos foram realizados empregando-se um microreator de aço inox, preenchido com quartzo acima e abaixo do leito catalítico, formado com 0,15 g de amostra. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* sob fluxo de hidrogênio ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h. O reator possuía um poço de termopar na parte inferior e a entrada dos reagentes em forma de espiral, a fim de que alcançassem a temperatura de reação rapidamente,. A reação foi conduzida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm e usando uma razão molar vapor/metano = 4.

Durante os experimentos, o vapor d'água era conduzido de um saturador, mantido a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, ao meio reacional através da uma mistura gasosa com 10% de metano em

nitrogênio. As corridas duraram 6 h e o efluente do reator foi analisado em um cromatógrafo Thermo Frinnigan, modelo Trace GC, equipado com detector de condutividade térmica e de ionização de chama, metanador e duas colunas, Porapaq e peneira molecular. Três *traps* na saída do reator evitavam a passagem de água para o cromatógrafo. A Figura 11 apresenta um esquema simplificado do teste catalítico.

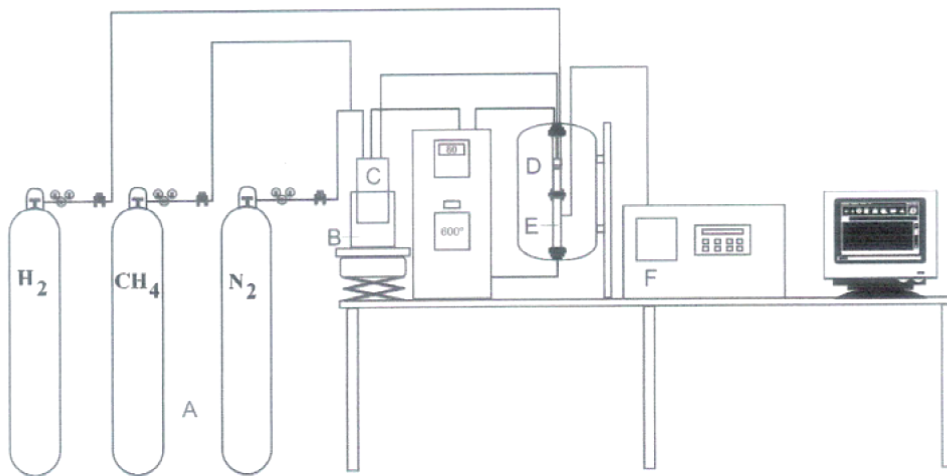


Figura 11. Esquema simplificado da planta de reforma a vapor de metano. Sendo, A=central de gases, B= banho de silicone, C= saturador de água à 80 °C, D = Forno, E = reator a 600 °C e F = cromatógrafo.

Os valores de conversão de metano foram calculados conforme a Equação 56.

$$\text{---} \quad (56)$$

em que,

X_{CH_4} – porcentagem de conversão de metano;

$[CH_4]_E$ – concentração de metano na entrada do reator;

$[CH_4]_S$ – concentração de metano na saída do reator.

Os valores de seletividades de monóxido de carbono, dióxido de carbono e rendimento a hidrogênio foram calculados de acordo com as Equações 57 a 59, respectivamente.

$$S_{CO} = \frac{c_{CO}}{c_{CO} + c_{CO_2} + c_{CH_4}} \quad (57)$$

$$S_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2} + c_{CO} + c_{CH_4}} \quad (58)$$

$$R_{H_2} = \frac{c_{H_2}}{c_{H_2} + 2c_{CH_4}} \quad (59)$$

em que,

S_{CO} – seletividade a monóxido de carbono;

C_{CO} – concentração de monóxido de carbono na saída do reator;

C_{CO_2} – concentração de dióxido de carbono na saída do reator;

C_{CH_4} – concentração de metano na saída do reator;

R_{H_2} – rendimento a hidrogênio;

C_{H_2} – concentração de hidrogênio na saída do reator.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 Caracterizações dos Catalisadores

4.1 Análise Química

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de fluorescência de raios X, expressos em porcentagem mássica, dos principais elementos químicos presentes no sólido e as razões molares dos metais que compõem o suporte. Foram observados valores relativos dos metais (Al/Mg) próximos aos nominais, indicando que o método utilizado foi adequado à preparação dos suportes. Pode-se observar que as amostras com teores mais alto de alumínio (PAM2 e PAM5) apresentaram teores de magnésio acima do nominal. Isso pode ser relacionado às condições de preparação dos sólidos, tendo em vista que a formação do hidróxido de magnésio ocorre em uma faixa mais ampla de pH do que o hidróxido de alumínio, fazendo com que o hidróxido de magnésio seja produzido em maior extensão que o hidróxido de alumínio, durante a precipitação, conduzida sob condições variáveis de pH. Além disso, durante a etapa de lavagem, na qual o pH do sistema mantém-se abaixo de 9, a dissolução, conseqüentemente, a perda de íons alumínio, dá-se em maior extensão [MARTINS, 2003]. Além disso, durante todas as etapas em que esses materiais tiverem contato com água, houve favorecimento da dissolução de um em relação ao outro em função das diferenças entre os pontos isoelétricos. No caso dos óxidos de alumínio e magnésio, 9 e 12, respectivamente [KOSMULSKI, 2006].

A elevada concentração de cloro encontrada pode ser justificada pela presença de diversas espécies de platina cloradas, formadas durante a impregnação do suporte com solução do ácido hexacloroplatínico [SPIEKER, 2002], o que facilita a formação de íons cloreto livres, que poderão ser impregnados no suporte. Posteriormente, durante a segunda etapa de calcinação, a formação de óxidos de platina e a eliminação de cloro nas formas de cloro gasoso, ácido clorídrico e compostos oxiclорados sem estequiometria definida, pode não ter ocorrido em sua totalidade [LIESKE, 1983; QUITANA, 1999].

Tabela 4. Determinação por fluorescência de raios X dos catalisadores de platina suportada em alumina (A), magnésia (M) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg 0,2 (AM02), 2 (AM2) e 5 (AM5). A letra P indica a presença de platina nos sólidos.

Amostras	Concentrações (%)				Al/Mg (mol)
	Pt	Al	Mg	Cl	
PA	0,719	51,996	0,000	1,006	-
	1,000*	52,941*	0,000*	0,000*	
PM	0,760	0,204	58,942	0,555	0,00
	1,000*	0,000*	60,00*	0,000*	
PAM02	0,896	13,735	43,237	1,026	0,28
	1,000*	10,757*	47,810*	0,000*	
PAM2	0,837	36,892	17,136	0,850	1,91
	1,000*	38,028*	16,901*	0,000*	
PAM5	0,823	44,074	9,011	0,842	4,35
	1,000*	45,763*	8,136*	0,000*	

* Valores nominais.

Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por outros autores que trabalharam com a impregnação de metais nobres, a partir de precursores clorados, em suporte contendo óxidos alumínio e magnésio em condições de preparação semelhantes às utilizadas no presente trabalho. Eles também observaram a tendência do suporte em reter cloro, mesmo após a calcinação. Isso pode ser relacionado ao fato de que, durante a impregnação, os suportes estão com pH muito abaixo do ponto isoelétrico, favorecendo uma forte quimissorção dos íons cloreto [PRINETTO, 2004; QUITANA, 1999]. Neste caso, há uma maior concentração de espécies hidroxila na superfície, facilitada pela presença de íons Al^{3+} , promovendo a troca aniônica por íons cloreto [PRINETTO, 2004]. Outrossim, o cloro residual existente no suporte de óxido de magnésio puro e nas misturas com baixa razão Al/Mg (AM02), pode também ser

atribuído à formação de cloreto de magnésio como mostrado na Equação 60 [MAHATA, 2000].



4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As Figuras 12 e 13 apresentam os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras antes do processo de lavagem e calcinação e dos óxidos obtidos após a calcinação, respectivamente.

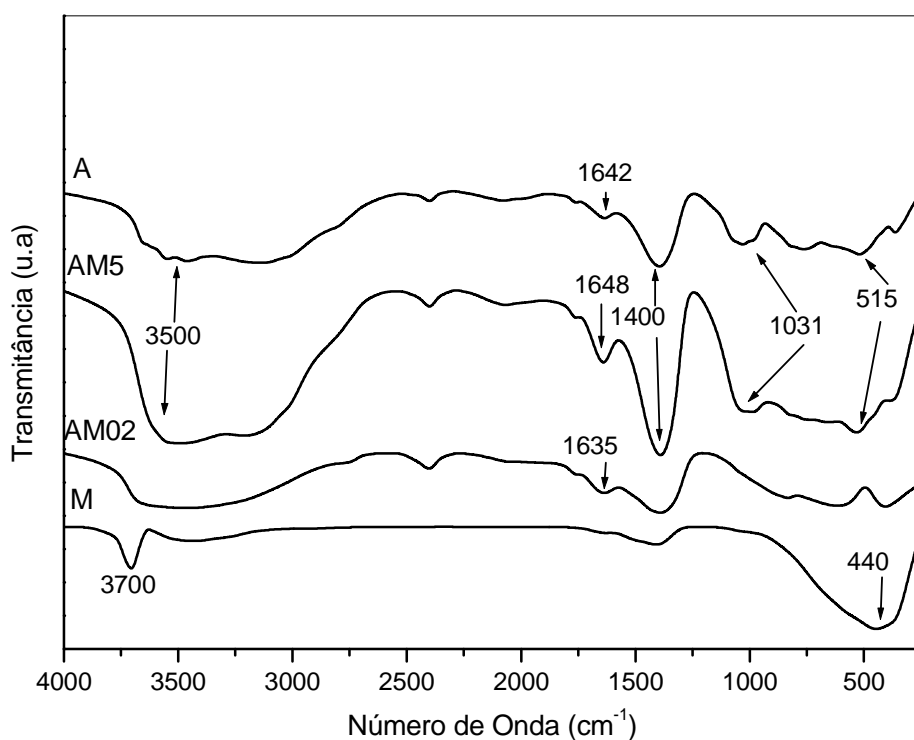


Figura 12. Espectro de FTIR dos precursores dos suportes: alumina (A), óxido de magnésio (M) e dos sólidos na razão Al/Mg igual a 0,2 (AM02) e 5 (AM5).

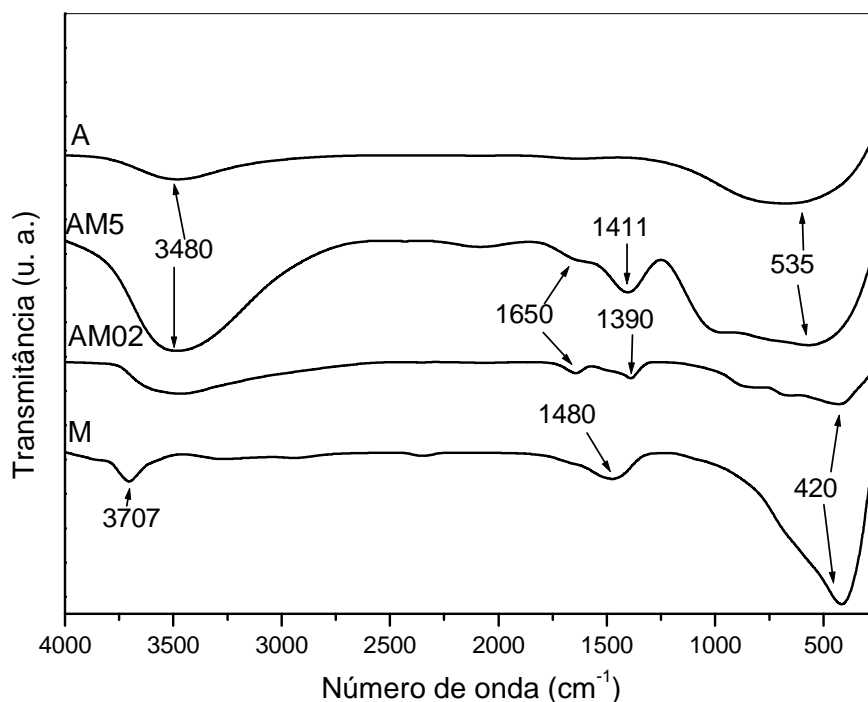


Figura 13. Espectro de FTIR dos suportes: alumina (A), óxido de magnésio (M) e dos sólidos com Al/Mg nas razões 0,2 (AM02) e 5 (AM5).

Vários grupos funcionais, possíveis de serem encontrados nestes sólidos, podem ser relacionados às vibrações que aparecem nos espectros da região entre 1000 e 1600 cm^{-1} , tais como íons nitrato e carbonato [KLIMOVA, 1998; KUS'TROWSKI, 2005]. Isso dificulta a identificação das vibrações nessa região nos espectros das amostras com altos teores de alumínio (A e AM5). Estas vibrações, por ocorrerem em uma região de energia mais baixa do que o comum (1600 a 1400 cm^{-1}), podem indicar que tais grupos estão fortemente adsorvidos [NA, 2009].

Pode-se observar bandas de vibrações em 420 e 440 cm^{-1} nos espectros das amostras de óxido de magnésio e do seu precursor, respectivamente. A primeira vibração é atribuída à ligação Mg-O do óxido de magnésio. No precursor, esta vibração ocorre em uma região do espectro de alta energia (440 cm^{-1}), por influência do ambiente químico, uma vez que a ligação Mg-O no óxido é mais forte do que no hidróxido de magnésio [OLIVEIRA, 2003; GUO, 2004; NA, 2009].

Nos espectros dos precursores contendo alumínio, pode-se notar bandas em 515 a 535 cm^{-1} que se alargam após a calcinação. Estas vibrações diminuem no caso das amostras com teores mais baixos de alumínio, desaparecendo no caso da Amostra M. As vibrações nesta região de frequência são atribuídas à ligação Al-O [KLIMOVA, 1998]. Não foram observadas bandas nas regiões de 730 cm^{-1} , típicas de vibrações em óxidos mistos de alumínio e magnésio, com estrutura do tipo espinélio [GUO, 2004; PARMENTIER, 1998].

As vibrações das ligações de grupos íons nitrato ocorrem na região de 1350 a 1390 cm^{-1} . Podem ser observadas bandas pouco intensas nesta região em todos os espectros das amostras antes da calcinação, bem como bandas de pouca intensidade, na Amostra AM02 após a calcinação. Isso indica que houve praticamente a eliminação dos íons nitrato durante o processo de lavagem e calcinação, em concordância com outros trabalhos [KUSTROWSKI, 2005].

A presença de grupos hidroxila é confirmada por bandas na região de 1410 a 1650 cm^{-1} , característica das vibrações angulares de moléculas de água. A diminuição da largura e intensidade dessas bandas, nos espectros das amostras calcinadas, confirma a formação dos óxidos e a perda de umidade durante a calcinação [GUO, 2004; KUSTROWSKI, 2005].

A presença de hidróxido de magnésio na Amostra M, antes e após calcinação, também foi confirmada por uma banda característica na região de mais alta energia do espectro (3650 a 3700 cm^{-1}), referente à vibração do grupo hidroxila ligado ao metal. A formação desse composto, na amostra calcinada, deve ter ocorrido em função da reação com moléculas de água adsorvidas na superfície do sólido. Considerando a intensidade e a largura das bandas no espectro de vibrações de grupos hidroxila, pode-se observar um alto grau de adsorção de água nas amostras com os teores mais altos de alumínio. Além da natureza higroscópica desses materiais, isso reflete a elevada área superficial específica, conforme observado em outros trabalhos [GUO, 2004; KUSTROWSKI, 2005; NA, 2009; AZEVEDO, 2006]. Outra possibilidade é que a largura dessas bandas nas amostras não calcinadas esteja relacionada à presença do íon amônio, oriundo do agente precipitante [NAKAMOTO, 1978].

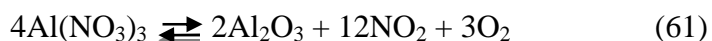
A presença de espécies hidroxila na superfície do sólido, mesmo após a calcinação, desempenha um importante papel na etapa de impregnação, tendo em vista que, através de tais grupos, o precursor do metal ativo pode ligar-se ao suporte. Além disso, parte do cloro do precursor ácido hexacloroplatínico pode fixar-se através de troca aniônica com as espécies hidroxila [CHORKENDORFF, 2003].

4.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

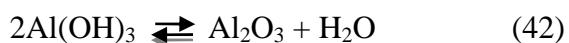
Os perfis das curvas de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos óxidos usados como suporte dos catalisadores, são mostrados na Figura 14.

Todas as curvas apresentaram a primeira etapa de perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C. Esta etapa ocorre devido à perda de espécies voláteis e de água fracamente adsorvida no sólido [HAKAM, 1999; DIGNE, 2002]. A eliminação de compostos voláteis e de umidade é acompanhada por um consumo de energia pelo sólido, conforme indicam os picos endotérmicos, a partir de 50 °C, nas curvas de DTA.

A perda de massa, na faixa de 100 a 300 °C, observada com as amostras com os teores mais alto de alumínio, indica a decomposição de espécies nitrato residuais, como mostra a Equação 61. Nas amostras com mais alto teor de magnésio (M e AM02), essa etapa é deslocada para temperaturas acima de 300 °C.



As perdas de massa na faixa de 300 a 500 °C indicam a formação de γ -alumina, a partir dos hidróxidos ou oxi-hidróxidos de alumínio, e/ou decomposição da boemita (Equação 42). O pico em 250 °C também tem sido atribuído à decomposição da baierita. Porém, devido à diversidade de fases apresentadas pela alumina (Figura 14), é difícil identificar com exatidão, pela análise das curvas, que rota de transformação está ocorrendo na alumina [HAKAM, 1999; DIGNE, 2002; CARRIER, 2007].



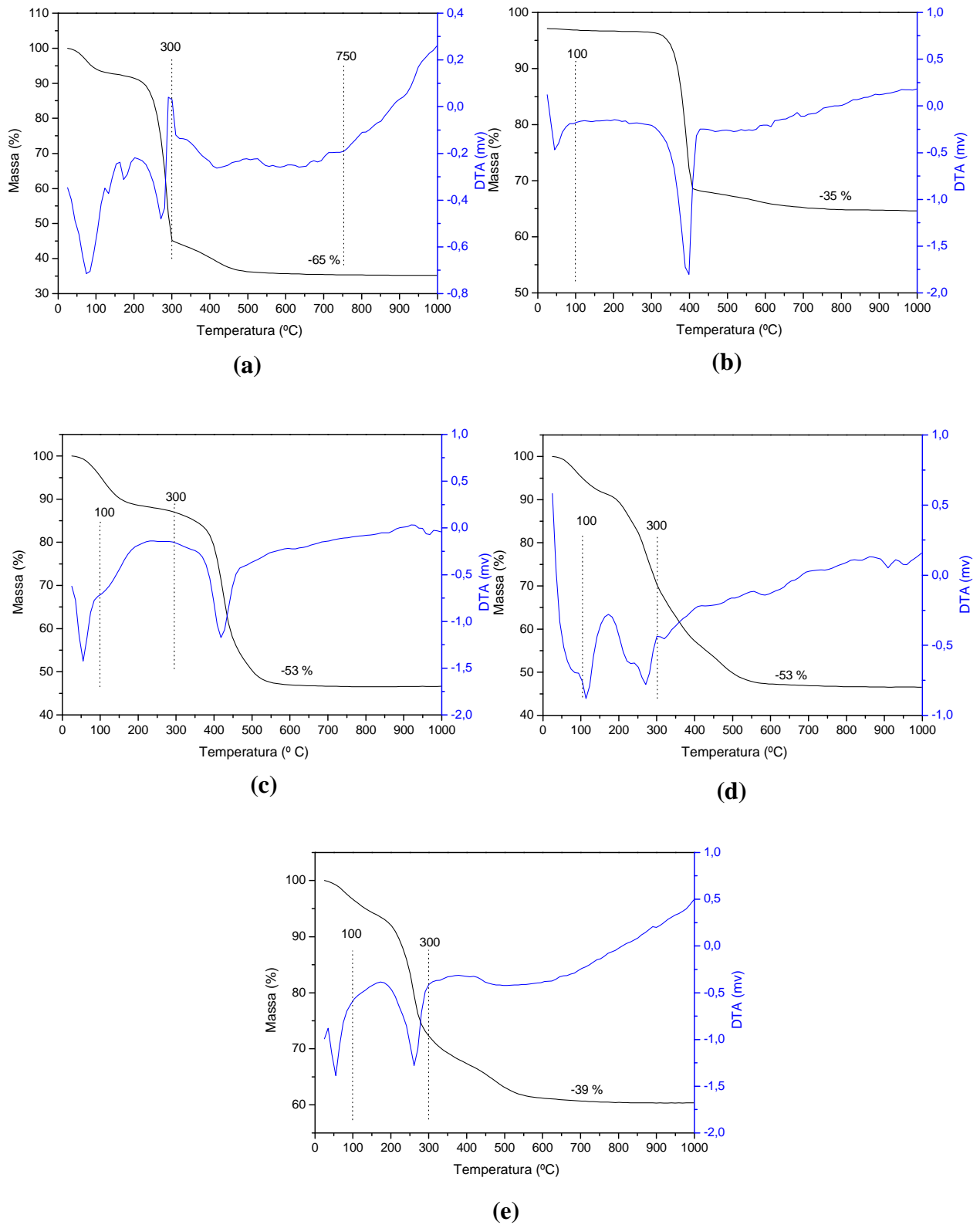
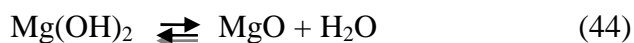


Figura 14. Perfis de termogravimetria e de análise térmica diferencial dos precursores dos suportes: alumina (a), óxido de magnésio (b) e dos sólidos com Al/Mg nas razões 0,2 (c), 2 (d) e 5 (e).

