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

EDGARDO MEZA FUENTES

"AVALIAÇÃO DE CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA"

Salvador 2006

EDGARDO MEZA FUENTES

"AVALIAÇÃO DE CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA"

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra Maria do Carmo Rangel Varela.

Salvador 2006

Johana empezo por ti y decidiste compartirlo entre tres. A DIOS que alimenta las aves sin que estas siembren.

Yo digo que las estrellas le dan gracias a la noche porque encima de otro coche no pueden lucir tan bellas. Y digo que es culpa de ella, de la noche, el universo cual son culpables los versos de que haya noches y estrellas. Yo digo que no hay quien crezca más alla de lo que vale y el tonto que no lo sabe es el que en zancos se apresta y digo que el que se presta para peón del veneno es doble tonto y no quiero ser bailarín de su fiesta. Yo digo que no hay talante más claro que ir desnudo pues cuando se tiene escudo luego se quieren los guantes. Y el que diga que me aguante debajo de una sotana le encajo una caravana de sentimientos...de sentimientos, de sentimientos gigantes. Yo digo que no hay mas canto que el que sale de la selva y será el que lo entienda fruto del arbol mas alto y digo que cuesta tanto y que hay que cruzar la tundra pero al final la penumbra se hace arcoiris del canto Silvio Rodriguez

> Hay hombres que luchan un día y son buenos Hay otros que luchan un año y son mejores Hay quienes luchan muchos años y son muy buenos. Pero hay los que luchan toda la vida. Esos son los imprescindibles!

> > Bertolt Brecht

AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Maria do Carmo Rangel pela orientação na realização de esta pesquisa que é um passo mais no longo caminho de um objetivo pessoal.

Aos companheiros de laboratório que me ajudaram na montagem do teste catalítico e na caracterização dos catalisadores e em especial a essas pessoas que ajudam a manter a paz em nossos corações, entre elas Antonia, Nilo, Paulo, Joselito e a aquelas que ofereceram a sua amizade em troca de nada como Lucimar e Alcineia.

Aos funcionários da biblioteca setorial de química por sua atenção e paciência.

Aos funcionários pelos favores prestados em especial a Cristóvão, Reis, Bandeira e a Wilson.

Agradezco especialmente a mis padres Rafael y la vieja Nola por todo lo que han dado y por haberme enseñado que no hay nada mejor que la sinceridad y el trabajo para ser felices. A mis hermanos que son una fuente de inspiración.

A Johana el sol que ilumina mi vida y que me da las fuerzas para ser mejor cada dia y en quien he encontrado el amor que justifica la existencia del todo.

A quien en poco tiempo conocere personalmente y ya ha robado la parte de mi corazon que consideraba era mia y por quien crecere mas allá de lo imaginado.

A DIOS Padre, Hijo y Espiritu Santo, por la vida, el camino y la inspiración.

ABSTRACT

The water gas shift reaction (WGSR) is often used in industrial processes for increasing the hydrogen production as well as for removing carbon oxides from the stream produced by steam reforming of hydrocarbons. This reaction is favored by low temperatures due to its exothermicity but high temperatures are required to achieve rates for industrial purposes. Therefore, it is often carried out in two steps, the first being performed in the range of 320-450°C (named high temperature shift, HTS) while, in the other stage, carbon monoxide is removed in thermodynamically favorable conditions, at 200-250°C (low temperature shift, LTS). The LTS stage is carried out over alumina-supported copper and zinc catalysts which are easily deactivated by poisoning and/or sintering of copper and thus it is important to investigate new systems. In order to find copper-free catalysts which can be more resistant against sintering, the replacement of copper by nickel in aluminum and zinc-based solids was studied in this work.

The catalysts were prepared by precipitation techniques at room temperature from copper, aluminum and zinc nitrate, followed by heating at different temperatures, according to a factorial design of two variables (calcination temperature and Ni/Zn molar ratio) in three levels (T= 300, 500 and 750 °C; Ni/Zn= 0.5, 1.0 and 1.5), keeping the Ni/Al molar ratio the same (0.5). Samples without aluminum or zinc were also prepared to be used as references. The solids were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, thermogravimetry, differential thermal analysis, temperature programmed temperature and specific surface area measurement. The catalysts were evaluated in a fixed bed microreactor, at 1 atm and 260 °C, using a gas mixture (3% CO, 15% CO₂, 60%H₂ and 22% N₂) and a steam to gas molar ratio of 0.8. The spent catalysts were characterized by X-ray diffraction and specific surface area measurement.

Different phases (aluminum oxide, zinc oxide, nickel oxide, zinc aluminate and nickel aluminate) were found in the catalysts depending on the presence and on the amount of the metals as well as on the calcination temperature. During the WGSR, metallic nickel was produced which is supposed to be the active phase. Increasing the calcination temperature the metals interacted more strongly among themselves and made the nickel reduction more difficult. The specific surface areas also depended on the amount of metals and on the calcination temperature and the highest values were showed by the aluminum-containing solids. As a whole, these catalysts were active in the reaction while the aluminum-free samples showed no activity. The addition of zinc to the aluminum-based catalysts increased the selectivity to carbon dioxide to 100%, avoiding methane production. The most promising sample was that with Ni/Zn= 1.0 and calcined at 300 °C, which has high specific surface area being potentially more resistant against sintering as compared to copper-based one.

RESUMO

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*water gas shift reaction*, WGSR) é freqüentemente usada, em processos industriais,para aumentar a produção de hidrogênio, assim como para remover os óxidos de carbono das correntes produzidas pela reforma a vapor de hidrocarbonetos. Essa reação é favorecida por baixas temperaturas devido à sua exotermicidade, mas são necessárias altas temperaturas para se alcançar velocidades para fins industriais. Portanto, ela é freqüentemente conduzida em duas etapas, a primeira ocorrendo na faixa de 320-450°C (chamada *high temperature shift*, HTS) enquanto, na outra, monóxido de carbono é removido em condições termodinamicamente favoráveis, a 200-250°C (*low temperature shift*, LTS). A etapa de LTS é conduzida sobre catalisadores à base de cobre e zinco suportados em alumina, que são facilmente desativados por envenenamento e/ou sinterização do cobre e, portanto, é importante investigar novos sistemas. A fim de obter catalisadores isentos de cobre que possam ser mais resistentes à sinterização foi estudada, neste trabalho, a substituição do cobre pelo níquel em sólidos à base de alumínio e zinco.

Os catalisadores foram preparados por técnicas de precipitação, a partir de nitrato de cobre, alumínio e zinco, seguida de aquecimento em diferentes temperaturas, de acordo com um planejamento fatorial de duas variáveis (temperatura de calcinação e razão molar Ni/Zn) em três níveis (T=300, 500 e 750 °C; Ni/Zn=0,5; 1,0 e 1,5), mantendo a razão molar Ni/Al constante (0,5). Amostras sem alumínio ou zinco também foram preparadas como referências. Os sólidos foram caracterizados por análise química, difração de raios X, termogravimetria, análise térmica diferencial, redução termoprogramada e medida de área superficial específica. Os catalisadores foram avaliados em um microreator de leito fixo, a 1 atm e 260°C, usando uma mistura gasosa (3%CO, 15%CO₂, 60%H₂ e 22% N₂) e uma razão molar vapor/gás de 0,8. Os catalisadores usados foram caracterizados por difração de raios X e medida de área superficial específica.

Foram observadas diferentes fases (óxido de alumínio,óxido de zinco,óxido de níquel, aluminato de zinco e aluminato de níquel) nos catalisadores dependendo da presença e do teor dos metais e da temperatura de calcinação. Durante a WGSR, foi produzido níquel metálico, considerado a fase ativa. Aumentando-se a temperatura de calcinação, os metais interagiram mais fortemente entre si e dificultaram a redução do níquel. A área superficial específica também mostrou dependência com a quantidade de metais e a temperatura. Os valores mais altos foram apresentados pelos sólidos contendo alumínio. De modo geral, esses catalisadores foram ativos na reação, enquanto as amostras isentas de alumínio não mostraram atividade. A adição de zinco aos catalisadores à base de alumínio aumentou a seletividade a dióxido de carbono para 100%, evitando a produção de metano. A amostra mais promissora foi aquela com Ni/Zn=1,0 e calcinada a 300°C, que possui elevada área superficial específica, sendo potencialmente mais resistente contra a sinterização, quando comparada à de cobre.

Lista de Figuras

Figura 1. Aspectos do processo de difusão que ocorrem durante a catalise	
heterogênea.	6
Figura 2. Etapas da preparação de catalisadores suportados via impregnação.	9
Figura 3. Etapas da preparação de catalisadores suportados por precipitação	
com solução alcalina.	11
Figura 4. Formação de géis e flocos.	13
Figura 5. Formação de um gel seco pela evaporação do conteúdo de água.	14
Figura 6. Formação de um aerogel a partir de um hidrogel.	15
Figura 7. Fases de alumina presentes em diferentes temperaturas: (a) caminho	
favorecido para partículas finas, (b) caminho favorecido para partículas úmidas	
ou grossas.	20
Figura 8. Teste catalítico para a reação WGS.	40
Figura 9. Termograma dos hidróxidos de alumínio, zinco e níquel.	41
Figura 10. Curvas de DTA dos hidróxidos de alumínio, zinco e níquel.	43
Figura 11. Curvas de TG dos hidróxidos de níquel e alumínio com Ni/AI = 0,5	
(Amostra A05) e hidróxidos de níquel e zinco com Ni/Zn = 0,5 (Amostra Z05);	
Ni/Zn = 1,0 (Amostra Z10) e Ni/Zn = 1,5 (Amostra Z15).	45
Figura 12. Curvas de DTA dos hidróxidos de níquel e alumínio com (a) Ni/Al =	
0,5 (Amostra A05) e hidróxidos de níquel e zinco com Ni/Zn = 0,5 (Amostra	
Z05); Ni/Zn = 1,0 (Amostra Z10) e Ni/Zn = 1,5 (Amostra Z15).	46
Figura 13. Curvas de TG dos hidróxidos mistos de níquel, alumínio e zinco.	48
Figura 14. Curvas de DTA dos hidróxidos mistos de níquel, alumínio e zinco.	49
Figura 15. Difratogramas de raios X do óxido de níquel (NiO) e dos	
catalisadores contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e	
A05-750: com razão molar Ni/Al =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C,	
respectivamente.	51
Figura 16. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados contendo níquel	
e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/Al =0,5	
e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.	52