Um pico endotérmico intenso, em 400 °C, na curva de DTA da Amostra M indica a formação do óxido de magnésio a partir da decomposição do hidróxido (Equação 44). À medida que se aumentou o teor de alumínio nas amostras, esse pico deslocou-se para temperaturas mais baixas, indicando que a presença desse metal facilita a formação do óxido de magnésio.



A partir de 500 °C, as curvas de TG começam a apresentar estabilidade indicando que, a partir desta temperatura, não ocorre mais perda de massa. Uma vez que o pico de formação dos óxidos ocorreu abaixo desta temperatura, escolheu-se o valor de 450 °C para a calcinação das amostras.

As amostras com os teores mais altos de alumínio, porém, embora tenham apresentado estabilidade de massa a partir de 500 °C, ainda passam por transformações que não envolvem perda de massa. Podem ser observadas variações nas curvas de DTA das amostras com teores mais altos de alumínio mesmo em temperatura próximas a 1000 °C. Isso ocorre em função das mudanças de fase na alumina, bem como devido à migração de grupos hidroxila na rede e é evidenciado pela ascendência da curva de DTA a partir de 750 °C nas amostras A e AM5 [HAKAM, 1999; DIGNE, 2002].

O precursor da alumina apresentou o maior valor de perda de massa (65%) enquanto o precursor do óxido de magnésio mostrou o menor valor (35%). As amostras contendo os dois metais apresentaram valores de perda massa intermediários entre aqueles dos óxidos puros. Este comportamento está de acordo com a natureza higroscópica da alumina e também reflete seu alto valor de área superficial específica, o que favorece uma maior quantidade de espécies voláteis adsorvida.

4.4 Difração de Raios X

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos precursores da alumina (Amostra A), de magnésia (Amostra M) com os picos de difração associados aos respectivos planos cristalográficos. A Tabela 5 apresenta as distâncias interplanares das Amostras A, M antes da calcinação e das Amostras M e AM02, após a calcinação.

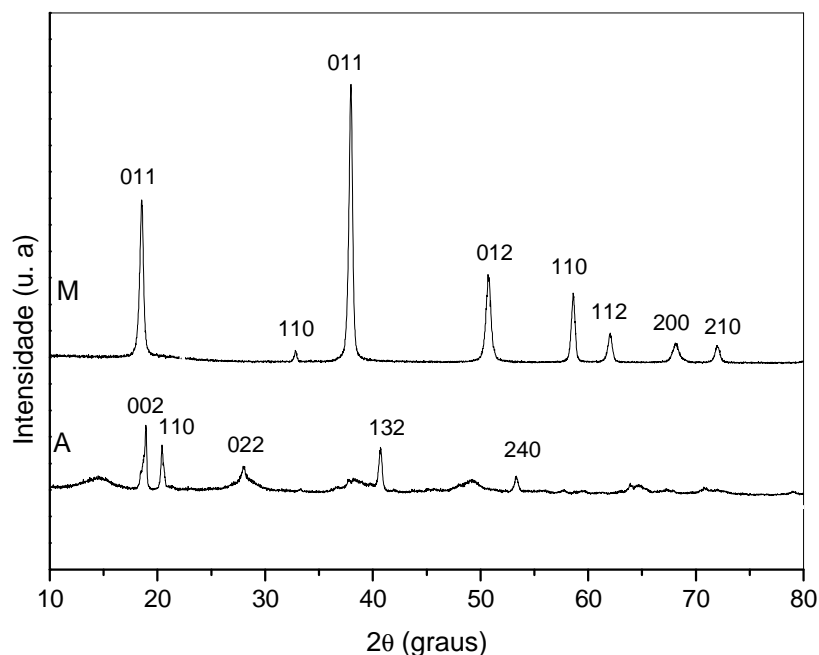


Figura 15. Difratoograma de raios X dos precursores do óxido de alumínio (Amostra A), de magnésio (M). Os números indicam os planos cristalográficos.

O precursor da Amostra A apresentou o perfil de difração de um hidróxido de alumínio do tipo polimorfo da gibsitita conhecido como baierita (sistema monoclinico) [ICSD 882256 e 770117]. Foi, também, observado um halo amorfo centrado em 2θ igual a 15 graus, que pode indicar a presença de espécies amônio em interação com alumina ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [ICSD 010027; ICSD 069880]. O precursor do óxido de magnésio (não apresentado) apresentou um perfil cristalográfico do hidróxido de magnésio cristalino (sistema hexagonal) conhecido como brucita, nome do mineral em que é encontrado, na natureza [ICSD 081139]. O difratograma da Amostra AMO2 apresentou picos mais largos do que os dos precursores puros. Isso pode indicar diminuição de tamanho de partícula e/ou da cristalinidade do precursor em relação às demais amostras. Este sólido apresentou um perfil amorfo de difração típico de óxido hidróxido de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$) e do hidróxido de alumínio e magnésio hidratado ($\text{MgAl}(\text{OH})_{14}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) [PACKTER, 1989] e preparado em baixas temperaturas e em presença de espécies nitrato [TSYGANOK, 2003].

Tabela 5. Distâncias interplanares (d) dos precursores dos óxidos de alumínio (A*) e do óxido de magnésio (M*), dos óxidos de magnésio (M) e Al/Mg razão molar 0,2 (AM02) e das Fichas ICSD e fases identificadas. H = fase hexagonal; M = fase monoclinica e C = fase cúbica de face centrada.

ICDS 200413	ICSD 81139	ICSD 064930	d (Å) ± 0,05				Fases
			A*	M*	M	AM02	
-	-	1,212	-	-	1,212	1,212	C
-	-	1,266	-	-	1,266	1,266	C
-	1,302	-	-	1,302	-	-	H
-	1,485	-	-	1,485	-	-	H
-	1,355	-	-	1,355	-	-	H
-	1,358	-	-	1,358	-	-	H
-	-	1,484	-	-	1,484	1,485	C
-	1,564	-	-	1,564	-	-	H
-	1,777	-	-	1,778	-	-	H
-	-	2,099	-	-	2,099	2,100	C
2,217	-	-	2,217	-	-	-	M
-	2,348	-	-	2,348	-	-	H
-	-	2,424	-	-	2,424	2,425	C
-	2,71	-	-	2,709	-	-	H
4,337	-	-	4,34	-	-	-	M
4,369	-	-	4,352	-	-	-	M
4,369	-	-	4,357	-	-	-	M
-	4,701	-	-	4,71	-	-	H
4,711	-	-	4,744	-	-	-	M

Na Figura 16, são mostrados os difratogramas dos óxidos metálicos obtidos após a calcinação, com os picos de difração associados aos planos cristalográficos das amostras. No caso da Amostra A (alumina), também são observados picos largos e de baixa intensidade, próprios de material com baixa cristalinidade ou pequeno tamanho de partícula. No caso das amostras com alto teor de alumínio (Al/Mg = 2 e 5), as condições

de calcinação brandas (<500 °C), favoreceram a formação de sólidos com estrutura do tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [MACEDO, 1999; CARVALHO, 2009]. Comparando-se as curvas dessas amostras, nota-se um leve deslocamento dos dois últimos halos amorfos para valores de ângulos mais baixos, à medida que aumenta o teor de magnésio no sólido. Isso, aliado à ausência de picos de difração característicos do óxido de magnésio, sugere que não houve formação de fases segregadas nas Amostras AM2 e AM5. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de formação de fases segregadas em pouca quantidade, ou formada por partículas de pequeno tamanho, inviabilizando a sua detecção por difração de raios X. O desaparecimento dos picos de maior intensidade, presentes nos precursores, indica a decomposição das espécies óxido hidróxido de alumínio da rede do sólido, e que as espécies hidroxila, próprias do material alumina e identificadas por FTIR, encontram-se dispersas na superfície. Porém, a natureza amorfa desse material impede conclusões precisas sobre a formação de uma solução sólida.

O óxido de magnésio foi identificado como uma fase periclase cúbica de face centrada, nome do mineral formado por esse óxido [ICSD 064930]. O óxido misto com o teor mais elevado de magnésio (Amostra AM02) apresentou perfil cristalográfico semelhante ao do óxido de magnésio, não mostrando inflexões relativas à alumina amorfa. Isso significa que no sólido com razão Al/Mg 0,2, a alumina presente está dispersa na rede do óxido de magnésio, formando uma única fase, ou está formando uma fase segregada em pouca quantidade ou formada por partículas pequenas o suficiente para não serem detectadas pela técnica.

A estabilidade e o comportamento estrutural das amostras de suporte misto foram avaliados por medidas de difração de raios X, conduzidas em diferentes temperaturas, mediante aquecimento *in situ*. A Figura 17 mostra os resultados obtidos. Na amostra com teor mais elevado de magnésio (AM02), a similaridade do perfil cristalográfico dessa amostra com o óxido de magnésio puro sugere que o teor de óxido de alumínio presente não excedeu o seu limite de solubilidade no óxido de magnésio. Somente a partir de 650 °C é possível observar picos, também de fase cúbica, referente ao aluminato de magnésio. O mesmo comportamento foi observado com a Amostra AM5, em que as características cristalográficas mantiveram-se iguais às do óxido de alumínio puro.

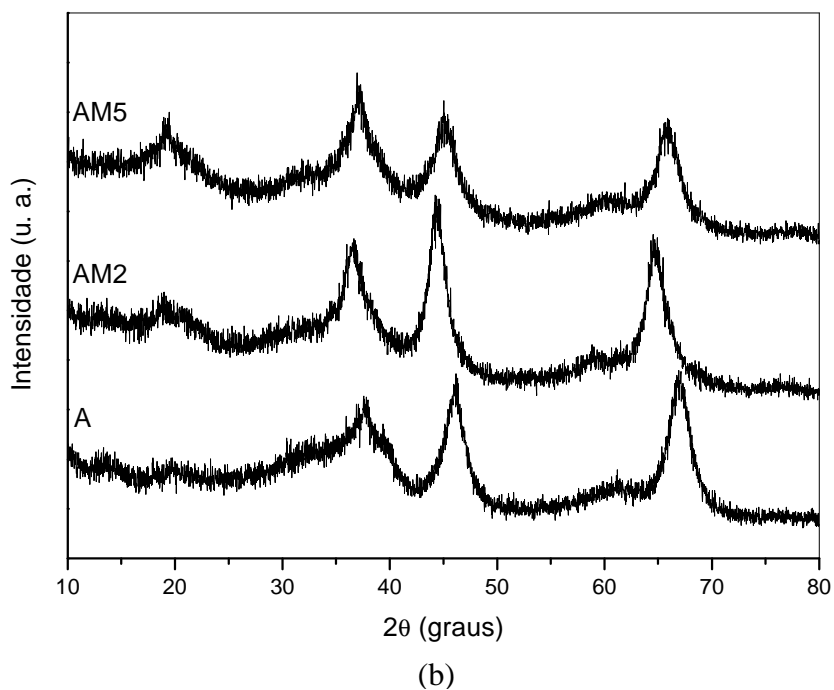
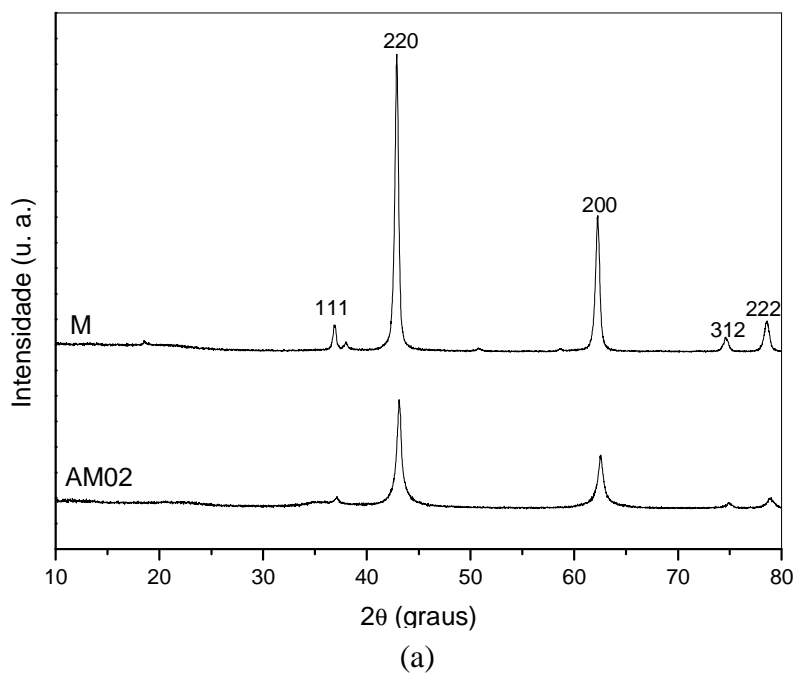


Figura 16. Difratogramas de raios X dos (a) óxidos de alumínio (A) e dos óxidos de alumínio e magnésio nas razões Al/Mg 2 (AM2) e 5 (AM5) e do (b) óxido de magnésio (M) e de alumínio e magnésio na razão Al/Mg 0,2 (AM02). Os números indicam os planos cristalográficos.

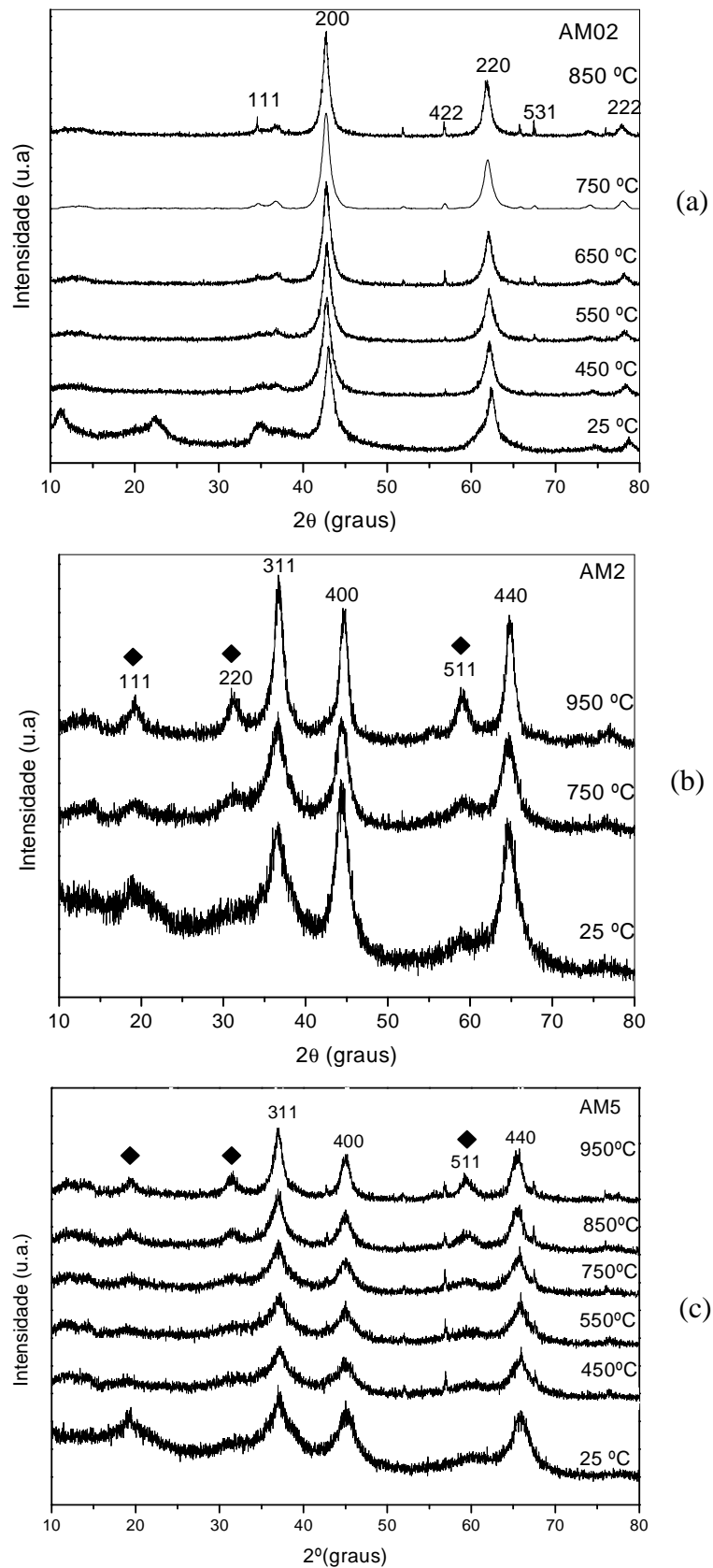


Figura 17. Difratoograma de raios X obtidos com aquecimento *in situ* das amostras de óxido de alumínio e magnésio nas razões: (a) Al/Mg=0,2 (AM02), (b) 2 (AM2) e (c) 5 (AM5). Os números indicam os planos cristalográficos. Aluminato de magnésio na fase espinélio (◆).

Nos difratogramas da Amostra AM2, não se observou nenhuma mudança de fase significativa até 750 °C. Porém, a 950 °C, o aparecimento de picos nos valores de $2\theta=19, 34$ e 60 , indica a formação de aluminato de magnésio com estrutura do tipo espinélio (fase cúbica) [ICSD 040030]. O mesmo comportamento foi observado com a Amostra AM5. Resultados semelhantes, envolvendo uso de diferentes rotas de preparação de aluminato de magnésio do tipo espinélio, foram obtidos por outros autores [GUO, 2004]. Neste, os autores identificaram esta fase a 500 °C e atribuíram este fato ao uso do precursor álcool polivinílico. Além disso, as transformações de fase a partir de 700 °C, observados nos difratogramas da Figura 16, estão em concordância com os resultados de termogravimetria e análise térmica diferencial.