Figura 17. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300,

Z05-500 e Z05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e	
750°C, respectivamente.	54
Figura 18. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras	
Z05-300, Z05-500 e Z05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300,	
500 e 750°C, respectivamente.	55
Figura 19. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z10-300,	
Z10-500 e Z10-750: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750	
°C, respectivamente.	56
Figura 20. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras	
Z10-300, Z10-500 e Z10-750: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300,	
500 e 750°C, respectivamente.	57
Figura 21. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z15-300,	
Z15-500 e Z15-750: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750	
°C, respectivamente.	58
Figura 22. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras	
Z15-300*, Z15-500* e Z15-750*: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a	
300, 500 e 750°C, respectivamente.	59
Figura 23. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300,	
Z10-300 e Z15-300: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a	
300 °C, respectivamente.	60
Figura 24. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-500,	
Z10-500 e Z15-500: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a	
500 °C, respectivamente.	61
Figura 25. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-750,	
Z10-750 e Z15-750: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a	
750 °C, respectivamente.	61
Figura 26. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras	
Z05-300, Z10-300 e Z15-300: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e	
calcinadas a 300 °C, respectivamente.	62
Figura 27. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras	
Z05-500, Z10-500 e Z15-500: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e	

calcinadas a 500 °C, respectivamente.	62
Figura 28. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras	
Z05-750, Z10-750 e Z15-750: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e	
calcinadas a 750 °C, respectivamente.	63
Figura 29. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras	
AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razões molares Ni/Zn =0,5 e Ni/Al= 0,5,	
calcinadas a 300, 500 e 750ºC.	64
Figura 30. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio.	
Amostras AZ05-300*, AZ05-500* e AZ05-750*: com razões molares Ni/Zn =0,5	
e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.	65
Figura 31. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras	
AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750: com razões molares Ni/Zn = 1,0 e Ni/Al= 0,5,	
calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.	66
Figura 32. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio.	
Amostras AZ10-300*, AZ10-500* e AZ10-750*: com razões molares Ni/Zn =0,5	
e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.	68
Figura 33. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras	
AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750: com razões molares Ni/Zn = 1,5 e Ni/Al= 0,5,	
calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.	69
Figura 34. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio.	
Amostras AZ15-300*, AZ15-500* e AZ15-750*: com razões molares Ni/Zn = 1,5	
e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750ºC, respectivamente.	70
Figura 35. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras	
AZ05-300, AZ10-300 e AZ15-300: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5,	
calcinadas a 300°C.	71
Figura 36. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras	
AZ05-500, AZ10-500 e AZ15-500: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5	
calcinadas 500°C.	71
Figura 37. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras	
AZ05-750, AZ10-750 e AZ15-750: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5 e	
calcinadas a 750°C.	72

Figura 38. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300*, AZ10-300* e AZ15-300*: com razões molares Ni/Zn =0,5, 72 1,0 e 1,5 e calcinadas a 300°C. Figura 39. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-500*, AZ10-500* e AZ15-500*: com razões molares Ni/Zn =0,5, 73 1,0 e 1,5 e calcinadas a 500°C. Figura 40. DRX dos catalisadores usados contendo níguel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300*, AZ10-300* e AZ15-300*: com razões molares Ni/Zn =0.5, 73 1,0 e 1,5 e calcinadas a 300°C, respectivamente. Figura 41. FTIR dos catalisadores contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/Al =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. 74 Figura 42. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300*, A05-500* e A05-750*: com razão molar Ni/Al =0,5 e 75 calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. Figura 43. FTIR dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300, Z05-500 e Z05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 76 °C, respectivamente. Figura 44. FTIR dos catalisadores contendo níguel e zinco. Amostras Z10-300, Z10-500 e Z10-750: com razão molar Ni/Zn =1.0 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. 76 Figura 45. FTIR dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z15-300, Z15-500 e Z15-750: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 77 °C, respectivamente. Figura 46. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300*, Z05-500* e Z05-750*: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. 77 Figura 47. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z10-300*, Z10-500* e Z10-750*: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. 78 Figura 48. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras

Z15-300*, Z15-500* e Z15-750*: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a	
300, 500 e 750 °C, respectivamente.	78
Figura 49. FTIR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras	
AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a	
300, 500 e 750 °C, respectivamente.	79
Figura 50. FTIR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras	
AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750: com razão molar Ni/Zn =10 e calcinadas a	
300, 500 e 750 °C, respectivamente.	80
Figura 51. FTIR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras	
AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a	
300, 500 e 750 °C, respectivamente.	81
Figura 52. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel, alumínio e zinco.	
Amostras AZ05-300*, AZ05-500* e AZ05-750*: com razão molar Ni/Zn =0,5 e	
calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.	81
Figura 53. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel, alumínio e zinco.	
Amostras AZ10-300*, AZ10-500* e AZ10-750*: com razão molar Ni/Zn = 1,0 e	
calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.	82
Figura 54. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel, alumínio e zinco.	
Amostras AZ15-300*, AZ15-500* e AZ15-750*: com razão molar Ni/Zn = 1,5 e	
calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.	82
Figura 55. TPR dos catalisadores contendo níquel e alumínio. Amostras	
A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/Al =0,5 e calcinadas a 300,	
500 e 750°C, respectivamente.	83
Figura 56. TPR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras	
AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razão molar Ni/Zn = 0,5 e calcinadas a	
300, 500 e 750 °C.	84
Figura 57. TPR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras	
AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750: com razão molar Ni/Zn = 1,0 e calcinadas a	
300, 500 e 750 °C.	85
Figura 58. TPR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras	
AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750: com razão molar Ni/Zn = 1,5 e calcinadas a	

300, 500 e 750 °C.	86
Figura 59. Conversão do monóxido de carbono, em função do tempo dos	
catalisadores contendo níquel e alumínio (A05-300, A05-500, A05-750) e níquel	
e zinco (Z05-300, Z05-500, Z05-750), (Z10-300, Z10-500, Z10-750), (Z15-300,	
Z15-500, Z15-750).	91
Figura 60. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função do tempo	
dos catalisadores contendo níquel alumínio e zinco.	92
Figura 61. Curva de área superficial específica em função da temperatura de	
calcinação das amostras contendo níquel e alumínio	94
Figura 62. Valores de área superficial específica em função da temperatura de	
calcinação e da razão Ni/Zn das amostras contendo níquel e zinco.	95
Figura 63. Valores de área superficial específica em função da temperatura de	
calcinação e da razão molar Ni/Zn das amostras contendo níquel, zinco e	
alumínio.	96
Figura 64. Conversão do monóxido de carbono em função da temperatura de	
calcinação e da razão molar das amostras contendo níquel e zinco.	97
Figura 65. Valores da conversão do monóxido de carbono em função da	
temperatura de calcinação e da razão molar das amostras contendo níquel,	
zinco e alumínio.	98

Lista de tabelas

Tabela 1. Propriedades de alguns suportes comuns.	8
Tabela 2. Composição do catalisador usado na síntese da amônia.	22
Tabela 3. Nomenclatura usada para os catalisadores sintetizados e valor	
nominal das razões molares Ni/Zn e Ni/Al usadas.	37
Tabela 4. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes,	
obtidas da curva de TG e a as faixas de temperatura dos picos de DTA do	
hidróxido de alumínio (Amostra A).	42
Tabela 5. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes,	
obtidas na curva de TG e as faixas de temperatura dos picos de DTA do	
hidróxido de zinco (Amostra Z).	43
Tabela 6. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes,	
obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA do sólido	
contendo níquel e alumínio (Ni/Al= 0,5 Amostra A05).	45
Tabela 7. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes,	
obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA dos sólidos	
contendo níquel e zinco (Ni/Zn= 0,5 Amostra Z05).	46
Tabela 8. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes,	
obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA dos sólidos	
contendo níquel e zinco ((Ni/Zn= 1,0 Amostra Z10).	47
Tabela 9. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes,	
obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA dos sólidos	
contendo níquel e zinco ((Ni/Zn= 1,5 Amostra Z15).	47
Tabela 10. Valores das razões Ni/Zn e Ni/Al encontrados por EDX nas amostras	
contendo níquel e alumínio, níquel e zinco e níquel, zinco e alumínio.	
	50
Tabela 11. Valores das distâncias interplanares (Å) do óxido de níquel (NiO) e	
dos catalisadores contendo níquel e alumínio (A05-300, A05-500 e A05-750) e	
da boemita (AIO-OH), alumina (γ -Al ₂ O ₃), aluminato de níquel (NiAl ₂ O ₄) e óxido	
de níquel (NiO) das fichas JCPDS .	51

Tabela 12. Valores das distâncias interplanares (Å) do óxido de níquel (NiO) e dos catalisadores usados contendo níquel e alumínio (A05-300, A05-500 e A05-750) e do óxido de alumínio (γ -Al₂O₃), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

Tabela 13. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 0,5 (Z05-300, Z05-500 e Z05-750) e do óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) das fichas JCPDS.

Tabela 14. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 0,5 (Z05-300, Z05-500 e Z05-750) e do óxido de zinco (ZnO), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS

Tabela 15. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,0 (Z10-300, Z10-500 e Z10-750) e do óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) das fichas JCPDS.

Tabela 16. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,0 (Z10-300*, Z10-500* e Z10-750*) e do óxido de zinco (ZnO), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

Tabela 17. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,5 (Z15-300, Z15-500 e Z15-750) e do óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) das fichas JCPDS

Tabela 18. Valores das distâncias interplanares (Å) dos sólidos usados contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,5 (Z15-300*, Z15-500* e Z15-750*) e do óxido de zinco (ZnO), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

Tabela 19. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 0,5 (AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750) e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio

55

54

53



56

57

59

aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) das fichas JCPDS.

Tabela 20. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 0,5 (AZ05-300*, AZ05-500* e AZ05-750* e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄), óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e níquel metálico (Ni^o) das fichas JCPDS.

Tabela 21. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,0 (AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750) e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) das fichas JCPDS.

Tabela 22. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,0 (AZ10-300*, AZ10-500* e AZ10-750*) e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄), óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e níquel metálico (Ni^o) das fichas JCPDS.

Tabela 23. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,5 (AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750) do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) das fichas JCPDS.

Tabela 24. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,5 (AZ15-300*, AZ15-500* e AZ15-750*) do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄), óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e níquel metálico (Ni^o) das fichas JCPDS.

Tabela 25. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500 e A05-750) e intervalos de temperatura

68

65

67

em que elas são reduzidas.

Tabela 26. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio na razão molar Ni/Zn 0,5 (Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Tabela 27. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio na razão molar Ni/Zn 1,0 (Amostras AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Tabela 28. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio na razão molar Ni/Zn 1,0 (Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Tabela 29. Área superficial específica (Sg) dos catalisadores novos e usados contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500, A05-750), perda de área (Δ Sg) e variação per sólidos após da avaliação catalítica.

Tabela 30. Área superficial específica (Sg) dos catalisadores novos e usados contendo níquel e zinco (Amostras Z05-300, Z05-500, Z05-750, Z10-300, Z10-500, Z10-750, Z15-300, Z15-500, Z15-750), perda de área (Δ Sg) e variação per sólidos após da avaliação catalítica.

Tabela 31. Áreas superficiais especificas (Sg) dos catalisadores novos e usados contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras AZ05-300, AZ05-500, AZ05-750, AZ10-300, AZ10-500, AZ10-750, AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750), perda de área (Δ Sg) e variação per sólidos após da avaliação catalítica.

Tabela 32. Conversão do monóxido a dióxido de carbono e metano dos catalisadores dos catalisadores contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500 e A05-750) e níquel e zinco (Z05-300, Z05-500, Z05-750, Z10-300, Z10-500, Z10-750, Z15-300, Z15-500, Z15-750).

Tabela 33. Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono e metano, dos catalisadores dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras AZ05-300, AZ05-500, AZ05-750, AZ10-300, AZ10-500, AZ10-750, AZ15-300, AZ15-500, AZ15-750) e do catalisador comercial.

Tabela 34. Coeficientes de correlação entre a conversão do monóxido de carbono e as condições de preparação (razão Molar Ni/Zn e temperatura) dos

89

91

92

83

85

86

87

88

sólidos contendo níquel, zinco.

Tabela 35.Coeficientes de correlação entre a conversão do monóxido de
carbono e as condições de preparação (Razão Molar Ni/Zn e Temperatura) dos
sólidos contendo níquel, zinco e alumínio.101

SUMARIO

- 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS
- 1.1INTRODUÇÃO
- 1.20BJETIVOS
 - 1.2.1 Objetivo Geral
 - 1.2.2 Objetivos Específicos
- 2. FUNDAMENTOS TEORICOS
- 2.1 MECANISMOS DA CATALISE
 - 2.1.1 Difusão dos reagentes sobre as partículas do catalisador
 - 2.1.2 Adsorção dos reagentes no catalisador
 - 2.1.3 Reação na superfície do catalisador
 - 2.1.4 Dessorção dos produtos da reação desde as partículas do catalisador

2.2 PROPRIEDADES DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS

- 2.2.1 Características da fase ativa
- 2.2.2 Promotores
- 2.2.3 Características do suporte

2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

2.3.1 Deposição da fase ativa sobre um suporte

- 2.3.1.1 Método de impregnação
- 2.3.1.2 Método de adsorção e troca iônica
- 2.3.1.3 Método da precipitação da espécie ativa sobre o suporte
- 2.3.2 Preparação de catalisadores mássicos
 - 2.3.2.1 Etapa de precipitação
 - 2.3.2.1.1 Formação de precipitados cristalizados
 - 2.3.2.1.2 Formação de géis liofílicos
 - 2.3.2.2 Etapa de lavagem
 - 2.3.2.3 Etapa de secagem
 - 2.3.2.4 Etapa de calcinação
 - 2.3.2.5 Etapa de ativação

2.4 A QUÍMICA DO NÍQUEL

2.5A QUIMICA DO ZINCO

- 2.6A QUÍMICA DO ALUMÍNIO
- 2.7 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E PROCESSOS ASSOCIADOS
 - 2.7.1 Produção de amônia
 - 2.7.2 Reforma a vapor de gás natural ou nafta de petróleo
 - 2.7.2.1 Dessulfurização
 - 2.7.2.2 Reforma a vapor
- 2.8CONVERSÃO DE MONÓXIDO A DIÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR DE ÁGUA: REAÇÃO DE WGS
 - 2.8.1 Modelos cinéticos para a reação WGS
 - 2.8.1.1 Cinética da reação WGS sobre catalisadores de HTS
 - 2.8.1.2 Cinética da reação de WGS sobre catalisadores de LTS
 - 2.8.2 Mecanismos da reação WGS
 - 2.8.3 Catalisadores usados na reação de WGS
 - 2.8.3.1 Catalisadores à base de óxido de ferro
 - 2.8.3.2 Catalisadores à base de cobre
 - 2.8.4 Catalisadores alternativos para a reação de WGS
- 3. MATERIAIS E METODOS
- 3.1 REAGENTES
- 3.2 EQUIPAMENTOS
- 3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES
- 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES
 - 3.4.1 Análise térmica (TG e DTA)
 - 3.4.2 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)
 - 3.4.3 Difração de raios X (DRX)
 - 3.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
 - 3.4.5 Redução termoprogramada (TPR)
 - 3.4.6 Medida da Área Superficial Específica
 - 3.4.7 Avaliação catalítica dos catalisadores
- 4. RESULTADOS
- 4.1 ANÁLISE TERMICA DIFERENCIAL (DTA) E TERMOGRAVIMETRIA (TG)

- 4.1.1 Hidróxidos de Níquel, Zinco ou Alumínio
- 4.1.2 Amostras contendo Níquel e Alumínio ou Zinco
- 4.1.3 Amostras contendo Níquel, Alumínio e Zinco
- 4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)
- 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)
 - 4.3.1 Difração de raios X dos catalisadores contendo Níquel e Alumínio
 - 4.3.2 Difração de raios X dos catalisadores contendo Níquel e Zinco
 - 4.3.3 Difração de raios X dos catalisadores contendo Níquel, Zinco e Alumínio
- 4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)
 - 4.4.1 Espectros de FTIR das Amostras contendo Níquel e Alumínio
 - 4.4.2 Espectros de FTIR das Amostras contendo Níquel e Zinco
 - 4.4.3 Espectros de FTIR das amostras contendo Níquel, Alumínio e Zinco
- 4.5 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR)
 - 4.5.1 Amostras Contendo Níquel e Alumínio
 - 4.5.2 Amostras contendo Níquel, Zinco e Alumínio
- 4.6 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA
- 4.7 ATIVIDADE DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE WGS
- 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS
- 6. CONCLUSÕES
- 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

As reações catalíticas destinadas à produção de hidrogênio ou gás de síntese estão entre os mais importantes processos industriais, que envolvem a produção de alimentos, combustíveis e produtos químicos¹. Esses insumos desempenham um papel importante na industria moderna, já que são amplamente usados em refinarias de petróleo, além da perspectiva do hidrogênio ser o principal combustível das células a combustível².

Anteriormente ao uso da reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água (WGS), o hidrogênio era produzido através da adição de ferro metálico a ácidos fortes ou pela eletrólise da água³, mas esses dois processos eram difíceis de controlar e não supriam a crescente demanda de hidrogênio. Por causa disso, foram realizadas intensas pesquisas com a finalidade de desenvolver métodos alternativos para a produção de hidrogênio.

O primeiro trabalho sobre a reação WGS foi publicado em 1888, e foi descrita como a passagem de monóxido de carbono e vapor d'água sobre um material refratário aquecido ao rubro, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio⁴.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41,1 \text{ kJ/mol}$$
 (1)

A partir dessa época muitas pesquisas foram desenvolvidas com a intenção de maximizar a produção de hidrogênio através da reação de WGS, mas foram os estudos realizados pela BASF (Badische Anilin and Soda Fabrik) na Alemanha, como parte do processo de fabricação de amônia, os que levaram à avaliação de diferentes óxidos metálicos que poderiam acelerar a reação de WGS. O catalisador descoberto pela BASF, contendo óxido de ferro e cromo, ainda é atualmente a base dos catalisadores usados na reação de WGS conduzida a altas temperaturas⁵⁻¹⁰ e como parte do processo de produção de amônia e hidrogênio, a reação WGS continua sendo importante na indústria química moderna ^{11,12}.

Essa reação é conduzida em dois estágios; em temperaturas entre 320-450 °C a reação é conhecida como HTS (High Temperature Shift) e entre 200-250 °C a reação é denominada de LTS (Low Temperature Shift)¹³.

Os catalisadores usados normalmente na reação de HTS são constituídos por óxido de ferro (Fe₃O₄) contendo cromo como promotor textural, enquanto que, na reação de LTS os catalisadores são constituídos por cobre suportado em alumina, contendo óxido de zinco como

promotor ^{1,3}. Os catalisadores usados em temperaturas mais baixas convertem praticamente todo o monóxido de carbono remanescente do processo conduzido a altas temperaturas³.

Os catalisadores de óxido de ferro na forma de magnetita (Fe₃O₄) incluem o óxido de cromo (Cr₂O₃), na sua composição, para evitar a sinterização no decorrer dos processos industriais. Os problemas ocasionados por fenômenos de sinterização também estão presentes nos catalisadores de cobre, motivo pelo qual foi introduzida a alumina na sua formulação. Estes catalisadores também são muito sensíveis ao envenenamento com enxofre, fenômeno que é minimizado através de um processo prévio de dessulfurização, no qual as concentrações do enxofre na carga são reduzidas a níveis entre 10 e 100 ppb. Esses problemas, e o renovado interesse na reação WGS devido ao seu potencial uso em células a combustível, levaram ao desenvolvimento de novas pesquisas com a finalidade de encontrar materiais novos capazes de catalisar essa reação ³.

Neste contexto Li et al ¹⁴ estudaram catalisadores de níquel e cobre suportados em óxido de cério. Estes catalisadores levaram a conversões próximas de monóxido a dióxido de carbono, em torno dos 300°C, mostrando que o níquel é um metal atrativo para a reação WGS, com a vantagem de ser mais resistente a processos de sinterização.

Neste trabalho avaliou-se a substituição de cobre pelo níquel, em catalisadores de WGS. O níquel foi suportado em óxidos de zinco e de alumínio e calcinado em várias temperaturas, com a finalidade de observar a influencia da temperatura de calcinação. Foram preparados sólidos com diferentes concentrações, de modo a encontrar a formulação mais adequada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliação Catalítica de catalisadores de níquel suportado em óxidos de zinco e alumínio na reação WGS.

1.2.2 Objetivos Específicos

(i) Preparar e caracterizar catalisadores do tipo Ni/ZnO/Al₂O₃, sintetizados através do método de co-precipitacao simultânea.

(ii) Estudar o efeito da adição dos óxidos de zinco e alumínio nas propriedades físicas e químicas dos catalisadores de níquel.

(iii) Estudar o efeito da temperatura de calcinação nas características finais dos catalisadores.

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

Historicamente muitas reações industriais foram conduzidas a altas temperaturas e pressões com a intenção de obter velocidades de reação que tornassem o processo atrativo, do ponto de vista comercial. Infelizmente essas severas condições de trabalho consumiam grandes quantidades de energia, danificavam os equipamentos e materiais e, além disso, não favoreciam à seletividade dos catalisadores envolvidos. No entanto, a partir de 1950, dois desenvolvimentos tecnológicos possibilitaram que as reações químicas a nível industrial fossem conduzidas em condições menos severas. O primeiro foi o uso extensivo de catalisadores, substâncias que aumentam a velocidade das reações, tornando possível a operação em temperaturas e pressões mais baixas. O segundo envolveu o aumento do contato entre reagentes e catalisadores, através do emprego de leitos catalíticos empacotados ou fluidizados, nos quais é possível se operar em condições de fluxo continuo obtendo, assim, melhor eficácia nos processos¹.

2.1 MECANISMOS DA CATALISE

Os catalisadores são substâncias químicas capazes de direcionar e acelerar reações termodinamicamente viáveis sem alterar o equilíbrio químico. A catálise é considerada homogênea quando o catalisador é solúvel no meio reacional, e heterogênea quando o catalisador está em uma fase distinta do meio.

Na maioria dos processos que envolvem catalise heterogênea o catalisador é um sólido que entra em contato com os reagentes gasosos ou líquidos, conduzindo à formação dos produtos ¹⁵.

As reações químicas, sobre catalisadores heterogêneos, ocorrem entre compostos adsorvidos na superfície do catalisador sólido. O ciclo completo consiste de cinco etapas consecutivas com cada delas podendo ter diferentes influências na velocidade da reação. Essas etapas são:

- Difusão dos reagentes até os sítios ativos nas partículas do catalisador (difusão externa e interna)
- b. Adsorção dos reagentes no catalisador
- c. Reação na superfície do catalisador.
- d. Dessorção dos produtos da reação dos sítios ativos do catalisador
- e. Difusão dos produtos da reação dos sítios ativos às vizinhanças do sistema (difusão externa e interna)

As etapas **a** e **e** correspondem a processos físicos de transporte de massa para e da partícula do catalisador como mostrado na Figura 1. As etapas **b**, **c**, e **d**, envolvem transformações químicas¹⁵.

É a superfície, e não a massa, o parâmetro físico que afeta a atividade do catalisador; a atividade específica por massa de catalisador é função direta de sua atividade intrínseca e de sua área superficial específica, em que a atividade intrínseca é medida como a atividade por unidade de superfície do catalisador, e a superfície específica é medida como a superfície por unidade de massa. No entanto, uma alta atividade específica e uma alta superfície específica não são suficientes para garantir elevada atividade, já que os reagentes devem ser capazes de alcançar a superfície ativa rapidamente e os produtos devem sair rápido para que a superfície alcance seu máximo potencial¹⁵.

Os movimentos das moléculas no fluido, em torno do catalisador sólido, são governados pelas leis de difusão. Os processos físicos de difusão tendem a igualar ou homogeneizar as concentrações. Conseqüentemente, o rápido desaparecimento de reagentes por reações químicas, na superfície do catalisador origina um gradiente de concentração ao seu redor¹⁵. A difusão atua para compensar o gradiente através do fluxo de moléculas em direção à superfície, e este fluxo pode ser calculado usando as leis de difusão. Além desse efeito, deve-se também considerar a difusão dos reagentes nos poros do catalisador¹⁵.