Em um trabalho em que se investigou a dopagem de óxido de magnésio em um catalisador do tipo Ni/Al₂O₃ para emprego na reforma a vapor, foi observado através dos resultados de DRX, que a segregação do óxido de magnésio ocorria em valores da razão Al/Mg inferiores a 1. Neste caso, foi utilizada uma temperatura de calcinação alta (900 °C) e o método de impregnação [KOO, 2008]. No presente trabalho, foi observado que a amostra com razão Al/Mg 0,2, não apresentou perfil de difração que indicasse a formação de fases segregadas. Esta diferença de comportamento do sólido, comparando com o trabalho mencionado, pode ser relacionada, não somente com a temperatura de calcinação moderada utilizada (450 °C), como também com o método de síntese. Em outro trabalho [JIANG, 2001], em que os óxidos foram preparados em condições mais amenas (calcinação em 500 °C) e comparados com hidrotalcitas, a segregação de óxido de magnésio na alumina ocorreu em razões molares Al/Mg inferiores a 4,6; a partir desta temperatura, começaram a aparecer os picos de difração característicos do óxido de magnésio. Isso expressa o quanto a dificuldade de solubilidade do magnésio na alumina é dependente das condições de preparação, além do teor do metal.

4.5 Medida de Área Superficial Específica e da Porosidade

Os valores de área superficial específica são apresentados na Tabela 6. Pode-se observar que a área da alumina foi superior à do óxido de magnésio, enquanto os óxidos contendo os dois metais nas razões Al/Mg iguais a 0,2 e 2 apresentaram valores intermediários. A amostra com teor mais baixo de magnésio (AM5) apresentou um valor de área superficial específica igual à da alumina pura, considerando o erro

experimental de medida. Esses resultados indicam que, nessa amostra, o teor de magnésio empregado foi adequado, pois não diminuiu a área superficial específica do sólido, em concordância com outros trabalhos [CHOO, 2005]. A elevada área superficial específica medida, característica da γ -alumina e dos óxidos com magnésio é útil em confirmar a eficiência do método de preparação. A maioria dos trabalhos [SEHESTED, 2001; GUO, 2004; PARMENTIER, 1998], que estudam a presença de magnésio no suporte, emprega o óxido na fase espinélio, que só é formado em altas temperaturas, o que traz como desvantagem uma significativa diminuição da área superficial específica do catalisador.

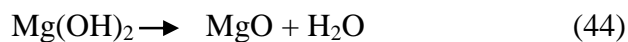
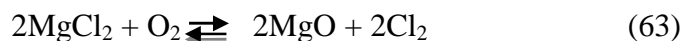
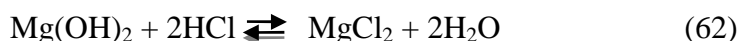
Tabela 6. Valores de área superficial específica das amostras: alumina (A), magnésia (M) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg 0,2 (AM02), 2 (AM2) e 5 (AM5). A letra P indica a presença de platina nos sólidos.

Amostra	Sg (m ² . g ⁻¹)
A	319
M	22
AM02	93
AM2	174
AM5	318
PA	273
PM	49
PAM02	180
PAM2	191
PAM5	288

A partir desses resultados, pode-se observar que a adição de alumínio à magnésia aumenta a área superficial específica do sólido. Este efeito aumenta com o teor de alumínio e pode ser relacionado à mudança da estrutura de periclase para a alumina, como observado por difração de raios X. Um efeito inverso pode ser observado ao se adicionar magnésio à alumina, em teores crescentes, quando ocorre a mudança da estrutura de alumina à periclase.

As áreas superficiais específicas foram alteradas com a incorporação de platina nos sólidos, como pode ser observado na Tabela 6. No caso dos sólidos com teor mais elevado de magnésio (Amostras PAM02 e PAM2) ou do material sem alumínio (PM), a área superficial específica aumentou após a impregnação da platina. Isso pode ser associado à dissolução de partículas do sólido, durante a impregnação da platina e posterior reação entre o óxido e hidróxido de magnésio (de caráter básico) com os componentes ácidos da solução do ácido hexacloroplatínico; isto deve ter conduzido à formação de um sólido mais poroso e/ou com partículas de menor tamanho. Além disso, a liberação do cloro residual no sólido, durante a calcinação, pode ter favorecido um aumento de porosidade nestes materiais [PRINETTO, 2004]. No caso da amostra com baixo teor de magnésio (PAM5), houve uma diminuição da área superficial específica devido à incorporação da platina, que pode ser atribuída à etapa adicional de calcinação, levando à sinterização do sólido e/ou ao bloqueio das partículas metálicas nos poros do suporte. Além disso, as análises por isotermas de adsorção, indicaram que o óxido de magnésio apresenta diâmetro de poro superior à alumina, o que pode ter desfavorecido o bloqueio de poros pelos cristais de platina neste material.

As Equações 46 e 62 descrevem as reações que podem ocorrer durante o processo de impregnação da platina no suporte, com altos teores de magnésio. As Equações 44 e 63 referem-se ao processo de calcinação [PRINETTO, 2004].



Além da área superficial específica, o formato e tamanho dos poros influenciam os fenômenos de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos e podem interferir na seletividade da reação. Torna-se com isso, importante para a compreensão do comportamento cinético da reação, o conhecimento da porosidade do catalisador [HAGEN, 1998].

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio dos suportes. Todas as isotermas mostraram uma malha de histerese, devido à resistência de transferência de massa dos poros para a fase gasosa. Isso indica a presença de mesoporos nos sólidos. De modo geral, as amostras apresentaram isotermas do tipo II, que é típico de sólidos com mesoporos (2 a 50 nm), nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar. A adição de magnésio, ao suporte, causa um deslocamento da malha de histerese para valores mais altos de pressão relativa, indicando um aumento no volume de mesoporos.

Na Figura 19 pode-se observar a curva de distribuição do tamanho de poros. O óxido de magnésio apresenta uma distribuição de tamanho de poros bimodal em 20 e 70nm, em concordância com outros trabalhos da literatura [KUMAR, 2004; JIANG, 2001]. A alumina apresenta um perfil com distribuição unimodal de tamanhos de poros em torno de 6 nm, em concordância com outros trabalhos, em que foram obtidos valores típicos de 6 a 40 nm [CHORKENDORFF, 2003].

Em um trabalho que empregou esse mesmo tipo de material e condições de calcinação semelhantes, foram observados diâmetros de poros numa faixa de 2 a 6 nm. Uma vez que, neste caso, a adição do magnésio na alumina ocorreu por impregnação, a diferença nos resultados, em relação ao presente trabalho, pode ser atribuída ao método de co-precipitação aqui empregado [JIANG, 2001].

As curvas de distribuição de tamanho de poros podem ser associadas aos valores de área superficial específica. A alumina apresenta poros menores, porém com maior volume do que o óxido de magnésio. Dessa forma, a adição de alumínio ao suporte provoca o aumento no volume de poros e diminui seu tamanho. Isso explica a diminuição da área superficial específica do suporte com o aumento do teor de magnésio. Vale ressaltar que a porosidade da alumina é um dos fatores importante para sua aplicação em catálise uma vez que serve de barreira física para evitar a sinterização da fase ativa [FARRAUTO, 1999; CHORKENDORFF, 2003].

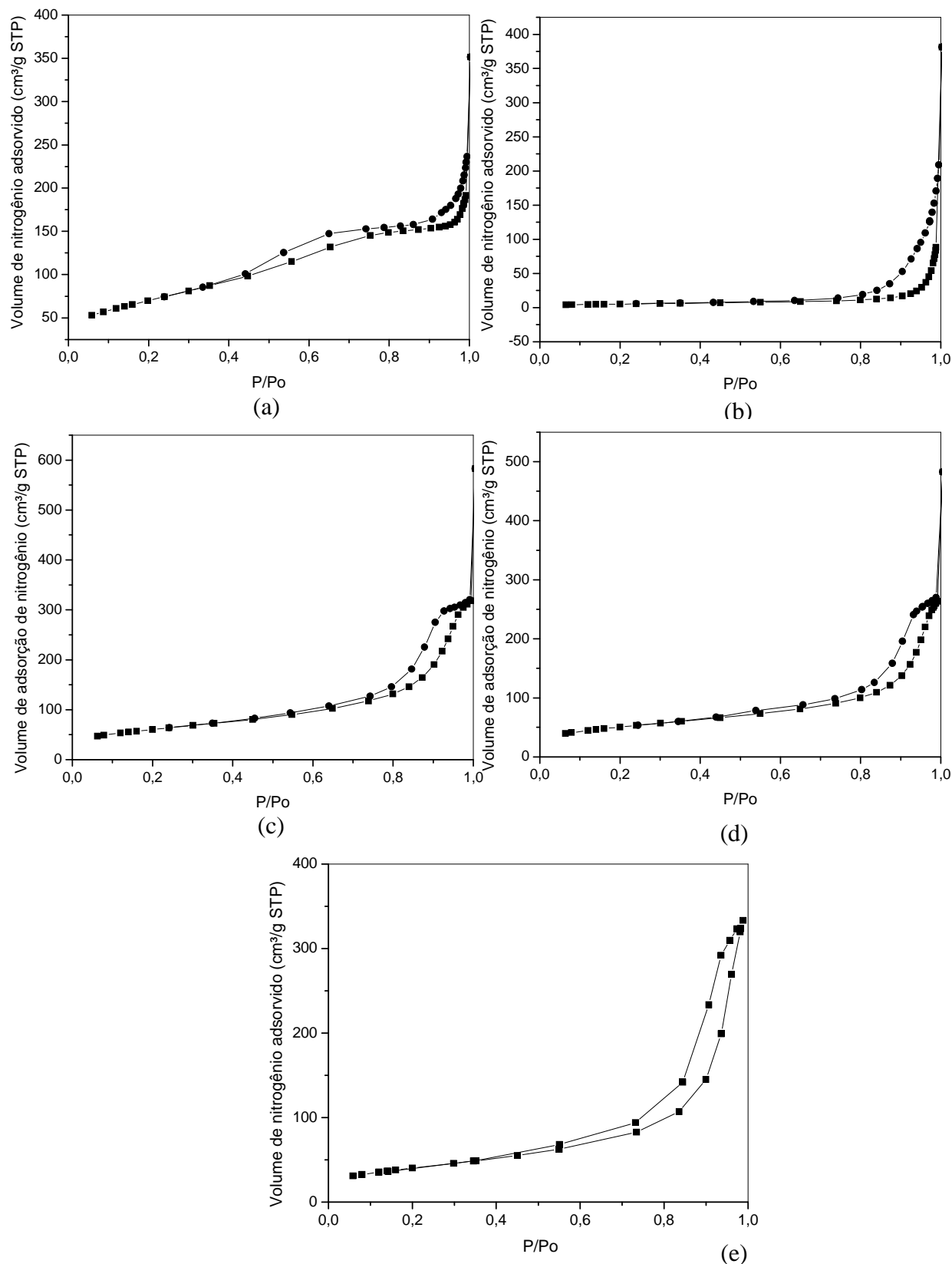


Figura 18. Isothermas de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras: (a) alumina (Amostra A); (b) óxido de magnésio (Amostra M) e suportes contendo alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg igual a (c) 0,2 (Amostra AM02); (d) 2 (Amostra AM2) e (e) 5 (Amostra AM5).

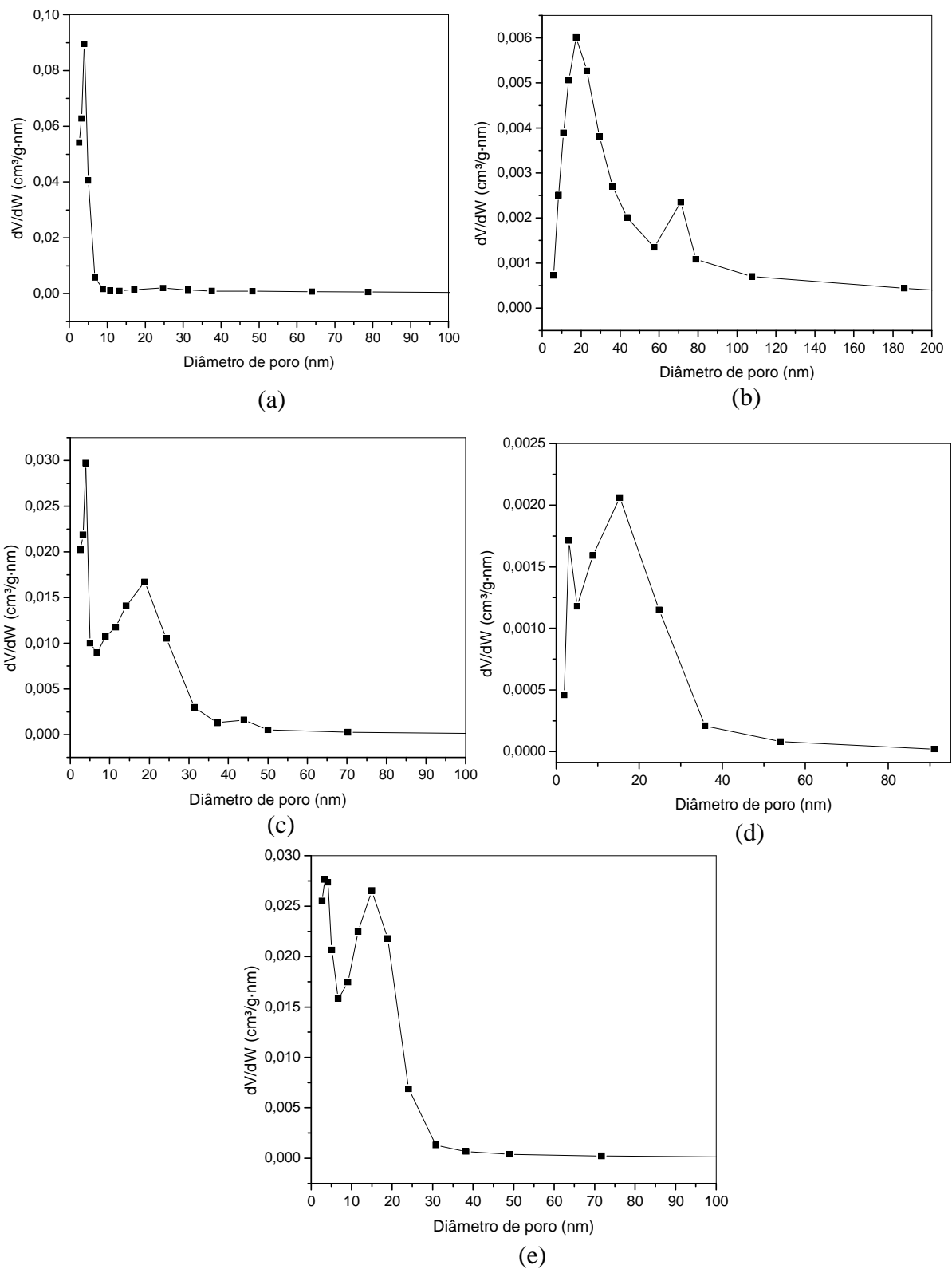


Figura 19. Curvas de distribuição de poros, obtidas método BJH, das amostras: (a) alumina (Amostra A); (b) óxido de magnésio (Amostra M) e suportes contendo alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg igual a (c) 0,2 (Amostra AM02); (d) 2 (Amostra AM2) e (e) 5 (Amostra AM5).

4.6 Redução a Temperatura Programada

A Figura 20 mostra os perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores e no anexo são mostradas as curvas separadas. Em todos os casos, pode-se observar diferentes etapas de redução da platina, que indicam diferentes graus de interação do óxido de platina com o suporte e/ou variados tamanhos de partículas.

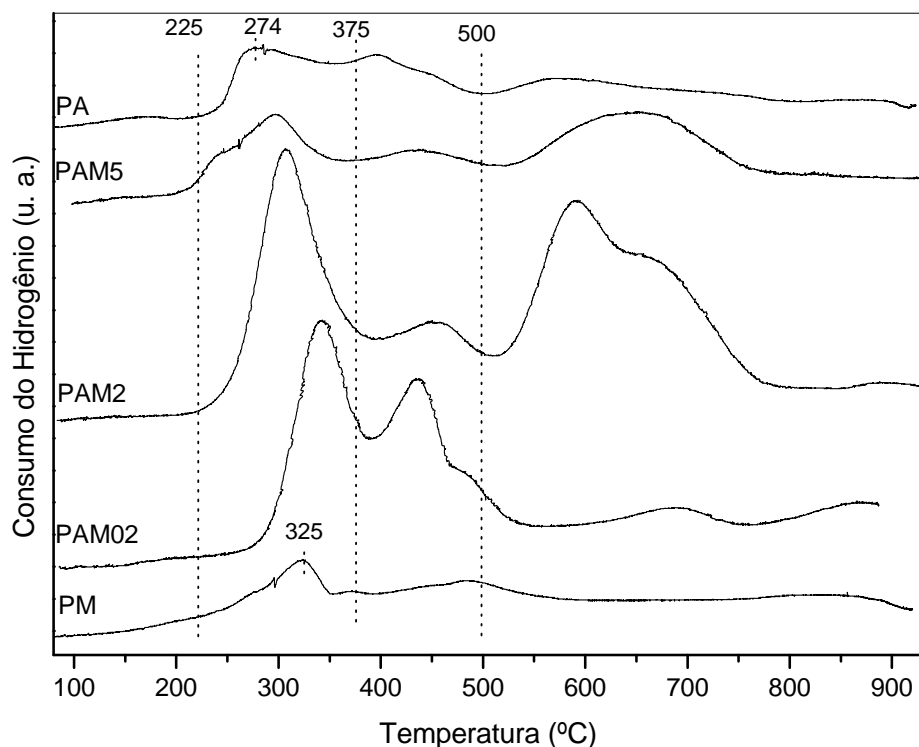
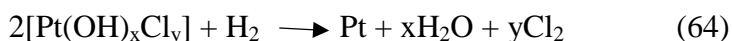


Figura 20. Perfis das curvas de redução dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), magnésia (PM) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares Al/Mg 0,2 (AM02), 2 (AM2) e 5 (AM5). As curvas estão em escalas diferentes.

Na curva da amostra com o teor mais alto de alumínio (PAM5), e naquela sem magnésio (PA), observa-se um ombro em cerca de 150 °C, atribuído à redução de cristais de óxido de platina em fraca interação com o suporte [BELLIDO, 2008]. Este ombro desaparece nas curvas das demais amostras indicando que a presença do magnésio, no suporte, aumenta a interação do óxido de platina com o suporte, dificultando sua redução. Este comportamento também foi observado em catalisadores de níquel suportado em zircônia dopada com magnésio. Além disso, o perfil de redução apresentado na Figura 20, com o deslocamento da temperatura de redução para valores

mais altos e alargamento dos ombros, também foi observado em catalisadores de rutênio suportado em um material de mesma formulação química, indicando assim a natureza química desse suporte em dificultar a redução de metais nobres [CARVALHO, 2003; 2009].

As curvas de todas as amostras apresentaram uma etapa de redução correspondente a um pico na região de 225 a 375 °C, com um máximo de consumo de hidrogênio a 274 °C, na curva da Amostra PA. As demais amostras apresentaram um comportamento similar, mas com a temperatura de máximo consumo de hidrogênio deslocada para temperaturas mais elevadas com o aumento do teor de magnésio; a Amostra PM apresenta o deslocamento máximo, situado em 325 °C. Os picos de redução em temperaturas mais baixas são atribuídos à redução de cristais de óxidos de platina de tamanhos maiores e com moderada interação com o suporte [LIESKE, 1983]. Por outro lado, os picos observados em temperaturas acima de 250 °C também são atribuídos a espécies oxiclорadas de platina, como mostra a Equação 64 [CARVALHO, 2001; 2003].



Nas amostras contendo alumínio e magnésio, o máximo de consumo de hidrogênio do segundo ombro varia entre 430 a 455 °C, enquanto o ombro alarga-se em uma faixa de 400 a 475 °C. A redução de platina suportada em alumina na região de 400 °C é atribuída a cristais deste metal com forte interação com o suporte [CARVALHO, 2004]. O fato de haver deslocamento dos picos, entre 375 e 500 °C, para temperaturas mais elevadas nas amostras dos suportes mistos, quase não aparecendo naquelas de óxidos puros, pode também indicar a redução de cristais de platina em interação com ambos os óxidos. Vale ressaltar que não foi identificada a formação de óxidos mistos nos resultados de difração de raios X, do tipo MgAl_2O_4 , mas intermediários amorfos. Dessa forma, as espécies de platina na superfície do sólido provavelmente interagiram com compostos de naturezas químicas variadas, em consequência da heterogeneidade superficial, o que é refletido na não uniformidade e falta de simetria do perfil da curva de redução.

A última etapa de consumo de hidrogênio, mais evidente nos óxidos mistos, ocorre acima de 500 °C. Além do magnésio, em outros trabalhos, envolvendo o catalisador de platina suportado em alumina dopada com zircônia, também foi

constatado um consumo de hidrogênio nesta faixa de temperatura, indicando assim o efeito de alguns metais em dificultar a redução da platina suportada em alumina [GUARIDO, 2007]. Em outro estudo, enfocando o efeito do método de preparação nas propriedades texturais de catalisadores do tipo Pt/ γ -Al₂O₃, os autores indicaram que a presença de cloro no suporte (1 %), além de favorecer a formação de espécies de platina oxiclорadas de alta mobilidade, pode também resultar em interações do tipo óxidos clorado de alumínio e platina (Pt-O-Al-Cl), dificultando ainda mais a redução da platina [QUITANA, 1999]. Além disso, os estudos do comportamento do catalisador de platina oriundo do ácido hexacloroplatínico, envolvendo a calcinação desse material em diferentes temperaturas, mostraram a formação de espécies hidroxiclорadas de platina ([P⁴⁺(OH)_xCl_y]). Neste caso, observou-se que, mesmo com o aumento da temperatura de calcinação, o cloro presente no sólido conduziu à formação de espécies de difícil redução. Este tem sido um comportamento típico de catalisadores de platina suportada em alumina com teor alto de cloro (>1 %) [LIESKE, 1983; BORGNA, 1999]. Dessa forma, a ocorrência da redução da platina em temperaturas mais altas, nos sólidos deste trabalho, pode ser relacionada tanto à presença do metal alcalino terroso quanto à de cloro residual. Além disso, outras espécies oriundas dos reagentes precursores e fortemente adsorvidas no sólido, e, portanto não eliminados na etapa de preparação que antecede a redução, também podem estar sendo reduzidas.

4.7 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

É conhecido [HAGEN, 2006] que a alumina é um material rico em centros ácidos do tipo Bronsted (protônicos) e Lewis (não protônicos e aceptores de elétrons). Uma das fontes de formação desses centros ácidos, na alumina, é a desidratação e o desequilíbrio de carga oriundo de hidroxilas superficiais, como exemplificado na Figura 21.

No óxido de magnésio sólido, por outro lado, há uma maior tendência de ocorrer a formação de centros básicos de Lewis. Uma das fontes de centros básicos na superfície do óxido de magnésio é a clivagem heterolítica da molécula de água, como mostra a Figura 22. A mistura dos dois óxidos pode, então, amenizar o efeito ácido da alumina por efeito indutivo (centros de Lewis) e a neutralização de parte dos centros ácidos de Bronsted [STONE, 1999; HAGEN, 2006].

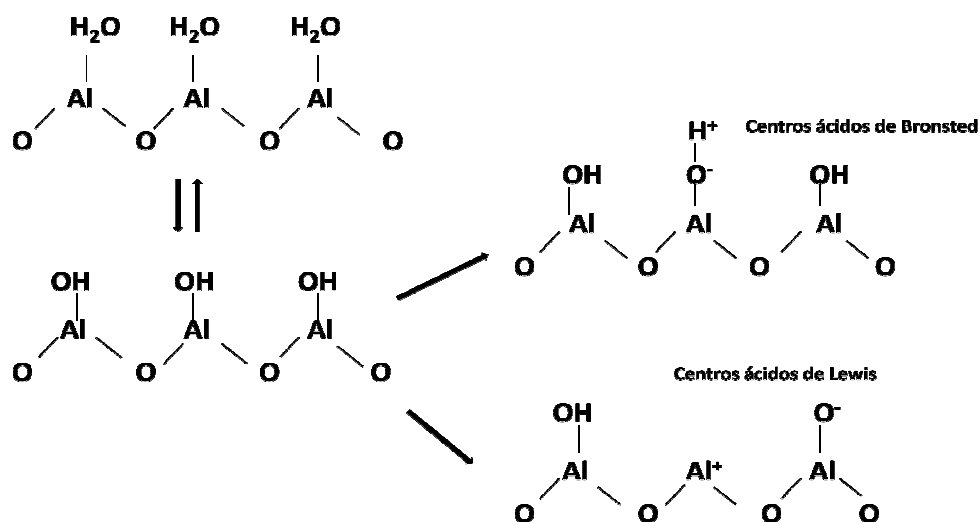


Figura 21. Modelo da rota de formação de centros ácidos na superfície da alumina [HAGEN, 2006].

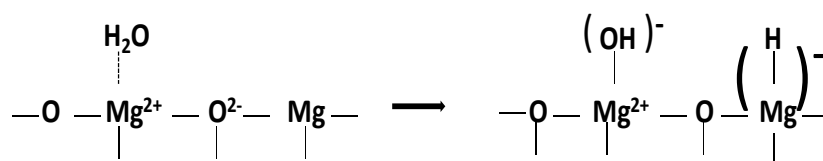


Figura 22. Modelo da rota de formação de centros básicos na superfície da alumina na presença de umidade [HAGEN, 2006].

No presente trabalho, a medida de acidez foi realizada medindo-se o volume de amônia adsorvida no sólido. Tendo em conta o caráter básico da molécula de amônia, em função de um par de elétrons livre, presentes no átomo de nitrogênio, a sua adsorção será proporcional ao número de centros ácidos (Figura 23). A permanência da molécula adsorvida com o aumento da temperatura expressa a força de ligação e, conseqüentemente, o grau de força ácida dos centros existentes [MANRÍQUEZ, 2004].

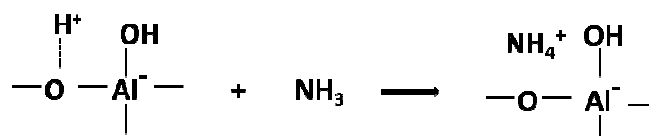


Figura 23. Modelo de adsorção de amônia na superfície da alumina por centro ácido de Brønsted [HAGEN, 2006].

As curvas de dessorção de amônia à temperatura programada são mostradas na Figura 24. Podem ser observados diferentes perfis, indicando que as amostras apresentam variados graus de acidez. O volume total de amônia adsorvido, expressando a acidez total e a força dos centros ácidos medida através da faixa de temperatura de dessorção, é mostrado na Tabela 7.

De modo geral, pode-se observar que a adição de magnésio no suporte, com exceção da Amostra AM5, diminuiu a acidez total do sólido. Entretanto, o número e a força dos centros ácidos diferem de forma não linear.

A amostra de platina suportada em alumina (PA) e a que contém pouca quantidade de magnésio (PAM5) apresentaram perfis de curvas similares. Porém, a Amostra PAM5 apresentou um valor de acidez total mais elevado que a amostra sem magnésio (PA). Por outro lado, na distribuição de força ácida da Amostra PAM5, houve um aumento dos centros de fraca e moderada acidez e diminuição dos centros de forte acidez, indicando o efeito do óxido de magnésio em moderar a acidez forte da alumina, Esses resultados estão em concordância com outros trabalhos [JIANG, 2001; COSIMO, 1998]. Além do efeito indutivo provocado por centros aniônicos na superfície do óxido de magnésio, sobre os centros catiônicos da alumina, alguns autores [ABERUAGBA, 2002; KUMAR, 2004] têm atribuído esses efeitos às mudanças estruturais. Porém, no presente trabalho, não foram observadas diferenças significativas nos resultados de DRX entre as Amostras A e AM5. Entretanto, pode-se considerar a existência de mudanças estruturas na superfície dos sólidos, conduzindo a esses resultados.

As Amostras PAM02 e PAM2 mostraram uma predominância de centros de acidez forte em relação aos de fraca acidez, tomando como referência a Amostra PA. Isso pode ser observado pelo aumento da intensidade dos picos em temperatura elevadas (> 300 °C) e pela distribuição de centros ácidos na Tabela 7. O comportamento da Amostra PAM2 foi inverso ao da Amostra PAM5, no que diz respeito à distribuição de centros ácidos. A dessorção de amônia em temperatura superiores a 500 °C é atribuída à presença de centros ácidos de Bronsted, resultando na formação de íons amônio fortemente adsorvidos, como mostra a Figura 23 [CARVALHO, 2009]. Por outro lado, a curva da amostra de platina suportada em óxido de magnésio puro (PM) apresenta um ombro na faixa de 125 a 225 °C, indicando uma predominância de centros de baixa acidez.

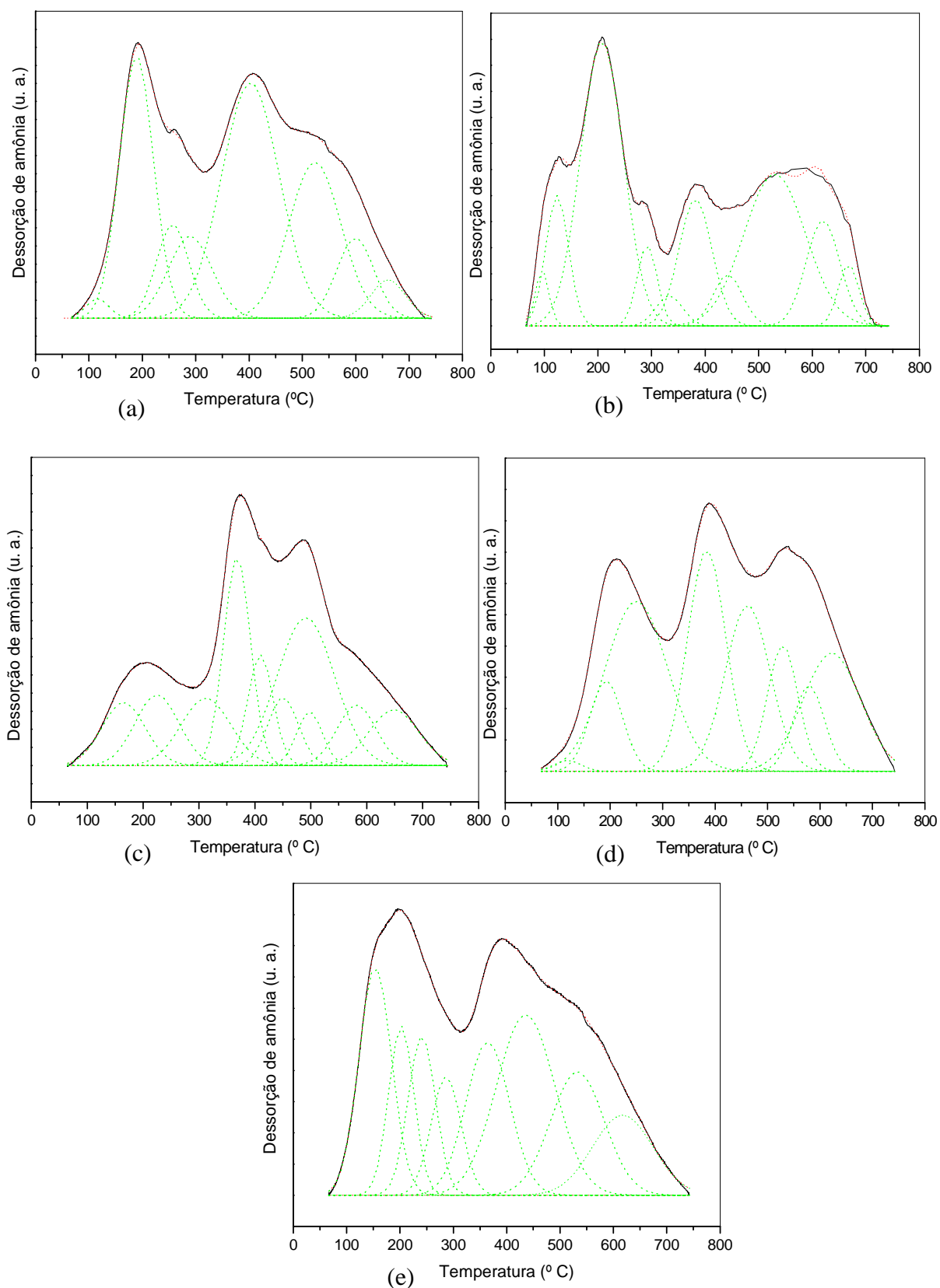


Figura 24. Curvas de TPD de amônia das amostras de platina suportada (a) em alumina (PA); (b) óxido de magnésio (PM) e óxidos de alumínio e magnésio com razão molar Al/Mg igual a (c) 0,2 (PAM02); (d) 2 (PAM2) e (e) 5 (PAM5).

Tabela 7. Medida de acidez total e distribuição de centros ácidos dos catalisadores de platina suportada em alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e óxidos de alumínio e magnésio com razão molar Al/Mg igual a 0,2 (PAM02), 2 (PAM2) e 5 (PAM5).

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ ads.g}^{-1}$)	Distribuição dos centros ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ ads.g}^{-1}$)		
		<300 °C (fracos)	300-500 °C (moderados)	>500 °C (fortes)
		PA	48,5	16,9 (35%)
PM	20,9	9,5 (46 %)	3,6 (17 %)	7,8 (37 %)
PAM02	15,9	4,2 (26 %)	5,4 (34 %)	6,3 (39 %)
PAM2	39,8	12,8 (32 %)	14,7 (37 %)	12,3 (31 %)
PAM5	159,0	67,7 (43 %)	65,1 (41 %)	26,2 (16 %)

A acidez observada na superfície de sólidos pode ser atribuída, além da natureza química própria da superfície desses materiais, como ilustrado nas Figuras 21 a 23, à presença de espécies alheias. Entre elas, os íons cloreto presentes na superfície que, devido à sua alta eletronegatividade, aumentam a formação de centros catiônicos por efeito indutivo. Dessa forma, os íons cloreto residuais podem também ser os responsáveis, por exemplo, pela acidez observada na Amostra PM, bem como ter contribuído para os elevados valores de acidez total observados na Amostra PAM5. Estes resultados diferem dos encontrados em um trabalho anterior, em que se utilizou esses suportes impregnados com rutênio (cujo precursor é menos clorado) [CARVALHO, 2009], corroborando-se, assim, essa idéia.

De um modo geral, esses resultados estão de acordo com aqueles da literatura de que as propriedades ácidas de óxidos do tipo $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ podem ser controladas com o uso de alumínio e magnésio em proporções adequadas [KUMAR, 2004; CARVALHO, 2009]. Por outro lado, a mistura dos dois óxidos e/ou o método de preparação dificultam a eliminação de cloro residual, o que pode dificultar a interpretação dos resultados de acidez e o seu controle [SEHESTED, 2001].

4.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier usando. Monóxido de Carbono como Molécula Sonda

O monóxido de carbono, a amônia, o monóxido de nitrogênio e a piridina são freqüentemente utilizados como moléculas sonda dos centros ácidos em sólidos, pois possuem propriedades eletrônicas, como pares de elétrons livres, que proporcionam interações do tipo ácido/base, auxiliando a compreensão da natureza da superfície dos sólidos. No caso do monóxido de carbono, a afinidade de seus elétrons com os orbitais d dos metais de transição, o torna uma molécula sonda muito utilizada na compreensão do estado químico desses metais. A partir do estudo por espectroscopia no infravermelho da vibração da ligação C-O do monóxido de carbono adsorvido, é possível inferir sobre a força de ligação da molécula com o metal e, conseqüentemente, sobre a densidade eletrônica do metal e a influência de sua vizinhança. Dessa forma, o efeito do suporte no estado eletrônico da platina pode ser investigado por quimissorção de monóxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador [CHORKENDORFF, 2003].

Os espectros informam, pela região de freqüência, o grau de vibração da ligação C-O, e, conseqüentemente, a força dessa ligação. A força da ligação C-O é, geralmente, inversamente proporcional à força da ligação dessa molécula com a platina, ou seja, quanto maior a freqüência registrada, menor o grau de interação da molécula com o metal. A densidade eletrônica da platina, que está relacionada ao tamanho da partícula e ao grau de interação com o suporte, influencia a retrodoação entre o orbital 2π antiligante da molécula de monóxido de carbono com o átomo de platina, como mostra o modelo na Figura 25. Dessa forma, uma maior densidade eletrônica nas partículas de platina resulta no aumento da força de ligação da molécula com o metal [BASOLO, 1965].

Um estudo [BOURANE & BIANCHI, 2003] no qual se investigou o efeito do aumento da concentração de platina suportada em alumina, sobre o diâmetro de partículas por espectroscopia no infravermelho, empregando monóxido de carbono como molécula sonda, mostrou que quanto maior o tamanho das partículas, maior o deslocamento da banda para regiões de baixa freqüência, indicando que o aumento do tamanho das partículas de platina diminuiu a força de ligação C-O e, então, maior é a interação com o metal.

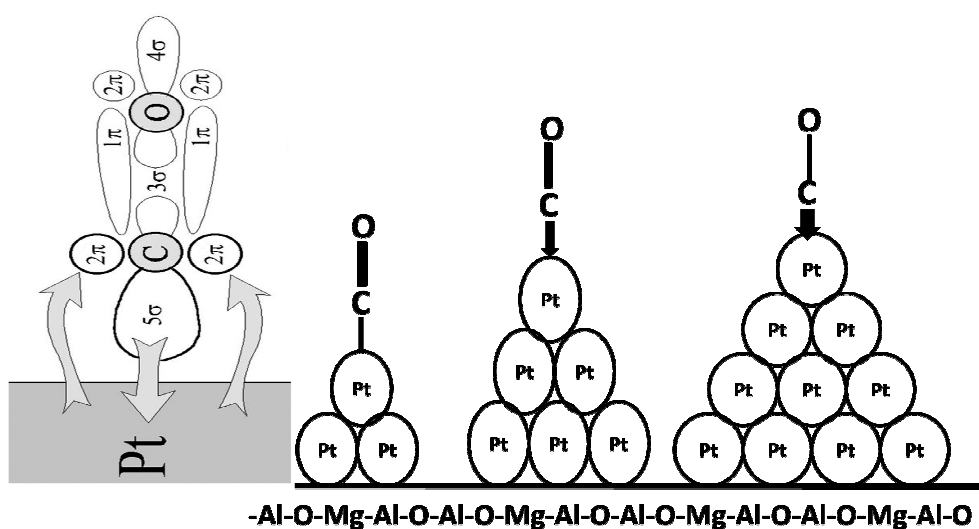


Figura 25. Modelo do mecanismo de adsorção de monóxido de carbono em platina e o efeito do tamanho de partícula [HAGEN, 2006, adaptado].

Foram obtidos espectros das Amostras PA, PM, PAM2 e PAM5, como pode ser visto na Figura 26. Em todos os casos, observou-se o aparecimento de bandas na faixa de 1980 a 2150 cm^{-1} , que após deconvolução, mostram variados valores de frequência para cada amostra, indicando assim que se formaram partículas de platina em diferentes estados eletrônicos e/ou variados tamanhos.