2.1.1 Difusão dos reagentes sobre as partículas do catalisador

As partículas do catalisador estão cercadas por uma camada de uma mistura de reagentes, produtos e diluentes. Quando as moléculas do reagente conseguem passar essa camada, podem reagir na superfície externa do catalisador, este fenômeno é chamado de difusão externa (D_E). Quando um excesso das moléculas do reagente atinge a superfície do catalisador, elas podem migrar para o interior da partícula através dos poros do sólido. Este tipo de difusão é conhecido como difusão interna (D₁) e está limitada por variados fatores como o diâmetro e geometria dos poros e pela difusão de fases adsorvidas que podem ser originadas por gases que condensam no interior dos poros.

2.1.2 Adsorção dos reagentes no catalisador

Quando os reagentes se aproximam da superfície do catalisador e são quimissorvidos, imediatamente reagem com a superfície dando origem a novas espécies químicas, que reagem entre si de acordo com os mecanismos energeticamente mais favoráveis. Como as reações químicas, a quimissorção esta sujeita às leis convencionais da termodinâmica e da cinética química, e isto se deve ao fato de que nos átomos da superfície do sólido, existem valências livres, as quais tendem a se saturar seletivamente através da reação com moléculas que estão situadas nas vizinhanças da superfície ¹⁵.



Figura 1. Aspectos do processo de difusão que ocorrem durante a catalise heterogênea.

- D_I: difusão intergranular dos reagentes.
- D'₁: difusão intergranular dos produtos.
- D_E: difusão externa dos reagentes.
- D'_E: difusão externa dos produtos.
- C_h: concentração de um reagente na fase externa homogênea.
- C_s: concentração de um reagente na superfície externa da partícula.
- C: concentração de um reagente no interior dos poros da partícula.

A → B: camada estacionaria externa do fluido adsorvido, a espessura desta é 0,1-0,01 mm, dependendo da corrente do fluido e da agitação no meio reacional.

2.1.3 Reação na superfície do catalisador

As espécies quimissorvidas, átomos e radicais, formados a partir das moléculas originais, não permanecem congeladas na camada bidimensional adsorvida, se a temperatura é

suficientemente alta as espécies adsorvidas se tornam ativas, e adquirem mobilidade sobre a superfície, onde conseqüentemente as reações químicas acontecem,. Os mecanismos, através dos quais as reações catalisadas ocorrem dependem do intermediário químico formado e o conhecimento desses mecanismos é de difícil identificação, salvo em alguns casos de reações simples¹⁵.

2.1.4 Dessorção dos produtos da reação desde as partículas do catalisador

A dessorção dos produtos é uma etapa inversa aos processos de adsorção dos reagentes. Os produtos formados não estão fortemente adsorvidos na superfície do catalisador. Eles se dessorvem então rapidamente liberando os sítios ativos em que foram formados. No caso em que os compostos desejados sejam produtos intermediários, estes devem ser dessorvidos imediatamente para evitar a sua degradação.

2.2 PROPRIEDADES DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Os catalisadores heterogêneos são formados basicamente por três componentes: a fase ativa, o promotor e o suporte.

2.2.1 Características da fase ativa

No caso dos catalisadores suportados, a fase ativa (metais, óxidos e sulfetos de metais) é tipicamente dispersa nos poros do suporte na forma de microcristais de 1-50 nm de diâmetro. A superfície desses cristais apresenta sítios ativos (átomos ou grupos de átomos) que catalisam reações especificas. No caso dos catalisadores mássicos, toda a massa pode ser catalíticamente ativa. Os metais de transição e seus óxidos, sulfetos, carbetos e nitretos são únicos na sua capacidade para catalisar reações químicas, principalmente por sua multiplicidade de estados eletrônicos de baixa energia, podendo assim, doar ou aceitar elétrons em processos de formação ou rompimento de ligações na superfície¹⁶. Em muitos casos, as fases catalíticas são estáveis sob condições típicas de reação, por exemplo, metais em ambientes redutores, óxidos em reações de oxidação e carbetos em ambientes como a síntese de Fischer-Tropsch¹.

2.2.2 Promotores

Os promotores são adicionados ao catalisador em quantidades pequenas (1-5%) com a intenção de realçar ou manter a textura ou a área do catalisador, e/ou para incrementar a sua

atividade ou seletividade catalítica. O promotor, quando adicionado ao catalisador, facilita a dispersão da fase catalítica, melhorando também a estabilidade térmica dessa fase por longos períodos de tempo. Os promotores são de dois tipos: texturais e químicos. Os texturais são geralmente usados para facilitar a preparação de fases catalíticas bem dispersas e para manter essa dispersão durante as condições de reação. Os promotores químicos são aditivos que acentuam a atividade ou seletividade da fase catalítica. Os promotores químicos mais usados são os metais alcalinos, os alcalino terrosos e os óxidos metálicos¹.

2.2.3 Características do suporte

Os suportes são materiais porosos e com alta área superficial ou com alto volume de poros, com a capacidade de preservar as suas propriedades durante a reação. Sua principal função é a de dispersar a fase catalítica na sua superfície, de forma que a área de contato seja mais elevada. Entre os suportes mais usados estão a alumina, a sílica gel, o carvão ativo e as zeólitas. A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas dos suportes mais comuns.

Suporte	Sg (m²g⁻¹)	Volume de poro (cm³g⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)
Carvão ativo	500-1500	0,6-0,8	0,6-2
Zeolitas	500-1000	0,5-0,8	0,4-18
Sílica gel	200-600	0,40	3-20
Alumina	100-300	0,4-0,5	6-40

Tabela 1. Propriedades de alguns suportes comuns¹

2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores podem ser sintetizados através de diferentes processos, como descrito a seguir. ^{1,15}

- Deposição dos componentes ativos sobre um suporte por impregnação, adsorção, troca iônica ou precipitação, seguido da lavagem, secagem calcinação e ativação.
- Preparação de um catalisador mássico na forma de hidróxido ou carbonato, seguido da secagem, calcinação e ativação do catalisador.
- Preparação de um composto denso e não poroso ou uma liga, contendo o componente ativo, no qual posteriormente se fará a extração do material inativo,

causando assim, a formação de poros, que aumentam a área superficial específica da fase ativa.

2.3.1 Deposição da fase ativa sobre um suporte

2.3.1.1 Método de impregnação

Neste procedimento, mostrado na Figura 2, a espécie ativa é depositada sobre um suporte seco, por impregnação com uma solução que contém os sais dos elementos que darão origem às espécies catalíticas. A solução do sal, durante a impregnação, penetra no interior dos poros do suporte, e ela é adicionada até que os poros fiquem saturados. Após a saturação, o material é secado em atmosfera de ar, gás inerte ou sob vácuo, em temperaturas entre 80 e 150 °C. Nestas condições, são formados cristais do precursor nos poros do suporte; o material é, então, calcinado e posteriormente ativado se necessário¹.





2.3.1.2 Método de adsorção e troca iônica

A superfície do suporte, em contato com soluções de sais de metais, adsorve cátions ou

ânions nos sítios ativos contendo prótons ou grupos hidroxilas, de acordo com os mecanismos representados pelas equações (2) e (3).

Em que M é o metal, S o substrato e A um ânion. A força de adsorção decresce quando o poder polarizante do cátion diminui ($M^{4+}>M^{3+}>M^{2+}>M^{+}>H^{+}$) e quando a carga iônica e a polarizabilidade do ânion diminuem.

As quantidades adsorvidas dependem do numero de sítios ativos, da concentração de íons na solução, do pH e da constante de equilíbrio. A quantidade de elementos adsorvidos é pequena (2-3%), mas a diferença do método de impregnação, na adsorção há maior uniformidade e os componentes ativos se adsorvem mais fortemente no suporte.

Na preparação por troca iônica há um intercambio de um cátion metálico por um cátion presente na superfície do suporte. Geralmente, na troca iônica, envolve-se a troca de um cátion de maior valência por um íon metálico alcalino ou alcalino terroso de menor valência.

$$\int M^+ + M^{2+} \longrightarrow \int M^{2+} + M^+$$
 Equação 4

Os métodos de adsorção ou troca iônica envolvem o molhamento das partículas do suporte com a solução do sal, contendo um cátion do metal com propriedades catalíticas, por períodos de minutos ou horas. Os sais escolhidos para gerar os cátions ou ânions que contêm o elemento que atuara como catalisador, devem ser compatíveis com a carga da superfície do suporte, para se obter assim uma adsorção ou troca iônica eficiente.

Geralmente, deposição uniforme do material catalítico é favorecida nos sistemas salsuporte envolvendo baixa adsorção ou troca iônica, já que nos sistemas sal – suporte que envolvem uma forte e/ou rápida adsorção ou troca iônica, a deposição pode não ser uniforme ao longo do poro ou sobre as pastilhas do catalisador¹.

2.3.1.3 Método da precipitação da espécie ativa sobre o suporte

O objetivo deste método é precipitar o precursor do catalisador na forma de um hidróxido ou carbonato nos poros do suporte, através do controle do pH. O sistema solução metal-suporte é agitado suavemente enquanto se adiciona uma base como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou um sal como carbonato de sódio¹.

Existem casos em que o precursor do catalisador e o suporte são co-precipitados, como é o caso do níquel suportado em sílica, em que esses materiais são co-precipitados a partir da solução aquosa de silicato de sódio e nitrato de níquel¹.

O método geral usado na preparação de catalisadores suportados é mostrado na Figura 3. Neste processo, o suporte na forma de pastilhas ou pó, é adicionado à solução salina do metal; em seguida a solução alcalina é adicionada sob rápida agitação. Após a adição de uma quantidade suficiente da solução alcalina, o precursor do catalisador precipita na forma de um sol nos poros do suporte. Estas pastilhas são posteriormente secas e calcinadas¹.



Figura 3. Etapas da preparação de catalisadores suportados por precipitação com solução alcalina¹⁵.

2.3.2 Preparação de catalisadores mássicos

Os catalisadores mássicos são preparados através de reações de precipitação, seguida ou não de transformações térmicas, separação da solução mãe, lavagem, secagem, calcinação e operações gerais de ativação para dar origem a partículas com morfologia determinada¹⁵.

2.3.2.1 Etapa de precipitação

A precipitação é a formação de produtos sólidos a partir de uma solução liquida. Na preparação de catalisadores, a precipitação deve ser cuidadosamente conduzida, uma vez que

as propriedades do catalisador dependem desta primeira etapa, já que a estrutura a textura final do catalisador estão determinados pelo processo no qual o precursor foi elaborado ^{1,15}.

A precipitação leva à produção de um de dois tipos diferentes de precursor:

- Precipitados cristalizados liofóbicos.
- Precipitados liofílicos, na forma de géis amorfos ou pouco organizados, entre os quais pode-se distinguir os hidrogéis e os floculados.

2.3.2.1.1 Formação de precipitados cristalizados

Estes precipitados são formados por partículas organizadas pouco porosas, que freqüentemente possuem moléculas de água ou amônia. Suas dimensões são da ordem de mícron até dezenas de micra e possuem baixa área superficial específica. Como exemplo temse o óxido de alumínio hidratado¹⁵.

Os precipitados cristalinos se formam nas soluções supersaturadas em duas etapas, nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação é o processo em que aparecem pequenos cristais ou sementes do sólido na solução mãe; a nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea as sementes são formadas desde a solução, através da interação de íons ou moléculas que cristalizam irreversivelmente, formando aglomerados como conseqüência das condições de supersaturação. Na nucleação heterogênea, as partículas se formam pelo contacto com qualquer outro sólido, que possa baixar a energia o suficiente para a formação das partículas ¹⁵.