As bandas mais intensas na região de 2073 e 2072 cm^{-1} dos espectros das Amostras PA e PM, respectivamente, foram deslocadas para valores de mais baixa energia nas Amostras PAM2 (2067 cm^{-1}) e PAM5 (2055 cm^{-1}) indicando que houve um aumento da interação ou do tamanho de partículas, resultando em um aumento da densidade eletrônica do metal. A banda na região de 2070 cm^{-1} , observada na amostra do suporte puro, têm sido atribuída às moléculas de monóxido de carbono adsorvidas em partículas grandes de platina. Além disso, alguns estudos [BOURANE & BIANCHI, 2003], nos quais se investigou o catalisador de platina suportada em γ -alumina, atribuem as vibrações dessa região do espectro a partículas de platina de $0,44\text{ nm}$ de diâmetro. As amostras de suporte puro apresentam ainda banda menos intensa na região de 2045 e 2010 cm^{-1} (Amostra PA) e 2051 e 2029 cm^{-1} (Amostra PM). No caso do deslocamento da banda mais intensa, em 2070 cm^{-1} , nos suportes puros para valores de mais baixa frequência nos mistos, pode indicar que a presença do magnésio, no suporte, favorece a formação de partículas de platina com densidade eletrônica mais alta

[ARCOYA, 2003], devido a um aumento no tamanho das partículas de platina ou do grau de interação com o suporte, como mostram os resultados de TPR. No caso da Amostra PAM2, a extensão da curva para valores de frequência abaixo de 1980 cm^{-1} pode indicar a adsorção do monóxido de carbono na forma de ponte ou diferentes estados eletrônicos da platina [NIEMANTSVERDIET, 2007].

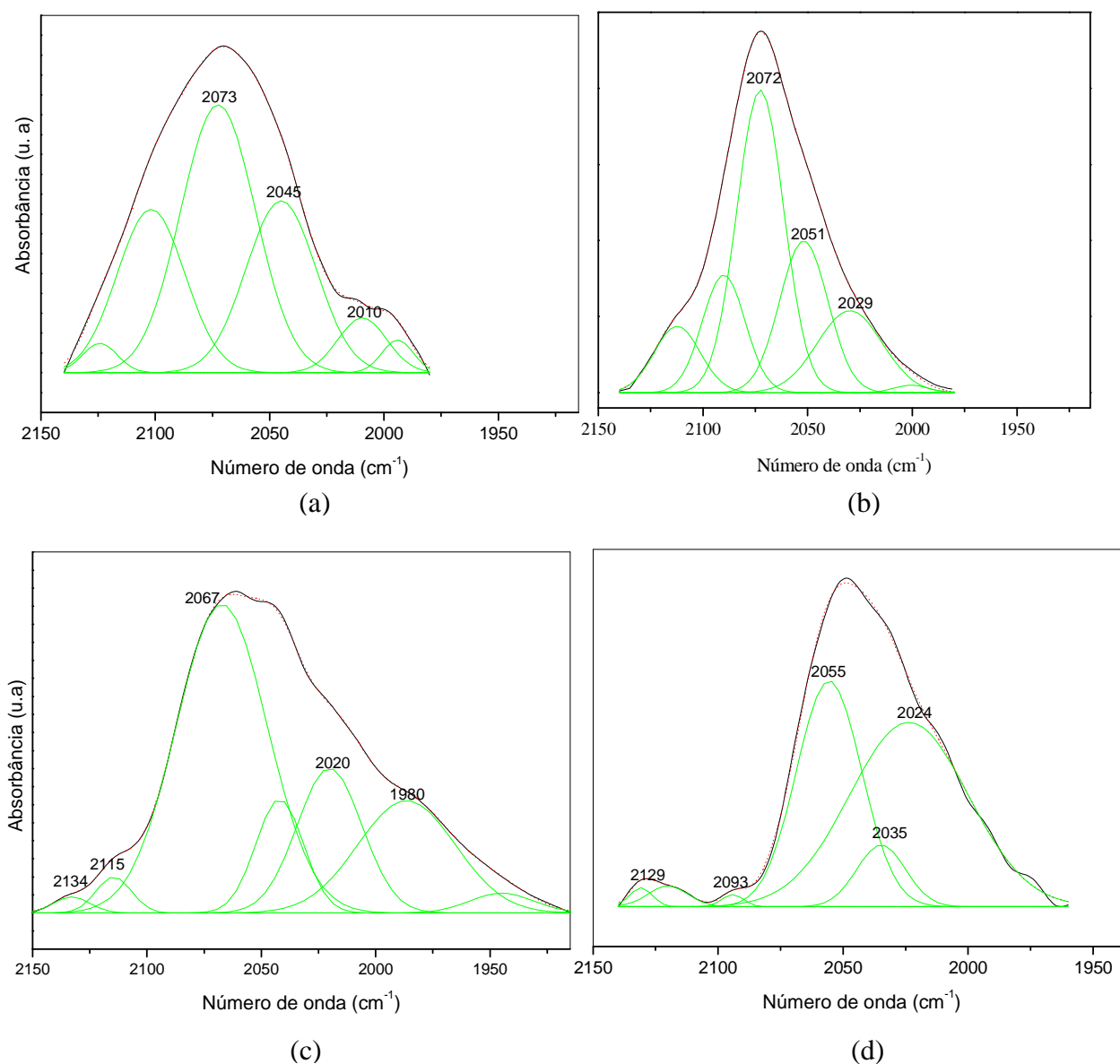


Figura 26. FIIR de monóxido de carbono adsorvido nas amostras de platina suportada em (a) alumina (PA); (b) óxido de magnésio (PM); e nos sólidos mistos com razão Al/Mg = 2; (c) (PAM2) e (d) 5 (PAM5).

Nos espectros das amostras com alumínio e magnésio, existem bandas nas regiões de 2015 e 2134 cm^{-1} no espectro da Amostra PAM2, e em 2093 e 2129 cm^{-1} no da Amostra PAM5, indicando a presença de partículas de platina menores e com forte interação com o suporte. Tomando como referência os suportes puros, as vibrações nesta região mostram que os suportes mistos podem conduzir à formação de partículas de platina ainda menores do que o suporte puro.

De um modo geral, verifica-se que as Amostras PAM2 e PAM5 apresentaram um maior número de partículas de platina menos deficientes de elétrons do que as Amostras PA e PM, tomando como referência a região da banda mais intensa em cada amostra. Porém, os espectros das amostras contendo alumínio e magnésio estendem-se para valores de mais alta e mais baixa energia, indicando a existência de uma variedade de estados eletrônicos da platina e/ou de uma distribuição menos uniforme de tamanhos de partículas de platina, quando comparado aos suportes puros.

Estes resultados, de não uniformidade de tamanhos de partícula nos óxidos mistos, estão de acordo com os perfis das curvas de TPR. Isso sugere que, ao mesmo tempo em que a presença de magnésio no suporte promove uma maior interação da platina, o que levaria a uma diminuição de tamanho de partícula, ele provoca a diminuição da área superficial específica da alumina, favorecendo o crescimento de partícula [WEI & IGLESIA, 2004]. Em outros trabalhos, envolvendo a dopagem de magnésio em catalisadores de níquel suportado em alumina, também se constatou um aumento do tamanho de partícula nas amostras com alto teor de magnésio e uma maior dificuldade de redução do níquel [KOO, 2008], confirmando assim o efeito do óxido de magnésio, em promover uma maior interação da fase ativa com o suporte sem, no entanto, fornecer um meio físico eficiente para evitar o crescimento das partículas.

Além disso, a presença de espécies cloreto na superfície do sólido pode dificultar a interpretação dos resultados. Isso se deve ao fato desses íons, ao interagirem com a platina, enfraquecerem a ligação da platina com a carbonila, deslocando a banda do espectro para regiões de mais alta frequência [CUNHA, 2002]. É importante destacar que o efeito promovido pelo cloro, no deslocamento da banda de absorvância no espectro, pode ser mais forte do que o efeito de tamanho de partículas. Além disso, as interações das moléculas de monóxido de carbono entre si e com outras espécies adsorvidas nas proximidades também poderão alterar a região de vibração no espectro.

4.9 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X

Os resultados da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) indicaram a presença e o estado químico das espécies alumínio, magnésio, platina, oxigênio e carbono na superfície dos catalisadores. Os espectros das regiões de Al2p, Mg2p, Pt4d e O1s e C1s são mostrados na Figura 27 e 28, respectivamente, enquanto as energias de ligação são mostradas na Tabela 8.

A Figura 27, mostra os espectros da transição eletrônica Al2p das amostras, característico de espécies Al³⁺, na região de 74,3 eV. Pode-se observar que o sinal da Amostra PAM02 sofre um deslocamento para valores de mais baixa energia em relação à Amostra PA, indicando a existência de espécies de alumínio com mais altas densidades eletrônicas. Um efeito contrário é observado na Amostra PAM5. Os espectros com sinais em cerca de 50 eV estão relacionados à transição Mg2p e confirmam a presença íons Mg²⁺ [NIST, 2009]. O valor da energia de ligação em 50,4eV, tomando como referência a Amostra PM, diminui com o aumento do teor de alumínio, o que também indica um aumento na densidade eletrônica das espécies de magnésio. Outros trabalhos, envolvendo catalisadores suportados em óxidos mistos de alumínio e magnésio, também registraram o espectro de Mg2p em 50,4 eV [HAYCOCK, 1978; YANG, 2006].

O sinal do O1s foi observado em 531,3 eV na Amostra PA, aumentou nas amostras contendo magnésio. Este deslocamento pode estar relacionado a uma mais baixa densidade eletrônica do oxigênio, em função da ligação com os dois metais e da ligação com carbono em espécies carbonila [NIST; LASURFACE].

A banda principal do espectro da espécie Pt4d está centrada em 316 eV e apresenta uma ampla faixa (312 a 320 eV), o que indica diferentes estados eletrônicos da platina. As energias de ligação dessas espécies na região de 315,0 eV são atribuídas à platina metálica, enquanto em 318 eV, às espécies Pt²⁺ [CORRO, 2003]. Devido à baixa sensibilidade do sinal não foi possível estabelecer com precisão as diferentes energias de ligação presentes. Um dos picos mais intensos da platina (Pt4f) apresenta-se na mesma região do espectro que o Al2p, o que dificulta a precisão dos resultados inclusive justificando a baixa concentração de platina na Amostra PA, uma vez que

outros resultados, inclusive de conversão de metano, indicam o contrário. Por outro lado, a Amostra PAM5 também foi a que apresentou concentração de platina mais alta na superfície, o que explica sua atividade mais elevada em relação às outras. Neste caso, quase todo o teor de platina presente no sólido manteve-se na superfície.

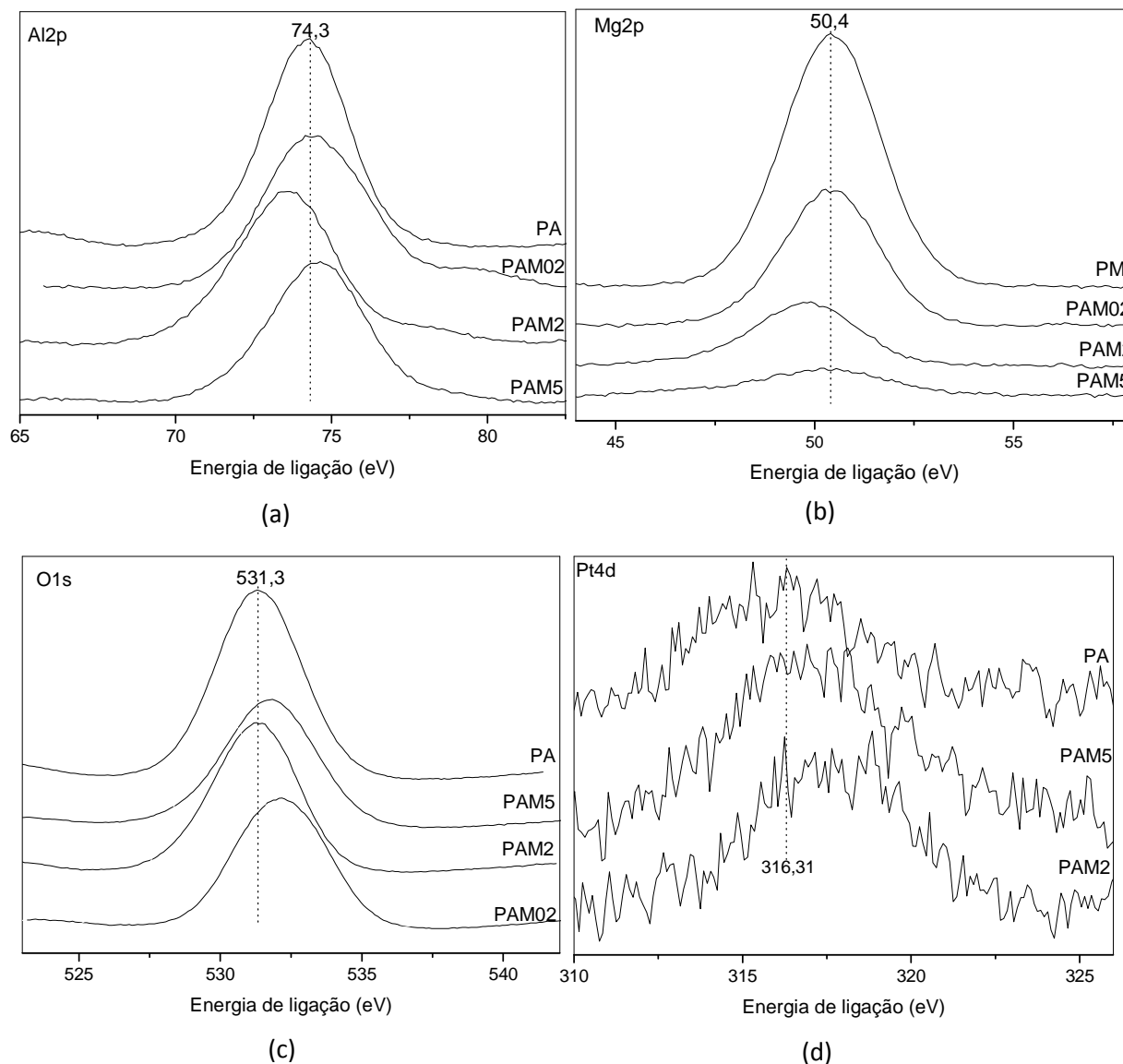


Figura 27. Espectros dos níveis internos (a) Al2p, (b) Mg2p, (c) O1s, (d) Pt4d dos catalisadores de platina suportada em: alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), após a reação de reforma a vapor.

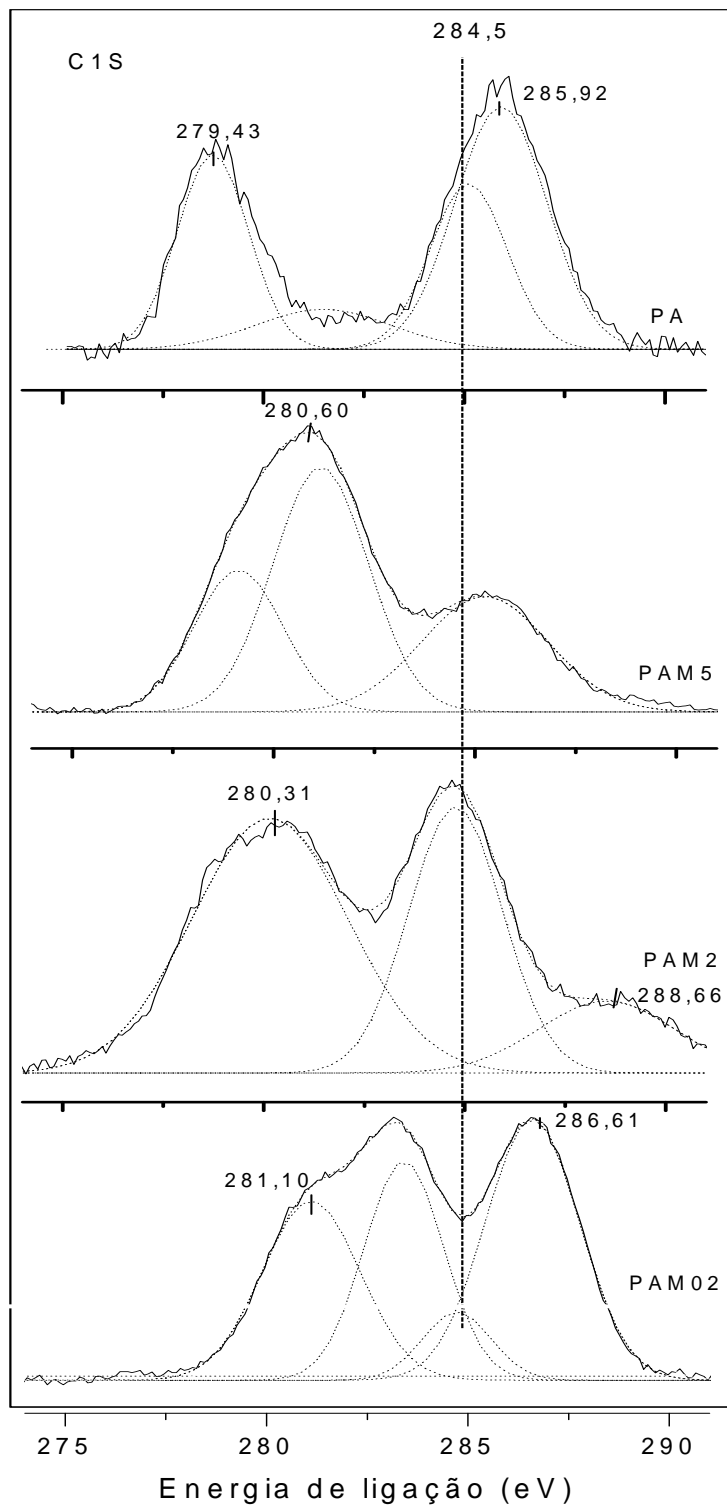


Figura 28. Espectros do C1s dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), após a reação de reforma a vapor.

Tabela 8. Energias de ligação obtidas por análise de XPS das espécies encontradas na superfície dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).

Amostra	Energia de ligação (eV)				
	Mg2p	Al2p	C1s	Pt4d	O1s
PA	-	74,3	278,0	316,0	531,5
			285,2		
PM	51,9	-	282,0	316,0	533,6
			287,5		
PAM5	50,2	74,5	280,7	316,0	531,7
			285,2		
PAM2	50,6	73,7	281,2	316,0	532,3
			285,7		
PAM02	51,3	74,5	283,2	316,0	532,9
			286,7		

Os espectros de C1s na região entre 280 a 290 indicam diferentes espécies de carbono na superfície dos catalisadores. A partir do sinal de referência em 284,5 eV (carbono de contaminação), foi possível por deconvolução observar sinais em valores mais baixos (279,43; 280,60; 280,31; 281,00 eV, nas Amostras PA, PAM5, PAM2 e PAM02, respectivamente) referente à espécies de carbono com mais alta densidade eletrônica e, em valores mais altos (285,92; 288,66; 286,61 eV, nas Amostras PA, PAM2 e PAM02, respectivamente), referentes às espécies carbonato. Os sinais de C1s na região de 282 eV têm sido comumente observados em sólidos do tipo Ni/MgAl₂O₃ e são atribuídos à formação de carbetos durante a reforma de metano em atmosfera rica em dióxido de carbono [GUCZI, 2007; KOO, 2010, 2008; PAWELEC, 2007]. Os sinais observados acima de 284,5 eV são atribuídos a espécies de carbono oxidadas o que

sugere, em função da natureza química do sólido (presença de óxido de magnésio – caráter básico), a presença de espécies carbonato originárias do coque e/ou do dióxido de carbono formado durante a reação [PAWLEC, 2007; LIU, 2003].

A formação de uma espécie de carbono mais oxidável é um dos motivos que torna o catalisador dopado com magnésio promissor na prevenção da desativação por coque. Em relação a isso, é possível observar que os catalisadores com teores de magnésio mais altos (PAM2, PAM02) apresentaram sinais referentes a carbono oxidado mais intensos do que os demais (PA, PAM5). Na investigação do sólido do tipo Ni/MgAl₂O₄, após a reação de reforma de metano, foi observado que a intensidade dos sinais de C1s acima de 285 eV diminui consideravelmente após uma etapa de oxidação [GUCZI, 2010]. Esta relação entre a atividade do catalisador e coque depositado apóia a afirmação, de outros autores, de que o desproporcionamento do metano é a principal reação que origina o coque [KOO, 2008].

A composição superficial dos sólidos é mostrada na Tabela 9. Através dos valores da razão Al/Mg, pode-se observar que no caso da Amostra PAM02 houve uma tendência do alumínio em se concentrar na superfície, enquanto o inverso foi notado com a Amostra PAM5. Por outro lado, na Amostra PAM2, houve uma tendência do alumínio em se distribuir uniformemente no sólido. A tendência de migração do alumínio para a superfície do sólido também é observado por outros autores [COSIMO, 1998]. A Amostra PAM5 foi a que apresentou mais alto teor de platina na superfície. Os valores da razão molar Pt/(Al+Mg) mostram que a distribuição de platina no suporte variou em função da natureza deste. De fato, nota-se que o teor de platina superficial foi mais alto no caso da magnésia, em relação à alumina. Adicionando-se pequenas quantidades de magnésio à alumina, a quantidade de platina na superfície aumenta; entretanto, aumentando-se sucessivamente a quantidade de magnésio a quantidade de platina diminui gradativamente.

Tabela 9. Razões molares entre os metais da superfície dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).

AMOSTRA	Al/Mg	Pt/Al	Pt/Mg	Pt/(Al+Mg)
PA		0,000118		0,000117
PM	0,276	0,000994	0,000275	0,000215
PAM02	0,408	0,000345	0,000141	0,000100
PAM2	1,801	0,00183	0,003307	0,00118
PAM5	1,73	0,00543	0,009417	0,00344

Na Tabela 10 é possível comparar a razão entre a platina e os metais do suporte a partir dos valores nominais, resultados FRX e resultados de XPS. Considerando os resultados de FRX e XPS, nota-se que a Amostra PAM5 é a única que apresenta teor de platina na superfície mais elevado do que em todo o volume do sólido.

Tabela 10. Razões molares entre a platina e os metais que compõem os suportes dos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), obtidas por FRX e por XPS.

Catalisador	Razão molar Pt/(Al+Mg)		
	Nominal	FRX	XPS
PA	0,00262	0,00178	0,000118
PM	0,00205	0,00147	0,000215
PAM02	0,00215	0,00185	0,000100
PAM2	0,00243	0,00192	0,00118
PAM5	0,00252	0,00195	0,00344

4.10 Reforma Catalítica a Vapor de Metano

Os resultados de conversão de metano são mostrados na Figura 29. Todos os catalisadores mostraram valores superiores a um catalisador comercial avaliado nas mesmas condições.

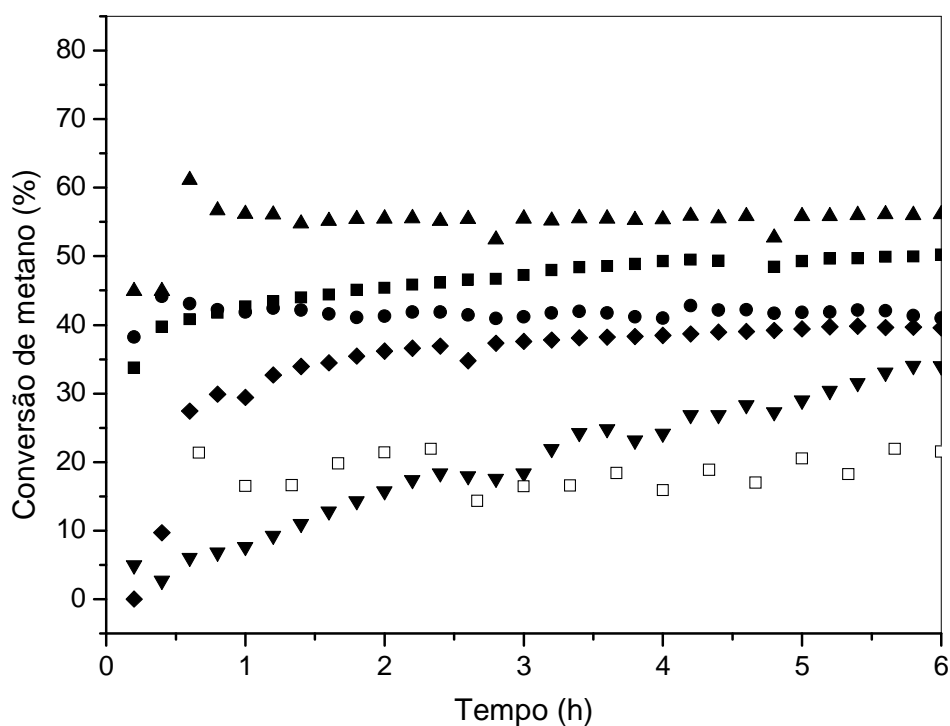


Figura 29. Conversão de metano em função do tempo sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA/ ■), óxido de magnésio (PM/ ●), nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02/ ◆, PAM2/ ▼ e PAM5/ ▲, respectivamente) e no catalisador comercial □, na reforma a vapor de metano.

A Amostra PAM5 conduziu ao valor mais alto de conversão (55 %), seguida do catalisador de platina suportada em alumina, com uma conversão média de 46 %. O catalisador de platina suportada em óxido de magnésio foi o terceiro mais promissor (42%), seguido das Amostras PAM02 (28 %) e PAM2 (20 %), enquanto o catalisador comercial manteve uma conversão média de 18 %.

O catalisador com suporte na razão Al/Mg 5, além de apresentar valores de conversão mais elevados, também foi o que apresentou atividade mais estável. Por outro lado, é possível observar uma leve ascensão na curva de conversão da Amostra PA, e, mais acentuadamente, na Amostra PAM2, indicando a ativação do catalisador ainda durante a reação. A Amostra PM, contrariamente, sofre uma leve desativação durante a reação.

Os valores de conversão sobre os catalisadores podem ser explicados pelos resultados de caracterização observados ao longo desse trabalho. A adição de um baixo teor de magnésio no suporte (Amostra PAM5) resultou, em relação aos demais catalisadores, em um sólido com características mais favoráveis. Neste caso, esse resultado pode ser atribuído à sua elevada área superficial específica, o que proporcionou uma dispersão da platina mais elevada, como indicado nos resultados de XPS. Além disso, o baixo teor de magnésio contribuiu para uma maior estabilidade da alumina, como pode ser visto nas curvas de TG e DTA, o que também pode ter favorecido a estabilidade na conversão desta amostra em relação à Amostra PA. Esta estabilidade também está de acordo com os resultados de TPR, de acordo com os quais, a Amostra PAM5, seguida da Amostra PA, foi a que apresentou uma redução completa da platina a partir de 750 °C. Além disso, as transições de fases observadas na Amostra PA podem ter sido responsável pela falta de estabilidade da curva de conversão deste catalisador.

Por outro lado, a adição de quantidades superiores de magnésio (Amostra PAM2) leva a uma diminuição da conversão, o que pode ser associada à diminuição da área superficial específica e ao aumento da dificuldade de redução, como mostra os experimentos de TPR e a redução durante a reação, mostrada na Figura 20.

As Amostras PAM02 e PM, com estrutura periclase, apresentam um comportamento similar, conduzindo a conversões similares de metano, que podem ser associadas às áreas superficiais específicas próximas. A Amostra PM apresenta um teor de platina mais elevado e de mais fácil redução, o que explica sua maior atividade, em relação à Amostra PAM02.

Ainda, em relação à conversão mais baixa produzida pelos catalisadores cujos suportes têm maior teor de magnésio, é preciso levar em conta, além das características do sólido, como área superficial específica mais baixa ou maior interação metal suporte, que óxidos básicos favorecem a formação e deposição de carbonatos [WANG, 2008] e conseqüentemente, a obstrução dos centros ativos.

Os valores de rendimento a hidrogênio, mostrados na Figura 30, seguiram a mesma tendência daqueles de conversão. A amostra com teor mais baixo de magnésio (Amostra PAM5) apresentou os valores mais altos de seletividade (62 %), seguida da Amostra PA (43 %) e do catalisador comercial (42 %). As amostras com teores mais elevados de magnésio (PM, PAM02 e PAM2) apresentaram valores mais baixos (32, 28 e 17 %, respectivamente).

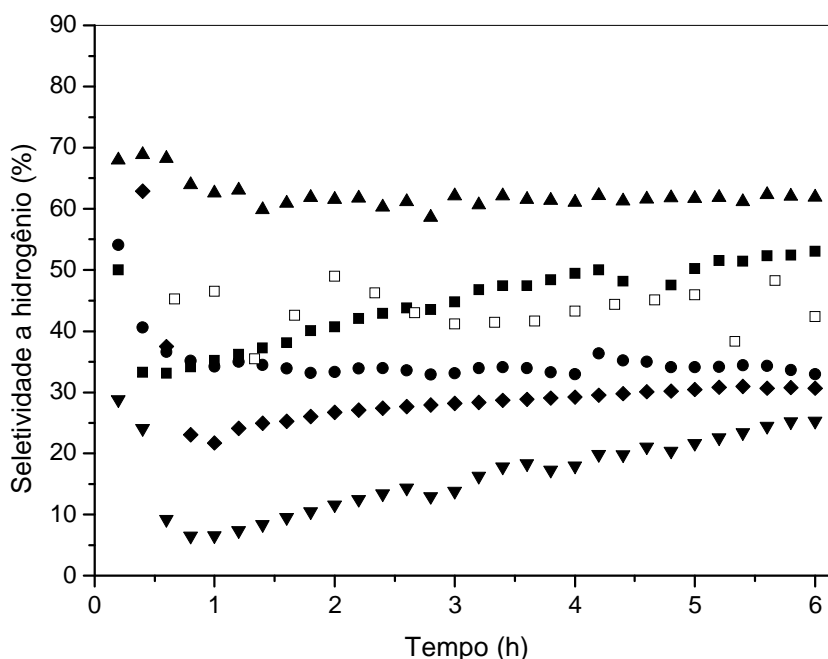


Figura 30. Rendimento a hidrogênio em função do tempo em função do tempo sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA/■), óxido de magnésio (PM/ ●), nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02/ ◆ , PAM2/ ▼ e PAM5/ ▲ , respectivamente) e no catalisador comercial/ □ na reforma a vapor de metano.

Os resultados de seletividade a monóxido de carbono, como apresentados na Figura 31, seguiram a mesma tendência da seletividade a hidrogênio, com valores médios de 13, 8 e 3 %, mostrados pelas amostras PAM5, PA e PM, respectivamente.

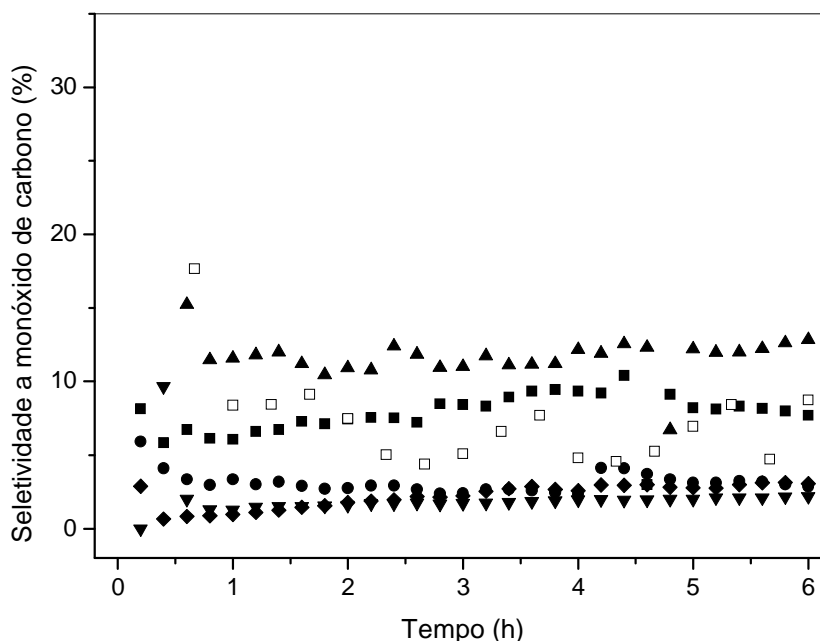


Figura 31. Seletividade a monóxido de carbono em função do tempo em função do tempo sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA/■), óxido de magnésio (PM/●), nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02/◆, PAM2/▼ e PAM5/▲, respectivamente) e no catalisador comercial/□, na reforma a vapor de metano.

As curvas da razão hidrogênio/monóxido de carbono produzida em função do tempo, de todas as amostras, podem ser vistas na Figura 32. A Amostra PAM02 apresentou uma razão média H_2/CO igual a 28, seguida da Amostra PA com razão média igual a 20. Os demais catalisadores apresentam valores próximo que variam entre 10 e 15. Esses resultados mostram que estes catalisadores são promissores para a produção de uma carga de hidrogênio com baixa concentração de monóxido de carbono, o que os torna especialmente úteis em sistemas que buscam a produção de hidrogênio para células a combustíveis.

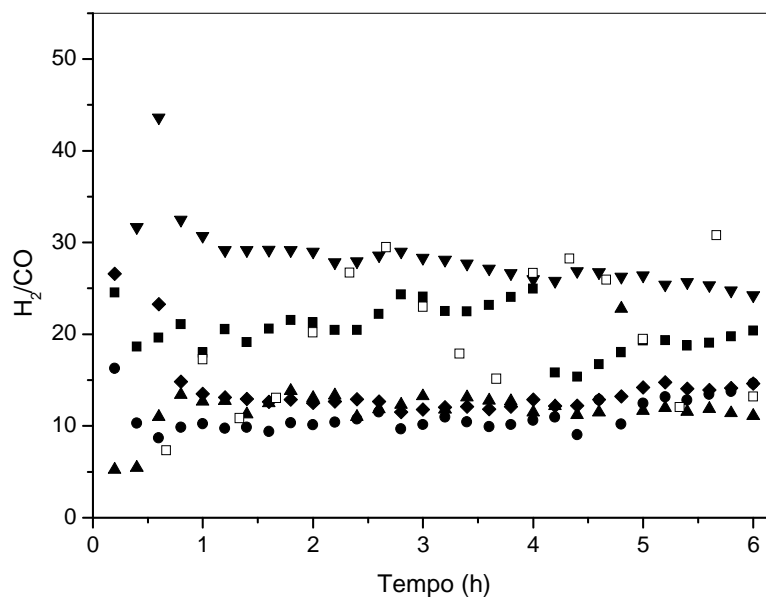


Figura 32. Razão hidrogênio/monóxido de carbono função do tempo em função do tempo sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA/■), óxido de magnésio (PM/●), nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02/◆, PAM2/▼ e PAM5/▲ respectivamente) e no catalisador comercial/□, na reforma a vapor de metano

Os valores mais elevados encontrados com as amostras com teores mais altos de magnésio são atribuídos à capacidade desse material em adsorver dióxido de carbono, o que, provavelmente, provoca o deslocamento da reação para uma maior produção desse gás [HUANG, 2008; WANG, 2008]. Por outro lado, essa maior tendência do dióxido de carbono em adsorver em superfície em que haja metais alcalinos e alcalinos terrosos tem resultado na aplicação de sólidos dessa natureza em reforma a seco [HORIUCHI, 1996]. Em um estudo [MOURA, 2008], em que se utilizou o catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio dopado com magnésio, nas mesmas condições de reação deste trabalho, observou-se que, um teor mais elevado de magnésio favoreceu os valores de conversão, o que foi atribuído à ativação do níquel durante a reação, o que foi observado na ascendência da curva de conversão da Amostra PAM2, em relação à platina. Por outro lado, a razão hidrogênio/monóxido de carbono produzida, assim como observado no presente trabalho, aumentou com o teor de magnésio, corroborando o efeito desse material em promover a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

A Figura 33 apresenta os resultados de seletividade a dióxido de carbono. Os catalisadores PAM5, PA, PM e PAM02 apresentaram um comportamento similar, com valores de seletividade entre 37 e 41 %. Todos os catalisadores mostraram seletividade a dióxido de carbono significativamente superior à de monóxido de carbono, indicando uma elevada atividade desses catalisadores na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. Esses resultados também indicam que, embora a presença do óxido de magnésio favoreça a adsorção de dióxido de carbono, ele não promoveu a sua reação com hidrogênio. Além disso, segundo o mecanismo proposto para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, a velocidade de reação é determinada pela hidrólise da água na superfície do sólido. Dessa forma, a reação pode ter sido favorecida pela presença de magnésio, considerando a capacidade desse material em promover tal hidrólise [CHORKENDORFF, 2003]. Por outro lado, estudos que investigaram o efeito da adição de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos em catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃, observaram que esse material favorece a adsorção de dióxido de carbono, mas não a adsorção do metano, o que resulta em uma menor deposição de coque, mas também, mais baixa conversão [HORIUCHI 1996].

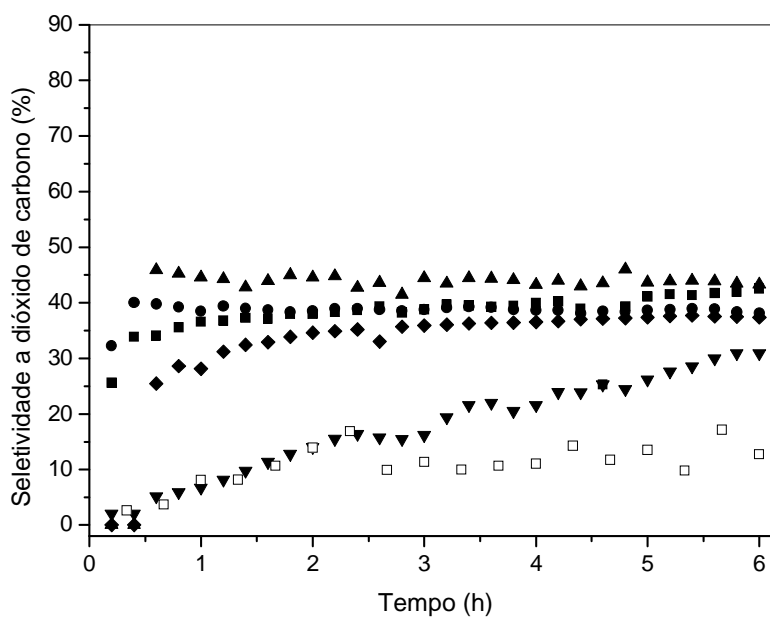


Figura 33. Seletividade a dióxido de carbono em função do tempo em função do tempo sobre os catalisadores de platina suportada em alumina (PA/■), óxido de magnésio (PM/●), nos sólidos com razões molares Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02/◆, PAM2/▼ e PAM5/▲, respectivamente) e no catalisador comercial□, na reforma a vapor de metano.

A Tabela 11 apresenta o teor de carbono presente nos sólidos, após a reação. Em todos os casos, os teores de carbono ficaram abaixo de 1%. O catalisador que conduziu ao valor de conversão mais elevado (Amostra PAM5) também apresentou menor depósito de coque. Da mesma forma, os catalisadores que conduziram aos valores mais baixos de conversão (PAM02 e PAM2) mostraram as quantidades mais baixas de coque depositado, sugerindo que a formação de carbonatos e/ou a hidrólise do magnésio na superfície desses materiais, durante a reação, pode ter obstruídos os centros ativos. Dessa forma, o teor de magnésio no suporte, com razão Al/Mg igual a 5, favorece a formação de um catalisador com elevado desempenho e mais resistente à desativação por coque. Todos os resultados de caracterização mostram que o suporte AM5 apresentou resultados próximos aos da alumina pura, porém levemente superiores. Isso indica que a adição de pequenas quantidades de magnésio ao catalisador de platina suportada em alumina melhora seu desempenho.