O crescimento dos núcleos é um processo físico que ocorre na interface solução—sólido e a velocidade desse evento depende do grau de saturação do sistema. As dimensões dos cristais produzidos dependem da razão entre a rapidez da nucleação e o crescimento dos cristais, quanto maior é a razão, menores dimensões possuíram as partículas formadas. As variáveis a serem controladas durante a formação dos cristais são: natureza do sal usado, agente precipitante, concentração, pH, promotores da nucleação e o tempo de amadurecimento ^{1,15}.

2.3.2.1.2 Formação de géis liofílicos

Os hidrogéis e os flocos são formados a partir de um sol, que é formado de micelas que permanecem separadas devido às cargas elétricas na sua superfície, e na solução ao redor dela. As cargas nesse sol criam forças repulsivas que impedem a coagulação das micelas na forma de partículas multi-micelares. Essas micelas na solução estão rodeadas por uma dupla camada de anions e cátions que evitam sua coagulação com outras micelas. A Figura 4 mostra a formação dos hidrogéis e floculados¹⁵.

Os hidrogéis se formam a partir da reticulação tridimensional das micelas, em cadeias ou tecidos que prendem moléculas de água. À reticulação segue um processo de policondensação idêntico ao processo da formação das micelas iniciais. O tempo necessário para formar o hidrogel depende da natureza química do sal usado, da concentração das micelas, da temperatura, da força iônica da solução e do pH¹⁵.

A floculação do gel se dá através da redução ou neutralização das cargas das micelas, Os aglomerados formados se agrupam dando origem aos flocos. A floculação é um processo rápido de precipitação e depende diretamente da concentração da solução e do pH. As características finais dos flocos dependem da velocidade do processo e, especialmente, do tamanho das micelas na solução ¹⁵.



Figura 4. Formação de géis e flocos ¹⁵.

2.3.2.2 Etapa de lavagem

Depois da precipitação do precursor do catalisador, a solução pode ser decantada, filtrada ou centrifugada para sua posterior lavagem. A lavagem é uma operação que possui três objetivos:

-Substituir a solução mãe dos poros e nos espaços intermoleculares por água, eliminando, assim, solutos iônicos ou moléculas indesejáveis.

-Dessorver, por diluição, íons ou moléculas adsorvidas na superfície do sólido ou misturadas com ele após a precipitação ou maturação ¹⁵.

-Trocar alguns íons indesejáveis por outros que se decompõem facilmente, durante a calcinação. Por exemplo, a troca de íons cloreto ou sódio por nitrato ou amônia.

A lavagem de precipitados não porosos com baixa área superficial específica é simples, ao contrário da lavagem dos géis porosos. Isto ocorre por que, nesses precipitados, algumas espécies podem difundir-se através da fase liquida e, devido à alta área superficial específica, adsorvem impurezas em maior quantidade ¹⁵.

2.3.2.3 Etapa de secagem

A secagem é conduzida para eliminar o solvente que está nos poros e na superfície externa do sólido. Este é um processo muito importante para os géis formados por precipitação e que podem conter até 90 % de solvente ¹⁵.

A secagem é um processo que se faz regularmente a temperaturas entre 100 e 200°C. Durante esta etapa, acontecem transformações físico-químicas e físico-mecánicas que modificam profundamente a estrutura do gel ¹⁵.

Durante a secagem, as partículas do gel, são submetidas a altas tensões capilares, as quais decrescem à medida que o diâmetro do poro aumenta. A força de capilaridade faz com que os poros se fechem simultaneamente, mas as ligações químicas entre as partículas e as repulsões eletrostáticas tendem a manter a estrutura no seu estado inicial. Geralmente, as forças de capilaridade prevalecem, especialmente nas micelas e poros com diâmetros pequenos. A operação de secagem é acompanhada pela contração da estrutura do gel, que varia inversamente com o diâmetro dos poros. O produto obtido durante este processo é um gel seco ou xerogel, cujo processo é mostrado Figura 5¹⁵.

Existe outro método de secagem, mediante o qual as forças de capilaridade são eliminadas. Neste processo, as partículas do gel são secas em temperaturas mais elevadas que a temperatura critica do solvente ou por evaporação do solvente sob vácuo, em temperaturas baixas, entre –50 e –5°C. Usando este procedimento o sólido sofre poucas modificações como mostra a Figura 6, em que se observa que o material obtido é altamente poroso e neste caso ele é chamado de aerogel¹⁵.



Figura 5. Formação de um gel seco pela evaporação do conteúdo de água ¹. a) Gel original cheio de água, b) Fase intermediária, c) Fase final, gel seco ou xerogel



Secado na ausência das forças capilares



Figura 6. Formação de um aerogel a partir de um hidrogel.

As variáveis importantes a serem controladas durante a secagem são: temperatura, pressão, pressão parcial da água, tempo, o tamanho do grão durante a secagem e a natureza do solvente¹⁵.

2.3.2.4 Etapa de calcinação

Após a secagem, os precursores dos catalisadores são calcinados para dar origem a óxidos que podem possuir atividade catalítica, ou óxidos que serão posteriormente reduzidos, ou sulfetados ou carburados. A calcinação é tipicamente conduzida em atmosfera de ar, em temperaturas superiores àquelas em que serão usados^{1,15}.

A calcinação tem os seguintes objetivos¹:

- Obter uma estrutura bem definida da espécie ativa ou do suporte.
- Obter alta resistência mecânica.

Durante o processo da calcinação, ocorrem transformações químicas ou físico - químicas que influenciam nas propriedades dos materiais produzidos. Essas transformações levam a:

- Criação de texturas geralmente macroporosas, através da decomposição ou volatilização de substâncias aderidas previamente à calcinação¹.
- Modificações devido à sinterização, em que pequenas moléculas ou cristais podem agrupar-se formando conglomerados de partículas.
- Formação dos agentes ativos ou precursores, pela decomposição térmica do material de partida.
- Reações térmicas de síntese com, ou através da, eliminação de compostos voláteis, seguidas de modificações na estrutura e textura nos produtos sintetizados.

As transformações devidas à calcinação, mencionadas anteriormente, obedecem às leis da termodinâmica. As decomposições e sínteses com eliminação de produtos serão completas, únicamente se a sua cinética é favorável. As variações na textura podem ser orientadas na direção da formação de pequenas superfícies. Estruturas cristalinas podem ser formadas a
partir de fases amorfas, unicamente se o calor exotérmico de transformação é suficientemente compensado pela redução na entropia, o que leva à reorganização do sistema¹.

2.3.2.5 Etapa de ativação

Muitos catalisadores heterogêneos atuam na forma de um óxido metálico que pode ser obtido diretamente da calcinação, mas outros catalisadores necessitam ser ativados, já que alguns deles atuam na forma reduzida de um determinado metal e em alguns outros casos menos comuns a forma do metal usado pode ser a sulfetada ou na forma de carbetos ou nitratos¹.

A redução é a etapa final na produção de catalisadores metálicos mássicos ou suportados. O propósito desta operação é a de converter óxidos ou sais do precursor para a forma metálica, através do tratamento com hidrogênio ou outro agente redutor como monóxido de carbono, gás de síntese ou hidrazina. A redução é usada também na remoção de impurezas como oxigênio, enxofre, água e hidrocarbonetos que podem estar contaminando o catalisador. A temperatura de redução é um parâmetro muito importante a ser controlado e, por isso, deve ser otimizado para cada material em estudo ou uso já que, dessa temperatura, dependem as características físicas do catalisador como a dispersão e a área superficial ¹.

A sulfetação é o tratamento final na produção de sulfetos metálico e tipicamente é realizada através da exposição do catalisador a uma mistura de um composto sulfurado em hidrogênio a altas temperaturas, para converter óxidos ou outros precursores de catalisadores nos respectivos metais sulfetados. Os parâmetros a serem controlados durante o processo de sulfetação são a temperatura, pressão, concentração do composto sulfurado o fluxo da mistura gasosa¹.

2.4 A QUÍMICA DO NÍQUEL

O níquel se encontra na natureza principalmente combinado com arsênio, antimônio e enxôfre. Comercialmente os depósitos mais importantes estão formados por garnierita, um silicato de magnésio e de níquel de composição variável. Também é encontrado formando ligas com ferro em numerosos meteoros e está presente nas regiões centrais da terra. Em geral, o mineral sulfeto de níquel (Ni₂S₃) se queima em ar para produzir óxido de níquel (NiO); este último é reduzido com carbono para originar o metal. Outro método para obter o níquel metálico é através do processo da carbonila, no qual monóxido de carbono reage com o níquel impuro a 50°C, produzindo tetracarbonil níquel (Ni(CO)₄), que logo é decomposto a 200°C, originando o metal com alta pureza¹⁷.

O níquel é um metal duro, de cor branca prateado, dúctil, maleável e tenaz. Funde a 1455°C e é ligeiramente magnético. É muito resistente ao ataque por ar ou água e pode ser usado para proteger superfícies por galvanoplastia.O níquel forma dois óxidos comuns, o composto NiO de cor verde e o composto Ni₂O₃ de cor preta. Os óxidos se formam quando se aquecem o hidróxido, carbonato, oxalato e o nitrato de níquel. Estes óxidos são insolúveis em água, mais são solúveis em ácidos.O hidróxido de níquel Ni(OH)₂ pode ser precipitado das soluções salinas do Ni⁺² por adição de hidróxidos alcalinos¹⁷.

 $Ni_{(aq)}^{2+}$ + 2 $OH_{(aq)}^{-}$ > $Ni(OH)_{2(s)}^{+}$ Equação 33

O hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) também pode ser precipitado em solução de hidróxido de amônio , originando o precipitado de cor verde.O excesso do reagente dissolve o hidróxido de níquel ^{17,18}.

$$\operatorname{Ni}_{(\operatorname{aq})}^{2+} + 2\operatorname{NH}_{3(\operatorname{aq})}^{+} 2\operatorname{H}_{2}O \longrightarrow \operatorname{Ni}(OH)_{2(\operatorname{s})}^{+} + 2\operatorname{NH}_{4(\operatorname{aq})}^{+} \operatorname{Equação 34}$$

$$Ni(OH)_{2} \downarrow + 6 NH_{3} \longrightarrow [Ni(NH_{3})_{6}]_{(aq)} + 2 OH_{(aq)}^{-} Equação 35$$

O níquel possui uma extensa e importante química organometálica e variados estados de oxidação que vão desde –1 até +4¹⁷.

O níquel é usado como catalisador nas reações de hidrogenação, reforma a vapor, reforma de hidrocarbonetos, desidrogenação e síntese de Fischer - Tropsch.

2.5 A QUIMICA DO ZINCO

O zinco esta presente em poucos minerais, mas a sua principal fonte é a esfalerita, [(ZnFe)S]. O zinco é um metal branco azulado, moderadamente maleável e dúctil a 110-150°C; funde a 410 °C e tem um ponto de ebulição de 906°C.

O metal puro se dissolve lentamente em ácidos e em álcalis, mas a presença de impurezas produzidas pela adição de soluções salinas de platina ou de cobre, aceleram a solubilização ¹⁷.

O óxido de zinco se forma ao queimar o metal ao ar ou pela pirólise de carbonatos, nitratos ou hidróxidos do zinco. O óxido de zinco é normalmente de cor branca, mas se torna amarelo quando é aquecido.

O hidróxido de zinco, Zn(OH)₂ é precipitado de soluções de sais pela adição de hidróxidos. Em presença de ácidos, ou em excesso da base, o hidróxido precipitado é solubilizado.

$$Zn_{(aq)}^{2+} + 2 OH_{(aq)}^{-} \Longrightarrow Zn (OH)_{2} \bigvee_{(s)}^{\downarrow} Equação 36$$
$$Zn (OH)_{2} \bigvee_{(s)}^{\downarrow} + 2 H^{+} \Longrightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2 H_{2}O Equação 37$$
$$Zn (OH)_{2} \bigvee_{(s)}^{\downarrow} + 2 OH_{(aq)}^{-} \Longrightarrow [Zn (OH)_{4}]_{(aq)}^{2-} Equação 38$$

Em solução de hidróxido de amônio os compostos de zinco precipitam na forma de Zn(OH)₂, mas um excesso da amônia leva à formação do tetraminozinco (II) que é solúvel. ^{17,18}.

$$Zn_{(aq)}^{2+} + 2NH_{3}_{(aq)} + 2H_{2}O \implies Zn (OH)_{2}_{(s)} + 2NH_{4}_{(aq)} Equação 39$$

$$Zn (OH)_{2} + 4NH_{3}_{(aq)} \implies [Zn (NH_{3})_{4}]_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)} Equação 40$$

O zinco é usado principalmente em dois processos catalíticos, a reação de WGS e na produção de metanol ¹⁷.

2.6 A QUÍMICA DO ALUMÍNIO

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre, se encontra em minerais como a bauxita ($AI_2O_3.H_2O$), a criolita (Na_3AIF_6) e o corindo (AI_2O_3). É um metal dúctil e maleável, que funde a 659°C. O alumínio, em presença de ar, forma uma camada na superfície que protege o interior do metal. O metal em presença de hidróxidos alcalinos forma uma solução de tetrahidroxialuminato ¹⁷.

$$2 \operatorname{AI}_{(s)}^{+} 2 \operatorname{OH}_{(aq)}^{-} + 6 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow 2 \left[\operatorname{AI} (\operatorname{OH})_4\right]_{(aq)}^{-} + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
Equação 41

Em solução de hidróxido de amônio, forma um precipitado branco, gelatinoso de hidróxido de alumínio, Al(OH)₃, ligeiramente solúvel em excesso do reagente. A solubilidade do hidróxido de alumínio decresce na presença de sais de amônio, devido ao efeito do íon comum. Uma pequena fração do precipitado passa para a solução como hidróxido de alumínio coloidal, mas o sol coloidal é coagulado fervendo a solução¹⁸.

$$AI_{(aq)}^{3+} + 3 NH_3 + 3 H_2O \longrightarrow AI(OH)_{3(s)}^{\downarrow} + 3 NH_{4(aq)}^{+} Equação 42$$

Há vários tipos de alumina, cuja formação depende da hidratação e das condições de preparação. Existem varias formas de alumina anidra, dentre as quais as mais usadas são a α - Al₂O₃ e γ - Al₂O₃.No composto α -Al₂O₃, os íons óxido formam um arranjo de empacotamento hexagonal e os íons do alumínio se distribuem simetricamente entre os interstícios octaédricos.

A estrutura da γ - Al₂O₃ é considerada como uma estrutura do tipo espinelio defeituosa já que tem uma deficiência de cátions. A α -Al₂O₃ é estável a altas temperaturas, e está presente na natureza como o mineral corindo e pode ser preparado aquecendo γ Al₂O₃ ou qualquer óxido hidratado em temperaturas por acima dos 1000°C. A γ -Al₂O₃ é obtida pela desidratação de óxidos hidratados em baixas temperaturas próximas a 450°C.

Existem diversas formas hidratadas importantes da alumina correspondentes às estequiométricas AIO.OH e AI(OH)₃, entre as quais se destacam a boemita, a diáspora e a gibbsita¹⁹. As aluminas se usam em cromatografia ou como suportes de catalisadores ^{17,18}.

As aluminas são os suportes mais usados comercialmente devido às suas excelentes estabilidades térmicas e propriedades químicas, físicas e catalíticas. Esse óxido pode ocorrer em uma ampla variedade de estruturas amorfas e cristalinas que apresentam áreas superficiais especificas variando entre 0,5 a 600 m²/g e áreas de poro e acidez superficial diversas. A estrutura e propriedades das aluminas dependem de sua preparação, pureza, desidratação, e tratamento térmico. A Figura 7 mostra os tipos de alumina que podem ser obtidos através do tratamento térmico¹.



Figura 7. Fases de alumina presentes em diferentes temperaturas: (a) caminho favorecido para partículas finas, (b) caminho favorecido para partículas úmidas ou grossas¹.

2.7 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E PROCESSOS ASSOCIADOS

Os processos catalíticos destinados à produção de hidrogênio são muito importantes uma vez que eles são aplicados à síntese de produtos químicos e alimentícios, vitais para o desenvolvimento normal das industrias e da sociedade¹. Os processos relacionados com a produção de hidrogênio são:

- Produção de amônia
- Reforma de gás natural
- Síntese de metanol
- Síntese Fischer-Tropsch
- Conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor de água

2.7.1 Produção de amônia

A produção de amônia em grande escala foi um dos processos mais importantes, econômica e tecnologicamente, do século XX. A finais do século XIX houve problemas relacionados com a alimentação da crescente população humana. A produção em grande escala, através dos processos industriais, trouxe a solução desses problemas. Neste panorama,

a amônia e seu uso na produção de fertilizantes desempenham um papel relevante contribuindo para diminuir a escassez de alimentos¹.

A síntese de amônia possui outras importantes aplicações, que vão desde a produção de explosivos e tintas até à fabricação de polímeros, mostrando assim a sua influência no avanço industrial durante os últimos anos.

A síntese de amônia é uma reação exotérmica que é conduzida a 450-500 °C e 300 atm, de acordo com a Equação (5).

$$\mathbf{3H}_{\mathbf{2}(g)} + \mathbf{N}_{\mathbf{2}(g)} \rightarrow \mathbf{2NH}_{\mathbf{3}(g)} \Delta \mathbf{H}_{500 \, ^{\circ}\mathrm{C}} = -109 \, \mathrm{kJ/mol} \tag{5}$$

Como a reação envolve um decréscimo no volume e ela é exotérmica, o processo é termodinamicamente favorecido a altas pressões e baixas temperaturas. Assim, para obter conversões mais elevadas, é necessário operar em baixas temperaturas com a vantagem de alcançar condições de equilíbrio mais favoráveis. Infelizmente, o catalisador de ferro usado na síntese de amônia apresenta baixa atividade em temperaturas mais baixas que 400-450 °C e, nestas condições, são encontradas sérias limitações para alcançar o equilíbrio¹.

O mecanismo da síntese de amônia tem sido investigado usando diferentes técnicas, entre as quais, métodos de troca isotópica, dessorção termoprogramada, espectrometria de raios X e outras técnicas espectroscópicas e de análise de superfície. Entre os mecanismos propostos usando o catalisador de ferro, se destacam aqueles propostos por Dumesic e Treviño²⁰ e Aparacio e Dumesic²¹. Os estudos realizados por estes pesquisadores foram conduzidos em um amplo intervalo de condições e o mecanismo proposto consta de sete etapas, mostradas nas equações (6) a (12). A primeira etapa é rápida e envolve a adsorção do nitrogênio molecular no sitio S, seguido da lenta dissociação a nitrogênio atômico, sendo esta a etapa determinante da velocidade da reação, embora outras etapas, incluindo a hidrogenação do nitrogênio e a subseqüente adição de hidrogênio possam também ser lentas ^{1,20,21}.

Os modelos cinéticos relacionados com a velocidade da reação de produção de amônia são aplicados em casos especiais e alguns deles são resultado do refinamento de um outro anterior ²¹⁻²⁶. A composição do catalisador usado na síntese da amônia está mostrada na Tabela 2.

$N_2 + S \implies N_2 - S$	(6)
N₂—S + S <==≥ 2 N—S	(7)
H₂ + 2S	(8)
$H-S + 2N-S \implies NH-S + S$	(9)
NH─S + H─S <=>> NH₂−S + S	(10)
NH₂—S + H—S ===> NH₃—S + S	(11)
NH₃—S <=> NH₃ + S	(12)

Tabela 2. Composição do catalisador usado na síntese da amônia.

Composto	
Fe	
FeO + Fe ₂ O ₃	
Al ₂ O ₃	
K ₂ O	
CaO	
MgO	
SiO ₂	

Os óxidos de alumínio, cálcio, magnésio e silício atuam como promotores estruturais que inibem a sinterização do ferro. A sílica (SiO₂) ajuda também a evitar o envenenamento com água, enquanto o cálcio torna o ferro mais tolerante à contaminação com enxofre e cloro¹. O óxido de potássio atua como um promotor químico, aumentando a atividade catalítica ¹⁷.

O catalisador de ferro é preparado através da fusão de magnetita e promotores a 1700°C, adicionando a mistura quente à água para produzir partículas finas. Posteriormente, o catalisador é reduzido lentamente com hidrogênio a 450°C em pressões entre 70 e 100 atm, em um reator durante alguns dias¹.

2.7.2 Reforma a vapor de gás natural ou nafta de petróleo

O processo industrial mais usado na produção de hidrogênio é a reforma a vapor, na qual um hidrocarboneto atua como agente redutor do vapor de água. O gás natural, composto principalmente por metano, é o mais usado industrialmente nos processo de reforma, mas a nafta de petróleo também é usada ¹.

A reforma de gás natural envolve seis diferentes processos catalíticos, que são:

- Dessulfurização
- Reforma a vapor
- Reação de WGS
- Metanação

As etapas da reforma a vapor são discutidas a seguir, com exceção da reação de WGS que é tratado como um caso especial na secção 3.8.

2.7.2.1 Dessulfurização

Os hidrocarbonetos usados na produção de hidrogênio contêm substâncias que atuam como venenos para os catalisadores e, por isto, as cargas de alimentação em muitas reações catalíticas devem ser purificadas. Os venenos mais comuns na reforma de hidrocarbonetos são os compostos contendo enxofre e cloro. Na desulfurização, os compostos sulfurados são convertidos a ácido sulfídrico com hidrogênio, sobre catalisadores de cobalto-molibdênio suportados em alumina (Co-Mo/Al₂O₃), sendo o ácido sulfídrico posteriormente retido em leitos de óxido de zinco¹, como mostra a Equação (13). Através desse processo a concentração de enxofre é reduzida a menos de 0,01mg/L.

$$H_2S_{(g)} + ZnO_{(s)} \longrightarrow ZnS_{(s)} + H_2O_{(l)}$$
(13)

2.7.2.2 Reforma a vapor

Varias rotas têm sido investigadas para converter gás natural ou nafta em hidrogênio ou gás de síntese. A reforma com vapor de água, Equações (14) e (15), é o método mais usado na reforma de hidrocarbonetos, mas existem outros três métodos que também vêm sendo estudados, que são a reforma a seco (Equação (16)), a oxidação parcial (Equações (17) e (18)) e a reforma autotermica (ATR), na qual participam simultaneamente a oxidação parcial e a reforma com vapor da água (Equações (17) e (14))^{27,28}.

$$CH_{4, g} + H_{2}O \iff CO_{(g)} + 3H_{298} = 206 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{n}H_{m} + n H_{2}O \iff nCO_{(g)} + (n + 1/_{2} \text{ m}) H_{2}(g)$$
Equação 15

$$CH_{4} + CQ_{2} \iff CO_{(g)}^{+} 2H_{2(g)} \Delta H^{\circ} = 247 \text{ kJ/mol} \quad \text{Equação 16}$$

$$CH_{4(g)} + 1/_{2} O_{2(g)} \iff CO_{(g)}^{+} 2H_{2(g)} \Delta H^{\circ} = -38 \text{ kJ/mol} \quad \text{Equação 17}$$

$$C_{n}H_{m} + n/_{2} O_{2(g)} \iff CO_{(g)}^{+} m/_{2} H_{2(g)} \qquad \text{Equação 18}$$

A reforma a vapor é altamente endotérmica e o volume dos produtos é maior que o volume dos reagentes; por isso, o equilíbrio da reação é favorecido a altas temperaturas e baixas pressões¹. Os catalisadores usados normalmente neste processo, são constituídos por níquel, óxido de níquel ou cobalto suportados em alumina refratária ou em suportes como aluminatos de magnésio com a estrutura do tipo espinélio ^{29,30}, contendo como promotores, compostos alcalinos ou alcalino-terrosos para ajudar na remoção de coque e metais preciosos como ródio, rutênio, platino, paládio e rênio em alumina ou em céria ^{30,31}.