Tabela 11. Teor de carbono (C) depositado nos catalisadores de platina suportada em: alumina, (PA), óxido de magnésio (PM) e nos sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente).

Catalisador	C (%)
PA	0,27
PAM5	0,08
PAM2	0,42
PAM02	0,60
PM	0,10

Após a reação de reforma, os catalisadores usados foram submetidos às análises de TG e DTA (Figura 34). Todas as amostras apresentaram a primeira etapa de perda de massa abaixo de 100 ° C, indicando a dessorção de água e dióxido de carbono. A segunda etapa, entre 200 e 400 °C, está relacionada à oxidação do carbono depositado e/ou dessorção de espécies carbonáceas fracamente adsorvidas [KOO, 2008]. As

amostras com mais alto teor de magnésio mostraram estabilidade na curva de TG em temperaturas mais baixas; enquanto a Amostra PM estabiliza-se em 400 °C, a Amostra PAM5, em 830 °C. Uma vez que as curvas de TG estabilizaram-se em temperaturas mais baixas, quanto mais alto foi o teor de magnésio no suporte, e considerando que a perda de massa em altas temperaturas está associada à eliminação do coque depositado sobre os catalisadores, as curvas confirmaram que o coque depositado em catalisadores ricos em óxido de magnésio é mais facilmente gaseificado. Ao considerar que toda a massa perdida a partir de 100 °C provém do carbono depositado, a Amostra PM e PAM5, seguindo os resultados de meda do teor de carbono, são as que apresentam menor perda de massa, 5 e 6 %, respectivamente. O baixo teor de coque observado na Amostra PM está relacionado à baixa acidez desse catalisador e à capacidade do óxido de magnésio em promover a gaseificação do carbono, enquanto na Amostra PAM5 foi favorecido pela distribuição dos centros ácidos, como visto nos resultados de TPD de amônia [TRIM, 1997; TRIM, 1999].

Era esperado que os catalisadores com teores mais altos de magnésio (PAM02 e PAM2) apresentassem menor depósito de coque. Os resultados obtidos, contrários ao esperados, podem ser atribuídos ao modo como os centros ácidos foram distribuídos na superfície desses sólidos; as Amostras PAM02 e PAM2 possuem concentração mais alta de centros de forte e moderada acidez, quando comparados com a Amostra PAM5. A origem desse carbono também pode ser associada à formação de espécies carbonato na superfície dos sólidos durante a reação; é conhecido que o óxido de magnésio promove a adsorção de dióxido de carbono na superfície do sólido podendo favorecer à formação de outras espécies, como carbonato [WANG, 2008; YANG, 2006]. Além disso, o dióxido de carbono adsorvido na superfície dos catalisadores pode decompor-se fornecendo oxigênio para a gaseificação do coque depositado. Isso mostra, em conformidade com os resultados obtidos de conversão, teores de carbono e análise termogravimétrica, a necessidade de regular o teor de magnésio no suporte, a fim de que seu excesso não iniba a conversão, inclusive por bloqueio dos centros ativos em função da formação de carbonatos [RUIZ, 1994].

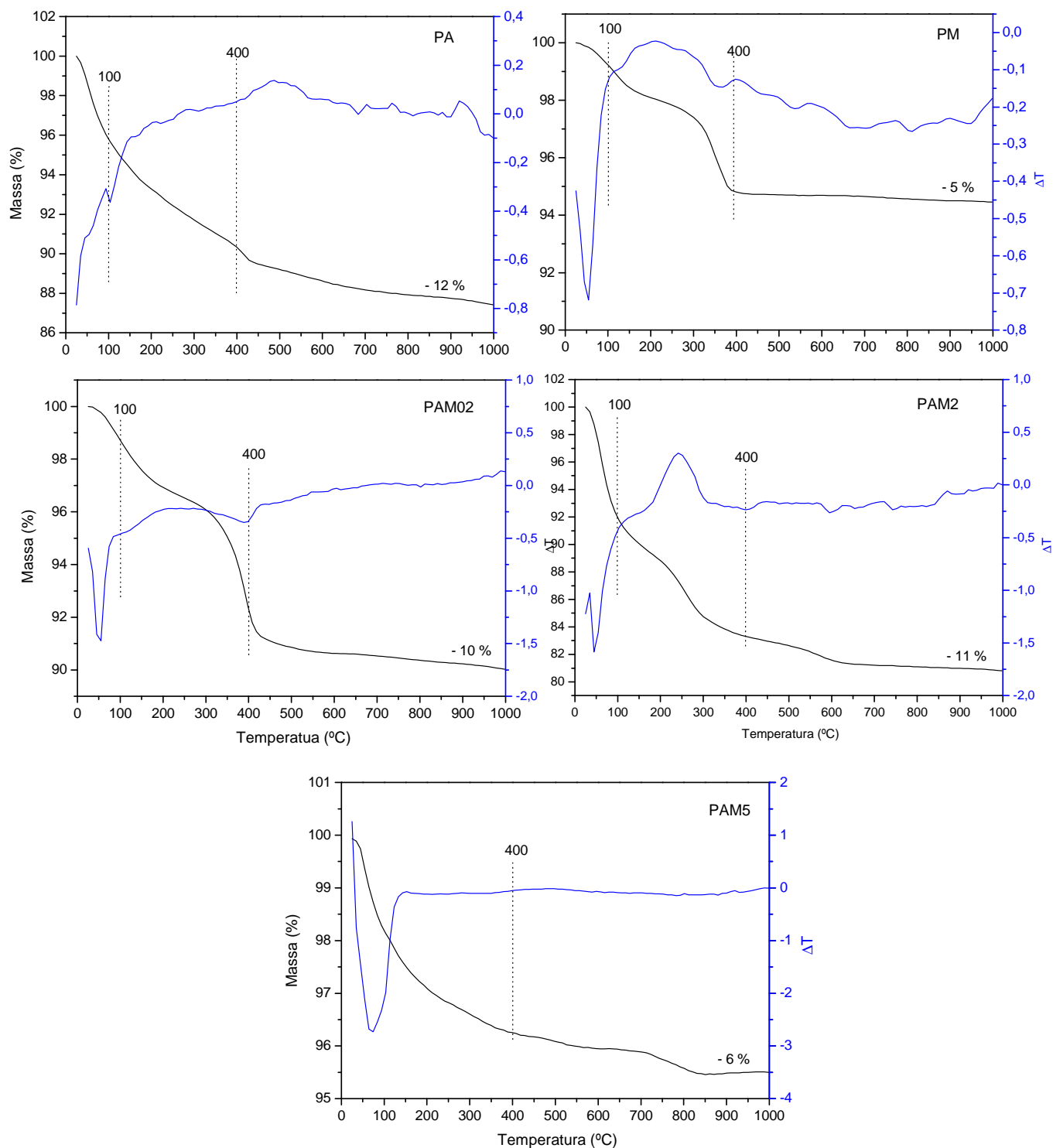


Figura 34. Curvas de TG e de DTA dos catalisadores de platina suportada em: alumina (PA), óxido de magnésio (PM) e sólidos com razão Al/Mg = 0,2, 2 e 5 (PAM02, PAM2 e PAM5, respectivamente), após a reação de reforma a vapor de metano.

A Equação 65 mostra a formação de espécies carbonato de magnésio, a partir do óxido de magnésio e do dióxido de carbono. Uma vez que, em altas temperaturas o processo é inverso, esta poderá ser uma das causas dos picos apresentados nas curvas de DTA das amostras com teores mais altos de magnésio. Outro fator que pode ter influenciado os resultados é a capacidade do óxido de magnésio em reter água e, conseqüentemente, promover a reação das espécies formadas com o dióxido de carbono, produzidas na reação, como mostrado na Equação 66 [RICHARDSON, 1996]. O catalisador PAM5 foi o que apresentou maior estabilidade na curva de DTA, indicando que em altas temperaturas, não só todo o carbono foi eliminado, como também não ocorreu mais mudanças de fase nesse sólido.



5. CONCLUSÕES

5.1 Catalisadores de platina suportada em óxidos de alumínio e/ou magnésio (Al/Mg = 0,2; 2 e 5) podem ser obtidos por técnicas de precipitação, usando hidróxido de amônio, seguido de calcinação e impregnação de platina. Os sistemas baseados em alumina pura ou contendo baixos teores de magnésio apresentaram a estrutura da gama-alumina, enquanto as demais amostras apresentaram a estrutura periclase. Isto indica a formação de soluções sólidas entre o magnésio e a alumina.

5.2 A adição de magnésio a catalisadores de platina suportada em alumina (Al/Mg = 5, 2 e 0,2) conduziu a uma diminuição da área superficial específica e este efeito aumentou com teor de magnésio nos sólidos. Essas variações foram associadas às mudanças estruturais dos sólidos de gama-alumina para periclase, que é acompanhada da diminuição do volume dos poros. A presença de magnésio também aumenta a interação da platina com o suporte, que é elevada com o teor de magnésio, provavelmente devido ao aumento da força da ligação Pt-O, em função da presença de magnésio.

5.3 A acidez de catalisadores de platina suportada em alumina é alterada pela presença de magnésio (Al/Mg = 5, 2 e 0,2). Em geral, a acidez é aumentada (exceto no teor Al/Mg = 5) e a força dos centros ácidos varia em função do teor de magnésio. Esses efeitos são atribuídos à interação do magnésio com os centros ácidos da alumina, bem como à presença de espécies cloreto, oriundas do material de partida.

5.4 A quantidade de platina na superfície, bem como seu estado eletrônico, em catalisadores baseados em alumina são alterados em função da presença e do teor de magnésio. De modo geral, o aumento no teor de magnésio favoreceu a concentração superficial da platina e aumentou sua densidade eletrônica, como consequência do aumento da sua interação com o suporte.

5.5 Catalisadores de platina suportada em alumina e/ou magnésio (Al/Mg = 5, 2 e 0,2) são mais ativos na reforma a vapor de metano que um catalisador comercial, avaliado nas mesmas condições. Os catalisadores mais ricos em magnésio (sem alumínio ou com razão Al/Mg = 0,2) apresentam desempenhos catalíticos semelhantes. De modo geral, os catalisadores ricos em alumínio (sem magnésio ou com Al/Mg = 5) foram mais ativos e seletivos que aqueles ricos em magnésio. O catalisador com razão

Al/Mg = 5 foi o mais ativo e seletivo a hidrogênio, além de apresentar maior estabilidade na reação. Isto pode ser associado à elevada área superficial específica, à distribuição de centros ácidos mais adequada, mais alta concentração do metal ativo na sua superfície. Todos os catalisadores apresentaram baixos teores de coque depositado. O valor mais elevado foi apresentado pelo sólido com razão Al/Mg = 0,2, o que foi associado à presença de centros de forte acidez. O efeito inverso foi observado com o sólido com razão Al/Mg = 5, que apresentou o mais baixo teor de coque.

5.6 Catalisadores de platina suportada em óxidos de alumínio e/ou magnésio são promissores para a reação de reforma a vapor de metano, a 600 °C, apresentando atividade e rendimento a hidrogênio superiores às de um catalisador comercial, com a vantagem de que a razão hidrogênio/monóxido de carbono obtida pode ser ajustada para diferentes aplicações, através do teor de magnésio.

6. REFERÊNCIAS

ABERUAGBA, F.; KUMARA, M.; GUPTA, J.K.; MURALIDHARA, G.; SHARMA, L. D. Preparation and characterization of MgO/Al₂O₃ mixed oxides support for hidrotreating catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 75, p. 245-250, 2002.

ADAMSON, A. W; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surface*. A Wiley-Interscience Publication, sexta edição, New York, 1997.

AGHALAYAM, P.; PARK, Y. K.; FERNANDES, N.; PAPAVALASSILIOU, V. A.B. A C1 mechanism for methane oxidation on platinum. *Journal of Catalysis*, v. 213, p. 23–38, 2003.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. www.anp.gob.br, acessada em agosto de 2009.

ARAUJO, G. C.; LIMA, S.; RANGEL, M. C.; PAROLA, V. L.; PEÑA, N. A.; FIERRO, J. L. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today*, v. 107, p. 906–912, 2005.

ARAUJO, J.C.S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C.E.; FIERRO, J. L. G.; BUENO, M.C. The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃–Al₂O₃ prepared by the sol–gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃–Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 552–562, 2008.

ARCOYA, A.; SEOANE, X. L.; GRAU, J. M. Surface characterization and dehydrocyclization activity of Pt/KL catalysts prepared by different methods. *Applied Surface Science*, v. 205, p. 206-211, 2003.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 159-176, 1999.

AVCI, A. K.; TRIMM, D. L.; AKSOYLU, A. E. Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 258, p. 235–240, 2004.

AZEVEDO, C. A.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, F. M. S. The effect of mechanochemical activation on the reactivity the MgO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, p. 649–655, 2006.

BAKUNIA ET ALL. *Journal of Structure Chemical USSR*, v. 11, p. 150 , 1970.

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

BASOLO, F.; JOHSON, R. Química de los compuestos de coordinación. Editorial Reverté S. A. México, 1965.

BELLIDO, J. D. A. Estudo de catalisadores de níquel suportado em zircônia modificados aplicados em reações de reforma. Tese de doutorado, São Carlos, 2008.

BENGAARD, H. S.; SEHESTED, J.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 365–384, 2002.

BIOMASS - BIOMASSMAGAZINE. <http://www.biomassmagazine.com/article.jsp?article>, acessada em abril de 2009.

BITTER, J. H.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Deactivation and coke accumulation during CO₂/CH₄ Reforming over Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 183, p. 336–343, 1999.

BORGNA, A.; GARETTO, T. F.; APESTEGUÍA, C. R.; NORMAND, F. L.; MORAWECKZ, B. Sintering of Chlorinated Pt/-Al₂O₃ Catalysts: An In Situ Study by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 433–441, 1999.

BOURANE, A.; BIANCHI, D. Heats of adsorption of the linear CO species on Pt/Al₂O₃ using infrared spectroscopy: impact of the Pt dispersion. *Journal of Catalysis*, v. 218, p. 447–452, 2003.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, A. B. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 142, p. 73-96, 1996.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 157–171, 1998.

CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE, M. Transformations of γ - alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 308, p. 429–437, 2007.

CARVALHO, L. S. Avaliação de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na reforma do n-octano. Tese de doutorado, UFBa, 2003.

CARVALHO, L. S.; REYES, P.; PECCHI, G.; FIGOLI, N.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C. Effect Of The Solvent Used During Preparation On The Properties of Pt/Al₂O₃ And Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 40, p. 5557-5563, 2001.

CARVALHO, L. S.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C.; FIGOLI, N. S.; PARERA, J. M. Sulfur Poisoning of Bi- and Trimetallic Al₂O₃-Supported Pt, Re, and Sn Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 43, p. 1222-1226, 2004.

CARVALHO, L. S.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C.; FIGOLI, N. S.; VERA, C. R.; PARERA, J. M. Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ - Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, v. 269, p. 105–116, 2004.

CARVALHO, L. S.; MARTINS, A. R.; REYES, P.; OPORTUS, M.; ALBONOS, A.; VICENTINI, V.; RANGEL, M. C. Preparation and characterization of Ru/MgO-Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today*, v. 142, p. 52–60, 2009.

CHOI, S. O.; MOON, S. H. Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today*, v. 146, p. 148–153, 2009.

CHOJE - REVISTA CIÊNCIA HOJE. <http://cienciahoje.uol.com.br/> , acessada em julho de 2009.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S. Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. *Applied Catalysis A: General*, v. 168, p. 33-46, 1998.

- CIOLA, R. Fundamentos da Catalise. Editora Moderna. São Paulo, 1981.
- COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion. Journal of applied physics. v. 32, p. 793, 1961.
- CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Química Nova, v. 25, p. 490-498, 2002.
- CORRO, G.; FIERRO, J. L. G.; ODILON, V. C. An XPS evidence of Pt4p present on sulfated Pt/Al₂O₃ and its effect on propane combustion. Catalysis Communications, v. 4 p. 371–376, 2003.
- COSIMO, D. J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. Journal of Catalysis, v. 178, p. 499-510, 1998.
- CRACIUN, R.; DANIELL, W.; KNÖZINGER, H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. Applied Catalysis A: General, v. 230, p. 153–168, 2002.
- CUNHA, E. V.; FACCIN, F.; MORO, C. C.; BENVENUTTI, E. V.; CASTRO, S. C. Estudo do efeito do cloreto em catalisadores de paládio usando a análise no infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios X. Química Nova, v. 25, p. 392-395, 2002.
- DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M. V. M.; FIERRO, J. L. V. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming. Applied Catalysis B: Environmental, v. 89, p. 149–159, 2009.
- DÍEZ, V. K.; APESTEGUIA, C.R.; COSIMO, J. L. Acid–base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. Catalysis Today, v. 63, p. 53–62, 2000.
- DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R.; COSIMO, J. L. Effect of the acid-base properties of Mg-Al mixed oxides on the catalyst deactivation during aldol condensation reactions. Latin American Applied Research, v. 33, p. 79-86, 2003.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; TOULHOAT, H.; ARTACHO, E. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p. 5155-5162, 2002.

DJAIDJA, A.; KIENNEMAN, A.; BARAM, A. Effect of Fe or Cu addition on Ni/Mg–Al and Ni/MgO catalysts in the steam-reforming of methane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 162, p. 945-952, 2006.

DOLEV, A.; SHTER, G. E.; GRADER, G. S. Synthesis and structural characterization of Pt/amorphous Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 214, p. 146–152, 2003.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. v. 3, p. 152-154, 2008.

FEIO, L. S.; HORI, C.; DAMYANOVA, E. S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H. The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p.107–116, 2007.

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

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation *Catalysis Today*, v. 52, p. 165-181, 1999.

FROMENT, G. F.; XU, J. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE, Journal*, v. 35, p. 88-96, 1989.

FUEL CELL TODAY. <http://www.fuelcelltoday.com/>, acessada em outubro de 2009.

FUENTERS, E. M. Desenvolvimento de Catalisadores para a Reação de Deslocamento de Monóxido de Carbono com Vapor d'água a Baixas Temperaturas. *Dissertação de Mestrado em Química*) - Universidade Federal da Bahia, 2006.

GALUSZKA, J. Carbon dioxide chemistry during oxidative coupling of methane on a Li/MgO catalyst. *Catalysis Today*, v. 21, p. 321-331, 1994.

GASNET - O SITE DO GÁS NATURAL. <http://www.gasnet.com.br>, acessado em agosto de 2009.

GRAF, P. O.; MOJET, B. L.; OMMEN, G. V.; LEFFERTS, L. Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, p. 310–317, 2007.

GRAF, P. O.; MOJET, B. L.; LEFFERTS, L. The effect of potassium addition to Pt supported on YSZ on steam reforming of mixtures of methane and ethane. *Applied Catalysis A: General*, v. 362, p. 88–94, 2009.

GUARIDO, C. E. M. Catalisadores para produção de hidrogenio a partir do etanol. Tese de doutorado UFRJ, 2003

GULKOVA, D.; SOLCOVA, O.; ZDRAZ, M. Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, p. 137–149, 2004.

GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; WANG, X.; ZHENG, X. Novel synthesis of high surface area $MgAl_2O_4$ spinel as catalyst support. *Materials Letters*, v. 58, p. 1920-1923, 2004.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis*. Mannheim Germany Second Edition, 2006.

HAKAM, S. A. Structure, texture and catalytic activity of $ZnO:Al_2O_3$ catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 157, p. 157–16, 1999.

HAYCOCK, D. E.; NICHOLLS, S. J.; URCH, D. E.; WEBBER, M. J. The Electronic Structure of Magnesium Dialuminium Tetraoxide (Spinel) using X-Ray Emission and X-Ray Photoelectron Spectroscopies. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 1785 – 1790, 1978.

HOLSTEIN, W. L. The roles of ordinary and soret difussion in the metal. *Journal of Catalysis*, v. 152 , p. 42-51, 1995.

HORDESKI, M. F. *Alternative fuels : the future of hydrogen--second edition* / by Michael Frank Hordeski, Published by The Fairmont Press, Inc., Lilburn, GA p. 108-116.

HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 111-120, 1996.

HOTZA, D.; COSTA, J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 3, p. 4915-4935, 2008.

HUANG, T. J.; YU, T. C.; JHAO, S. Y. Weighting Variation of Water-Gas Shift in Steam Reforming of Methane over Supported Ni and Ni-Cu Catalysts *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 150-156, 2006.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis* Elsevier Science, 2006.

IUPAP - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED PHYSICS. <http://www.iupap.org/wg/energy/annex-1f.pdf>, acessado em setembro de 2009.

JAKOBSEN, J. G.; SEHESTED, J. Steam and CO₂ reforming of methane over a Ru/ZrO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: Gen.*, doi:10.1016/j.apcata.2010.01.035, 2010.

JEONG, J. H.; LEE, J. W.; SEO, D. J.; KIM, D. W. Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 302, p. 151–156, 2006.

JIANG, D.; ZHAOA, B.; XIE, Y.; MINB, E. Structure and basicity of γ -Al₂O₃-supported MgO and its application to mercaptan oxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 219, p. 69–78, 2001.

JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; JIANG, Y. Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 71–8, 2000.

JR, S. B. A hydrogen economy and its impact on the world as we know it *Energy Policy*, v. 36, p. 522-530, 2008.

KEULEN, A. N. J.; ROSS, S. J. H. TAP Investigations of the CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂. *Journal of Catalysis*, v. 166, p. 166, 1997.

KING, D. L.; PRABHAKAR, R. S. Effect of nickel microstructure on methane steam-reforming activity of Ni – YSZ cermet anode catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 258, p. 356–365, 2008.

KLIMOVA, T.; CASADOS, D. S.; RAMÓÑAREZ, J. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides. *Catalysis Today*, v. 43, p. 135-146, 1998.

KOO, M.; PARK, S. B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. *Applied Catalysis A: General*, v. 340, p. 183–190, 2008.

KOSMULSKI, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, p. 14–25, 2009.

KUMARA, M.; DHAR, G. M. Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO–Al₂O₃ and their correlation with catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 213, p. 217–223, 2004.

KUSTROWSKI, P.; SUŁKOWSKA, D.; CHMIELARZ, L.; ŁASOCHA, A. R.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 78, p. 11–22, 2005.

LAI, X.; GOODMAN, D. W. Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 162, p. 33–50, 2000.

LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. WILEY, p. 15, 2003.

LEE, J. H.; TRIMM, D. L. Catalytic combustion of methane. *Processing Technology*, v. 42, p. 339-359, 1995.

LI, B.; OKUMURA, J.; MYAZAWA, T.; MIYAO, T. M.; TOMISHIGE, K. Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 144–155, 2007.

LI, D.; NISHIDA, K.; SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K. Superior catalytic behavior of trace Pt-doped Ni/Mg(Al)O in methane reforming under daily start-up and shut-down operation". *Applied Catalysis A: General*, v. 350, p. 225–236, 2008.

LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Editor-in-Chief Standard Reference Data. National Institute of Standards and Technology. Editorial Advisory Board.

LIESKE, H.; LIETZ, G.; VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 8-16, 1983.

LIMA, S. M. O.; NORONHA, F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 356–368, 2008.

LIMA, S. P.; FIERRO, J.L.G.; RANGEL, M. C. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 925–930, 2008.

LISBOA, J. S.; SANTOS, D. C. R. M.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catalysis Today*, v. 101, p. 15–21, 2005.

LUBITZ, W.; TUMAS, W. *Hydrogen: An Overview Chemical Reviews*, v.107, 2007.

MACÊDO, M. I. F. Síntese de alumina por processo sol gel: cinética e morfologia. Tese de doutorado, Campinas, 1999.

MAHATA, N.; VISHWANATHAN, V. Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation Characteristics of Supported Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 196, p. 262–270, 2000.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. *Fuel*, v. 88, p. 1547–1553, 2009.

MANRIQUEZ, M. E.; LÓPEZ, T.; GÓMEZA, R.; NAVARRETE, J. Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid–basic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 220, p. 229–237, 2004.

MARTINS, E. Acoplamento Oxidativo de Metano sobre Catalisadore de Li/MgO.SiO₂. Tese de doutorado, Unicamp, 2003.

MATSUHASHI, H.; NISHIYAMA, S.; MIURA, H.; HASEGAWA, K. Effect of preparation conditions on platinum metal dispersion and turnover frequency of several reactions over platinum-supported on alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 272, p. 329–338, 2004.

MINISÉRIO DE MINAS E ENERGIA. <http://www.mme.gov.br>, acessado em setembro de 2009.

MOURA, J. S.; OLIVEIRA, M.; RANGEL, M. C. Effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. *Fuel*, v. 87, p. 3627–3630, 2008.

NA, D.; DING, X.; WANG, Z.; LIU, Y. Synthesis of ordered arrays of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, doi:10.1016/j.colsurfa.2009.12.027, 2010.

NAGAOKA, K.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A.; AIKA, K. Activation mechanism of methane-derived coke (CH_x) by CO₂ during dry reforming of methane. *Catalysis Letters*, v. 70, p. 109–116, 2000.

NAKAMURA, K.; SAKURAI, T.; MIYAO, T.; NAITO, S.; BEGUM, N.; TOMISHIGE, K. Promoting effect of MgO addition to Pt/Ni/CeO₂/Al₂O₃ in the steam gasification of biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, p. 36–44, 2009.

NASCIMENTO, M. A. C. Theoretical aspects of heterogeneous catalysis. Kluwer Academic Publishers, New Your, 2002.

NATESAKHAWAT, S.; WATSON, R. B.; OZKAN, U. S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol–gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis*, v. 234, p. 496–508, 2005.

NIELSEN, T. R. Manufacture of hydrogen. *Catalysis Today*, v. 106, p. 293–296, 2005.

NIELSEN, J. R. Steam reforming and chemical recuperation. *Catalysis Today*, v. 145, p. 72–75, 2009.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. Spectroscopy in Catalysis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

NIST X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY DATABASE.
<http://srdata.nist.gov/xps>, acessado em fevereiro de 2010.

NURUNNABI, M.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Performance of NiO–MgO solid solution-supported Pt catalysts in oxidative steam reforming of methane. Applied Catalysis A: General, v. 292, p. 272–280, 2005.

NURUNNABI, M.; MUKAINAKANO, Y.; MIYAO, T. Catalytic performance and Characterization of Pd/Ni_{0.2}Mg_{0.8}Al₂O₄ in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions. Applied Catalysis A: General, v. 325, p. 154–162, 2007.

NYSERDA - PUBLICATIONS AND TECHNICAL REPORTS.
www.nyserda.org/publications, acessado em janeiro de 2009.

OLIVEIRA; E. F.; HASE, Y. Infrared study of magnesium-nickel hydroxide solid solution. Vibration Spectroscopy, v. 31, p. 19-24, 2003.

OVESEN, C. V.; CLAUSEN, B.S.; ASKGAARD, T.; CHORKENDORFF.; STOLTZE, P.; Taylor, P. Journal of Catalysis, v. 158, p. 170, 1996.

PACKTER, A.; PANESAR, K. S. The coprecipitation of magnesium hydroxoaluminate hydrates from aqueous solution with ammonium hydroxide: Precipitate compositions and coprecipitation mechanisms. Crystal Research and Technology, v. 24, p. 865-870, 1989.

PACKTER, PALMERIA, N.; CHIODO, V.; CAVALLAROA, S. Hydrogen from oxygenated solvents by steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6627–6634, 2008.

PALMERIA, N.; CHIODO, V.; CAVALLAROA, S. Hydrogen from oxygenated solvents by steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. International journal of hydrogen energy, v. 33, p. 6627–6634, 2008.

PANTU, P.; GAVALAS, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 223, p. 253–260, 2002.

PARIZOTTO, N. V.; DAMYANOVA, S.; ZANCHET, D.; BUENO, J.M.C. Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, v. 330, p. 12–22, 2007.

PARIZOTTO, N. V.; ZANCHET, D.; ROCHA, K. O.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J.M.C. The effects of Pt promotion on the oxi-reduction properties of alumina supported nickel catalysts for oxidative steam-reforming of methane: Temperature-resolved XAFS analysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 366, p. 122–129, 2009.

PARMALIANA A.; ARENA, F.; CHUVILIN, A. L. Magnesia-Supported Nickel Catalysts: II. Surface Properties and Reactivity in Methane Steam Reforming. *Journal of Catalysis*, v. 141, p. 34-47, 1993.

PARMENTIER, J.; PLOUET, M. R.; VILMINOT, S. Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel MgAl₂O₄. *Materials Research Bulletin*, v. 33, p. 1717–1724, 1998.

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

PEREIRA, A. L. C.; BERROCAL, J. S.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 281, p. 66–72, 2008.

PETROBRAS. www.petrobras.com.br, acessada em agosto de 2009.

PHATAK, A. A.; KORYABKINA, N.; FARRAUTO, J. R.; RIBEIRO, F. H. Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria. *Catalysis Today*, v. 123, p. 224–234, 2007.

PRINETTO, F.; MANZOLI, M.; GHIOTTI, G.; MARTINEZ, M. J. Pd/Mg(Al)O catalysts obtained from hydrotalcites: investigation of acid–base properties and nature of Pd phases. *Journal of Catalysis*, v. 222, p. 238–249, 2004.

PROFETI, L. P.R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. A. Co/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming. *Fuel*, v. 87, p. 2076-2081, 2008.

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Steam Reforming of Methane on $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Perovskites. Reactivity and characterisation after test Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, v. 4, p. 57-66, 2001.

QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X. Comparison of Partial Oxidation and Steam- CO_2 Mixed Reforming of CH_4 to Syngas on MgO-Supported Metals. Journal of Catalysis, v. 159, p. 140-149, 1996.

QUITANA, J. J. L. Estudo na Influência de Preparação nas Propriedades Estruturais e na Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Dissertação de mestrado, Campinas, 1999.

RANGEL, M. C.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A. S.; DAVID, J. M. Natureza do coque formado sobre a mordenita durante a transalquilação de benzeno. Química Nova, v. 26, p. 305-308, 2003.

REDETEC - REDE DE TECNOLOGIA DO RIO DE JANEIRO.
<http://www.redetec.org.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infolid=348&isriointeli=true&sid=145>, acessada em outubro de 2009.

REZAEI, M.; ALAVIL, M.; YAN, Z. F. Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts. Journal of Natural Gas Chemistry, v. 15, p. 327-334, 2006.

ROH, H. S.; KOO, K. Y.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; PARK, S. B. Combined reforming of methane over supported Ni catalysts. Catalysis Letters, v. 117, n. 1-2, 2007.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. Journal of Catalysis, v. 85, p. 31-43, 1984.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 133, p. 149-161, 1995.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 183, p. 85-92, 1999.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, Y. H. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, v. 73, n. 2-4, 2001.

RUIZ, H. G.; ESCRIBANO, A. S.; RAMOS, R. Cooperative action of cobalt and MgO for the catalysed reforming of CH₄ with CO₂. *Catalysis Today*, v. 21, p. 545-550, 1994.

SATO, K.; NAGAOKA, K.; NISHIGUCHI, H.; TAKITA, Y. n-C₄H₁₀ autothermal reforming over MgO-supported base metal catalysts. *International Journal of hydrogen energy*, v. 34, p. 333–342, 2009.

SAUVET, A. L.; IRVINE, J. T. S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-d}. *Solid State Ionics*, v. 167, p. 1–8, 2004.

SEHESTED, J.; JANSSENS, T. V. W.; DATYE, A. K. Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports. *Journal of Catalysis*, v. 197, p. 200–209, 2001.

SEHESTED, J.; JANSSENS, T. V. W.; DATYE, A. K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 217, p. 417–426, 2003.

SEHESTED, J.; REMEDIAKIS, L. N.; NØRSKOV, J. K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *Journal of Catalysis*, v. 223, p. 432–443, 2004.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, v. 111, p. 103–110, 2006.

SHELIMOV, B. N.; DIDILLON, B. Molecular-level studies of transition metal–support interactions during the first steps of catalysts preparation: platinum speciation in the hexachloroplatinaternalumina system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 158, p. 91–99, 2000.

SIDJABAT, O.; TRIMM, D. L. Nickel–magnesia catalysts for the steam reforming of light hydrocarbons *Topics in Catalysis*, v. 279, p. 279–282, 2000.

SINFELT, J. H. Role of surface science in catalysis. *Surface Science*, v. 500, p. 923–946, 2002.

SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. *Catalysis Today*, v. 98, p. 463–484, 2004.

SONI, K. K.; THOMPSON, A. M.; HARMER, M. P.; SETTI, R. L. Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped alumina. *Applied Physics Letters*, v. 66, p. 21, 1995.

SOUZA, M. V.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 281, p. 19–24, 2005.

SPIEKER, W. A.; LIUA, J.; MILLER, L. T.; REGALBUTO, J. R. An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate (IV). Speciation in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, v. 232, p. 219–235, 2002.

STONENE, F. S. Surface processes on oxides and their significance for heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 59, p. 147-163, 1990.

SLAGTERNA, A. E.; OLSBYEA, U.; DAHLA, I. M.; MIRODATOS, C. Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts. *Catalysis Today*, v. 46, p. 107-115, 1998.

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S. N.; EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO₂–ZrO₂ solid solution. *Applied Catalysis A: General*, v. 240, p. 223–233, 2003.

TANG, S. B.; LU, S. J. Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂. *Catalysis Today*, v. 24, p. 253-255, 1995.

TOPSOE - HALDOR TOPSOE. <http://www.topsoe.com/>, acessada em maio de 2009.

TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming *Catalysis Today*, v. 49, p. 3-10, 1999.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catalysis Today*, v. 37, p. 233-238, 1997.

WAN, H.; JI, S.; HUANG, B.; LI, C. Effect of Ni Loading and $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Promoter on Ni-Based SBA-15 Catalysts for Steam Reforming of Methane. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 16, p. 139–147, 2007.

WANG, S.; LU, G.Q.M. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, p. 269-277, 1998.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 199, p. 309–317, 2001.

WANGA, Y.; JOHNSON, B. R.; WATSON, J.; WIEL, D. P. V. Highly active and stable Rh/MgO–Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today*, v. 98, p. 575–581, 2004.

WANG, H.; GUAN, H.; DUAN, L.; XIE, Y. Dispersion of MgO on Pt/c-Al₂O₃ and the threshold effect in NO_x storage. *Catalysis Communications*, v. 7, p. 802–806, 2006.

WANGA, Y. H.; LIU, H. M.; XUA, B. Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal–support interaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 299, p. 44–52, 2009.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd, Copyright, 2003.

WEBELEMENTS. Home of the periodic table. http://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium_oxide.html, acessado em novembro de 2009.

WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 116–127, 2004.

WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370–383, 2004.

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

YANG, M.; PAPP, H. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt/MgO catalyst. *Catalysis Today*, v. 115, p. 199-204, 2006.

YORK, A. P. E.; XIAO, T.; GREEN, M. L. H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, v. 22, n. 3–4, 2003.

YOSHIDA, H.; HATTORI, T. Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion. *Catalysis Today*, v. 87, p. 19–28, 2003.

ZHANG, X.; LEE, C. S. M.; MINGOS, M. P. Oscillatory behaviour observed in the rate of oxidation of methane over metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 105, p. 283–294, 2005.

7. ANEXO

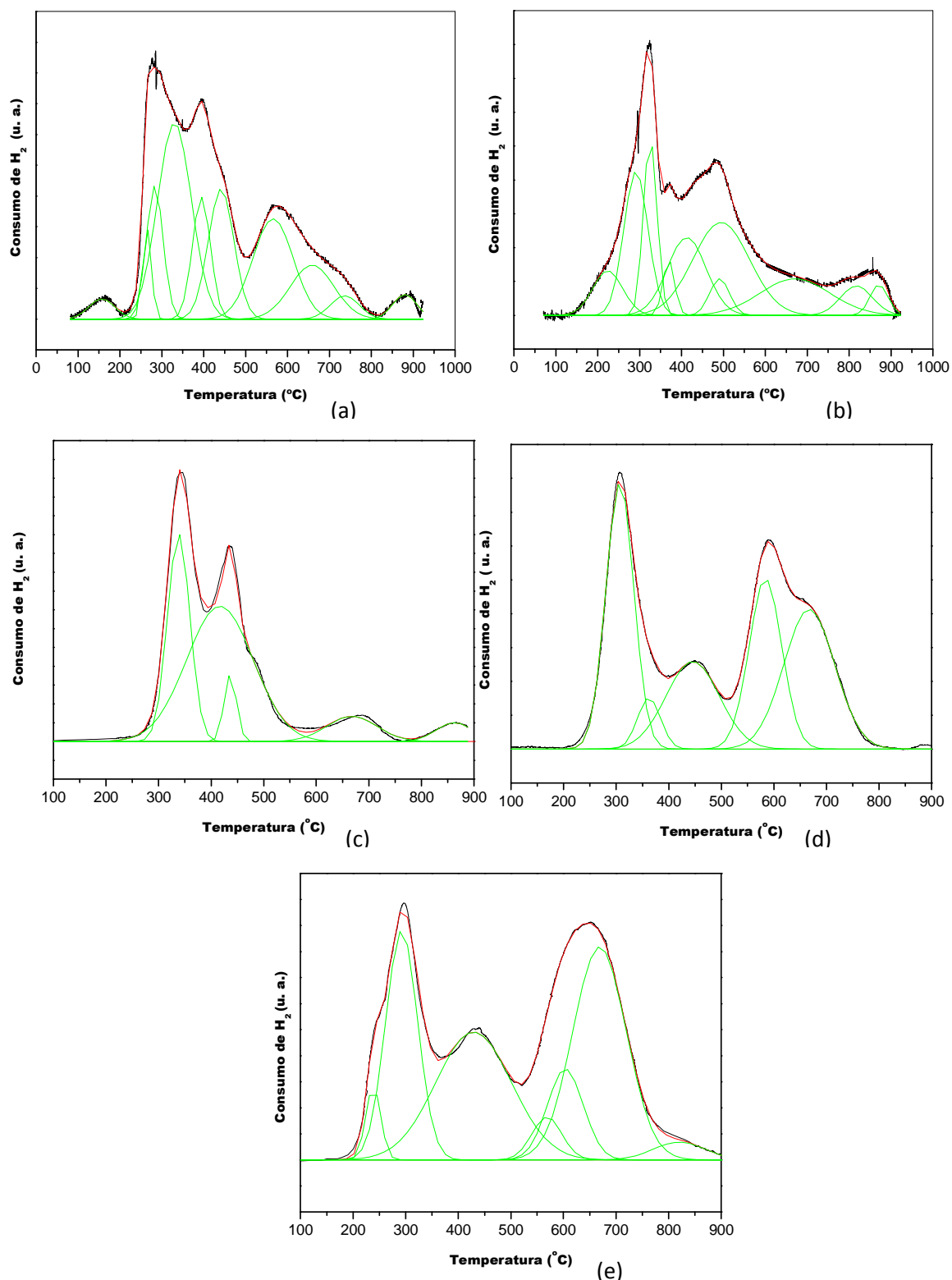


Figura 35. Perfis das curvas de redução deconvoluídas dos catalisadores de platina suportada em: (a) alumina (PA), (b) magnésia (PM) e em óxidos de alumínio e magnésio nas razões molares (c) Al/Mg 0,2 (AM02), (d) 2 (AM2) e (e) 5 (AM5).