Cineticamente a reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados é rápida sobre catalisadores ativos de níquel entre 500 e 600 °C. Entretanto, a reforma do metano acontece mais lentamente, sendo atingidas conversões de 30 a 40% em temperaturas próximas de 800 °C^{1,32}.

Mecanisticamente a reforma a vapor de metano e nafta envolve a decomposição dos hidrocarbonetos na superfície metálica, em fragmentos de hidrocarbonetos e em átomos de carbono, acompanhados pela adsorção dissociativa de água em oxigênio adsorvido e hidrogênio molecular. O oxigênio adsorvido combina-se com os hidrocarbonetos ou átomos de carbono para formar monóxido de carbono ³³. Os catalisadores usados em estudos relacionados com a reforma de metano incluem, níquel, platina, ródio e paládio suportados em alumina ³⁴⁻³⁶.

A saída do gás do primeiro reformador contem 10-13% de metano, que é reformado a hidrogênio e no segundo processo da reforma, o qual acontece em um reator adiabático em torno de 800-1000°C, a concentração do metano e diminuída a menos do que 1 % ¹.

Outro processo de reforma do gás natural é a oxidação parcial, muito mais rápida que a reforma com vapor e moderadamente exotérmica, mas é pouco aplicada industrialmente ¹.

Os catalisadores usados na oxidação parcial de metano são normalmente suportados em céria, podendo o suporte estar constituído também por óxidos mistos como Ni/CeO₂-ZrO₂, Pt/CeO₂-ZrO₂, Ru/CeO₂-ZrO₂ ³⁷⁻³⁹. O uso da céria nesses sólidos se deve ao fato desse óxido possuir a capacidade de armazenagem de oxigênio em condições oxidantes ou redutoras ³⁹.

A reforma a seco de metano é conduzida industrialmente através do processo *Calcor*. Esta reação é mais endotérmica que a reforma a vapor e neste processo o metano reage com dióxido de carbono em excesso, produzindo uma mistura rica em monóxido de carbono e hidrogênio A reação foi estudada primeiramente por Fischer e Tropsch e é favorecida termodinamicamente em temperaturas superiores a 913 K, em catalisadores contendo níquel como fase ativa ^{40,41}.

Após as reformas primária e secundária seguem dois processos, nos quais o monóxido de carbono, produzido na reforma, reage com água formando dióxido de carbono e hidrogênio. No entanto, esses processos não eliminam totalmente o monóxido de carbono, que pode atuar como veneno para os processos posteriores, tais como a síntese de amônia. O monóxido de carbono remanescente pode ser eliminado por adsorção seletiva em peneiras moleculares, ou através da reação de metanação. Nesta reação o monóxido de carbono é reduzido a metano, usando hidrogênio. Na metanação são empregados catalisadores de níquel suportado em alumina. Na preparação destes sólidos a γ -alumina é impregnada com soluções salinas de níquel, originando materiais que contem 15-35% de níquel no suporte. O óxido de magnésio pode ser usado como promotor nestes sólidos, evitando a sinterização dos cristais do níquel¹.

Outros dois processos relacionados com a produção de hidrogênio e gás de síntese são a produção de metanol e a síntese de Fischer-Tropsch. O primeiro processo é conduzido sobre catalisadores do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃, entre 35 e 55 bar e em temperaturas que oscilam entre os 200 e 300°C ^(1,30). Este processo ocorre em três etapas: produção de gás de síntese, conversão do gás de síntese a metanol e a destilação deste produto. Outros sistemas usados neste processo são as ligas de cobre Raney, catalisadores de cobre contendo terras raras e catalisadores de paládio suportado em óxidos básicos ou sílica ³⁴⁻³⁹.

A síntese de Fischer-Tropsch é usada para a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de gás de síntese. Esta reação pode ser conduzida em altas ou baixas temperaturas (300-350°C). O processo conduzido sobre catalisadores de ferro é usado para a produção de gasolina e olefinas de baixa massa molecular. Por outro lado, o processo em baixas temperaturas (200-240°C) é conduzido sobre catalisadores de ferro ou cobalto, e é usado para produzir parafinas com estruturas lineares com alta massa molecular. Atualmente há um renovado interesse na síntese de Fischer-Tropsch, devido às recentes descobertas de gás natural, localizadas em áreas de difícil acesso na América do sul e na Ásia, onde a produção de combustíveis líquidos facilitariam o transporte e os custos de consumo³⁹.

2.8 CONVERSÃO DE MONÓXIDO A DIÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR DE ÁGUA: REAÇÃO DE WGS

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d`água, WGS (water gás shift) é uma etapa importante na produção de hidrogênio de alta pureza e na remoção do monóxido de carbono, que é uma substancia muito tóxica e que pode atuar como veneno para diversos catalisadores ^(15,40).

Nas primeiras plantas de amônia, o monóxido de carbono era removido por liquefação e pela passagem de monóxido de carbono através de uma solução quente de soda cáustica. No entanto, esses processos eram muito custosos para o seu emprego em grande escala. Por isso, foi desenvolvido um processo catalítico para converter monóxido em dióxido de carbono, pela sua reação com vapor de água, com a vantagem de se alcançar um incremento na produção de hidrogênio. Esta reação foi chamada de *Water Gas Shift* (WGS)²⁷ e está representada pela Equação (19)

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \Delta H = -41,1 \text{ kJ/mol}$$
 (19)

O processo é conduzido em dois estágios: em temperaturas entre 320-450 °C é conhecida como HTS (*High Temperature Shift*) e entre 200-250 °C é denominada de LTS (*Low Temperature Shift*)¹³.

Na reação WGS o número de mols de reagentes e produtos é constante na fase gasosa, e, então, a constante de equilibro é independente da pressão. Por outro lado a constante de equilíbrio mostra uma forte dependência com a temperatura. Este efeito, foi estudado em 1909 por Fritz Haber⁴¹, que notou que o valor da constante aumentava com a diminuição da temperatura e que a conversão era favorecida a baixas temperaturas. No entanto, industrialmente esta reação é conduzida de forma a aumentar a velocidade de reação, mesmo que as condições termodinâmicas não sejam as mais favoráveis.

Antes da década de 1960, eram usados reatores com vários leitos contendo catalisadores de óxido de ferro e óxido de cromo, sobre os quais os níveis de monóxido de carbono eram reduzidos a menos de 1% ⁴². Esta etapa era seguida por outra de metanação, no qual o monóxido de carbono remanescente era eliminado. A reação de metanação tem a desvantagem do consumo de hidrogênio, mas era uma etapa necessária para eliminar os traços de monóxido de carbono que poderiam atuar como veneno nos catalisadores usados na síntese de amônia ⁴³. No inicio da década 1960, esses leitos catalíticos de óxido de ferro foram substituídos por

dois leitos catalíticos, um contendo óxido de ferro, dopado com óxido de cromo e o outro contendo um catalisador de cobre ⁴². Essa nova configuração permitiu reduzir a concentração do monóxido de carbono na saída do sistema a níveis inferiores a 0,1 % e esta é a configuração usada atualmente. Os catalisadores de óxido de ferro contendo óxido de cromo são usados em temperaturas entre 320 e 450 °C e em pressões que variam entre 25 e 30 bar. A presença do óxido de cromo no catalisador de HTS evita a rápida sinterização dos cristais da fase ativa (magnetita, Fe₃O₄), atuando como um promotor textural ⁴⁴. Durante os estágios iniciais de uso, o catalisador de ferro perde rapidamente a atividade, mas após 1500 h a atividade se estabiliza⁴⁵. Estes catalisadores operam normalmente entre dois a cinco anos, até que a lenta sinterização térmica conduz a níveis de atividade inaceitáveis do ponto de vista comercial, o que exige a substituição do catalisador.³ A proporção do óxido de ferro e do óxido de cromo é de 92 e 8 %, respectivamente.³

Os catalisadores de cobre, usados na etapa de LTS, operam em temperaturas entre 200 e 250 °C ^{3,46}. Esses sólidos convertem virtualmente todo o monóxido de carbono que não foi consumido na reação de WGS em altas temperaturas. A composição e o método de preparação dos precursores do catalisador de cobre são muito importantes nas propriedades finais do material. Os catalisadores típicos comercializados contem 33% de óxido de cobre, 34% de óxido de zinco e 33% de óxido de alumínio.

A capacidade de catalisar a reação WGS, apresentada pelos sistemas do tipo Cu/ZnO, foi reconhecida desde antes de 1920, mas a aplicação destes materiais em escala industrial só ocorreu em 1963. Antes dessa, data o uso desses materiais na industria era restrito, pela rápida sinterização térmica do cobre, o que limitava o tempo de vida útil a aproximadamente seis meses. Para aumentar o tempo de vida destes catalisadores, foi introduzida a alumina na formulação reduzindo assim a sinterização e aumentando a resistência mecânica e térmica das pastilhas. Os catalisadores à base de cobre, zinco e alumina possuem tempo de vida entre dois a quatro anos³.

2.8.1 Modelos cinéticos para a reação WGS

2.8.1.1 Cinética da reação WGS sobre catalisadores de HTS

Vários estudos cinéticos da reação WGS sobre catalisadores de óxido de ferro e óxido de cromo têm sido publicados e mais de vinte equações cinéticas foram propostas. As diferenças observadas entre os autores estão focalizadas principalmente nos mecanismos da reação e no efeito da pressão na velocidade da reação. Os primeiros ensaios para combinar as equações de velocidade e os mecanismos de reação foram realizados por Kulkova e Temkin usando

óxido de ferro puro, preparado através da precipitação de nitrato de ferro com hidróxido de amônio⁴⁷. Hulburt e Vasan ⁴⁸ analisaram a reação de WGS usando modelos estatísticos e obtiveram a expressão da velocidade, representada pela Equação (20)

$$r = \frac{k [H_2O]}{1 + K [H_2O] / [H_2]}$$
(20)
$$k = Constante de velocidade da reação$$

$$K = Constante de equilibrio$$

$$r = Velocidade da reação$$

Diversas pesquisas levaram ao desenvolvimento de uma equação de velocidade baseada no modelo de oxidação redução ⁴⁷⁻⁵⁰, como mostra a Equação (21).

$$r = \frac{k_1 k_2 \{ [CO][H_2O] - [CO_2][H_2]K \}}{k_1 [CO] + k_2 [H_2O] + k_{-1} [CO_2] + k_{-2} [H_2]}$$
(21)

Em que:

K₁ = constante de adsorção no equilíbrio

K _1 = constante de adsorção no equilíbrio

K 2 = constante de adsorção no equilíbrio

K ₋₂ = constante de adsorção no equilíbrio

Podolski e Kim⁴⁸, Fot et al ⁴⁹ e Chinchen et al ⁵⁰ realizaram experimentos usando técnicas estatísticas e analisando dados publicados anteriormente. Eles concluíram que unicamente os modelos de Lagmuir- Hinshelwood (Equação (22)) e o da lei de potência (Equação (23)) se ajustavam a todos os resultados experimentais.

$$r = \frac{k K_{CO} K_{H2O} \{ [CO][H_2O] - [CO_2][H_2]/K \}}{\{ 1 + K_{CO}[CO] + K_{H2O} [H_2O] + K_{CO2}[CO_2] + K_{H2} [H_2] \}^2}$$
(22)

$$r = ak[CO]^{m}[H_{2}O]^{n}[CO_{2}]^{p}[H_{2}]^{q}$$
 (23)

2.8.1.2 Cinética da reação de WGS sobre catalisadores de LTS

Os estudos cinéticos da reação de WGS em baixas temperaturas foram realizados, em sua maioria, sobre catalisadores de cobre. As expressões cinéticas encontradas são similares àquelas da reação sobre os catalisadores de ferro usados na reação de HTS. Os dados encontrados em nível industrial e em escala microcatalitica se ajustam ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação (24)), com limitações impostas pela difusão dos gases no catalisador^{51, 54}.

$$r = \frac{k[CO][H_2O]^{1/2} (1-[CO_2][H_2] / K[CO][H_2O])}{P^{1/2} (1+C_1[CO] + C_2 [H_2O] + ...)}$$
(24)

2.8.2 Mecanismos da reação WGS

Após mais de cem anos de pesquisa, dois mecanismos foram propostos, um associativo e outro regenerativo. O mecanismo associativo envolve a adsorção de monóxido de carbono e água na superfície do catalisador para formar um intermediário que, posteriormente, se decompõe originando os produtos da reação^{55,56}.

 $CO + H_2O \longrightarrow Composto \longrightarrow CO_2 + H_2$ (25)

Varias pesquisas foram realizadas com o fim de identificar o composto intermediário formado. Em 1920 Armstrong e Hilditch usaram amônia como molécula sonda, encontraram a presença de formiato de amônia, formado durante a reação.⁵⁵ Em outras pesquisas usou-se como molécula sonda dimetil sulfato, encontrando-se metil formiato como produto da reação.⁵⁶

$$\begin{array}{c} H \\ -O - C = O + (CH_3)_2 SO_4 \longrightarrow HCOOCH_3 + H(CH_3) SO_4 \end{array}$$
(26)

A espectroscopia no infravermelho tem sido a técnica mais usada para a identificação do composto intermediário formiato. ⁵⁷⁻⁶⁴

O mecanismo regenerativo pode ser visualizado como a dissociação da molécula de água sobre o catalisador produzindo hidrogênio, e a conseqüente oxidação da superfície do sólido. O catalisador oxidado é, então, reduzido pelo monóxido de carbono produzindo dióxido de carbono, e a superfície do catalisador retorna a o seu estado original⁵⁵.As Equações (27) e (28) descrevem esse processo.

$$H_2O + Red \longrightarrow H_2 + Ox$$
 (27)
 $CO + Ox \longrightarrow CO_2 + Red$ (28)

Outros pesquisadores consideraram que a reação WGS procede através de um mecanismo regenerativo no qual está envolvido um processo redox sobre os catalisadores de cobre. Nesse processo, ocorre um ciclo de reações de óxi-redução na superfície do sólido. O catalisador de cobre reduzido pelo monóxido de carbono é, então, rapidamente oxidado pelo vapor de água permitindo que a reação ocorra ^{55, 56, 65-67}.

O mecanismo da reação WGS sobre os catalisadores à base de ferro é menos controverso que aqueles propostos para os catalisadores de cobre. Na magnetita os íons Fe⁺² e Fe⁺³ localizados nos sítios octaédricos, participam de um processo redox que pode dissociar completamente a água para hidrogênio e oxigênio adsorvidos nas condições da reação. A dissociação da água causa a oxidação dos centros octaedricos Fe⁺² a Fe⁺³, liberando hidrogênio, os sítios do óxido de ferro oxidados pela água são reduzidos pelo monóxido de carbono que é transformado no dióxido de carbono completando assim o ciclo catalítico⁶¹.

2.8.3 Catalisadores usados na reação de WGS

2.8.3.1 Catalisadores à base de óxido de ferro

Os catalisadores de óxido de ferro usados na reação de WGS devem ser reduzidos antes do uso. O pré-tratamento catalítico envolve a oxidação parcial da hematita (α -Fe₂O₃) a magnetita (Fe₃O₄) usando o gás do processo da reação, que é uma mistura de hidrogênio, nitrogênio, vapor d'água e dióxido e monóxido de carbono ^{52,68}. como mostram as Equações (29) e (30). A redução do catalisador comercial de ferro leva à formação da magnetita que é a fase ativa; este óxido possui a estrutura cristalina de espinélio invertido na qual os sítios octaédricos são ocupados igualmente por íons Fe⁺² e Fe^{+3 69}.

$$3 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_{3(s)} + \operatorname{H}_{2(g)} \longrightarrow 2 \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_{4(s)} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_{(l)} \Delta H = -16,3 \text{ KJ/mol}$$
 Equação 29

$$3 \operatorname{Fe}_2 O_{3_{(s)}}^{+} CO_{(g)}^{-} \longrightarrow 2 \operatorname{Fe}_3 O_{4_{(s)}}^{+} CO_{2_{(g)}^{-} \Delta}^{-} H = + 24.8 \text{ KJ/mol}$$
 Equação 30

Durante esse processo deve-se evitar a redução da magnetita a outros óxidos de ferro, carbetos de ferro ou ferro metálico. O ferro metálico é um catalisador ativo para a metanação e para a síntese de Fischer-Tropsch, processos indesejáveis que consomem hidrogênio e são altamente exotérmicos, podendo danificar o reator onde a reação ocorre³. A redução excessiva pode também afetar as propriedades físicas das pastilhas do catalisador, que podem desagregar-se, resultando em um significativo aumento da pressão que pode também danificar o reator. Para o controle da redução dos catalisadores de óxido de ferro foi proposta uma fórmula empírica baseada em experiências conduzidas em plantas industriais. A fórmula indica as condições da composição do gás usado na redução dos catalisadores⁶⁹, em termos do fator de redução (R) e está mostrada na Equação (31).

$$R = \frac{[CO] + [H_2]}{[CO_2] + [H_2O]}$$
(31)

As plantas industriais que operam com R< 1,2 dificilmente apresentam problemas relacionados com a redução excessiva dos catalisadores enquanto que, nos processos em que R > 1,6, se observa este fenômeno. Os catalisadores de óxido de ferro são usualmente preparados por processos de precipitação em meio básico e são usados nas formas de pastilhas ou anéis⁷⁰.

2.8.3.2 Catalisadores à base de cobre

Os catalisadores à base de cobre requerem redução antes do uso. O óxido de cobre presente nos precursores está suportado em óxido de zinco e alumina, e é reduzido com hidrogênio diluído ($3\% H_2/N_2$). Durante a redução devem ser tomadas precauções já que a redução do óxido de cobre a cobre metálico é moderadamente exotérmica (Equação 32), o que pode levar a um aumento da temperatura, com a consegüente sinterização do cobre.

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O \quad \Delta H = -80,8 \text{ kJ/mol}$$
 (32)

Os estudos relacionados com o comportamento dos catalisadores de cobre durante a reação WGS originaram controversias associadas à natureza e função dos sítios ativos ^{51,62,63,65,71-75}. Vários pesquisadores ^{62, 63. 71-75}, consideram que há um sinergismo entre o cobre e o óxido de zinco, enquanto outros autores consideram que o óxido de zinco só atua como suporte para o cobre disperso⁵¹. Estudos realizados com espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), com um catalisador comercial do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃, mostraram que a relação Zn/Cu na superfície é de 1,76 e que esta aumenta para 3,29 após a reação, indicando isto que há um enriquecimento do zinco na superfície devido possivelmente à maior sinterização térmica das partículas de cobre nas condições de redução em relação ao óxido de zinco. Esse estudo também revelou que o estado de oxidação do zinco detectado sempre foi +2, mas foi detectada a presença simultânea das espécies, Cu⁰, Cu⁺ e Cu⁺² na superfície dos catalisadores. A presença destas espécies do cobre podem se originar durante o processo de redução e provavelmente durante o transporte do catalisador desde o reator ate o espectrômetro, etapa na qual o sólido foi exposto ao oxigênio da atmosfera⁵¹. Pesquisas realizadas por Hernan et al⁶⁹, mostraram que o Cu⁺ é a espécie ativa nos catalisadores. Isto foi constatado através dos espectros de absorção na região do visível e do infravermelho próximo, que mostraram que a espécie Cu⁺ esta dissolvida no óxido de zinco formando uma solução sólida na qual estão presentes as espécies isoelectrônicas Cu⁺ e Zn⁺².

As propriedades catalíticas dos catalisadores do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃ variam dependendo das condições de preparação. A atividade e seletividade são afetadas pelos métodos usados; se a precipitação é realizada em condições alcalinas, os compostos de zinco precipitam antes que os compostos de cobre, muitas partículas pequenas são formadas e, conseqüentemente, o tamanho dos cristais do catalisador é pequeno. Quando a precipitação é feita em meio ácido, o zinco precipita depois que o cobre, e o catalisador apresenta cristais grandes, o que leva a uma atividade mais baixa e tempo de vida útil mais curto. Para obter catalisadores com atividade e estabilidade mais altas, os cristais de cobre devem ser o menor possível e estar separados uns dos outros pelos óxidos de zinco e alumínio ⁶⁵. Nos catalisadores comerciais, os cristais de cobre possuem aproximadamente 4 nm no início do processo e 8 nm após de seis meses de operação⁵⁰.

2.8.4 Catalisadores alternativos para a reação de WGS

Os catalisadores usados comercialmente na produção de hidrogênio através da reação WGS possuem as vantagens de serem preparados a partir de matérias primas de baixo custo e de terem sido estudados há varias décadas, o que tem permitido o conhecimento e o controle

das variáveis mais importantes durante o processo catalítico em escala industrial. No entanto as novas necessidades de consumo e a produção de energia através de celas a combustível renovaram o interesse em pesquisas relacionadas com a síntese de sólidos que possam catalisar esta reação. ^{14,76}

Carneiro e Rangel estudaram catalisadores de óxido de ferro contendo alumínio e cobre⁷⁷. Essas pesquisas revelaram que a adição desses elementos aumenta a atividade do catalisador, especialmente a presença do cobre, que leva a valores de atividade parecidos com os registrados por catalisadores comerciais contendo óxido de cromo com promotor, podendo viabilizar assim o uso do cobre, que não oferece problemas ambientais como os ocasionados pelo cromo⁷⁷. A adição de vanádio, tório e cobre em catalisadores de óxido de ferro foi também estudado por Rangel et al. Nestas investigações encontrou-se que a presença do vanádio aumenta a atividade do óxido de ferro atraves do incremento a presença de íons Fe (III) na estrutura da magnetita, favorecendo assim o ciclo redox Fe (II)-Fe (III) e aumentando a área superficial do sólido. Nestes estudos também se encontrou que a presença simultânea de cobre e tório nos catalisadores favorece a atividade desses sólidos, enquanto que só a presença do tório diminui a atividade catalítica por unidade de área superficial específica^{78, 79}.

Catalisadores contendo materiais diferentes dos usados usualmente na industria têm sido estudados. Utaka et al⁷² testaram diversos catalisadores de metais preciosos como irídio, paládio, platina, ródio e rutênio suportados sobre alumina e catalisadores de rutênio suportado sobre óxidos de cério, lantânio, magnésio, nióbio, tântalo, titânio, vanádio e zircônio. O catalisador do tipo Ru/V₂O₃, reduzido a 400 °C em hidrogênio, mostrou alta atividade na reação de WGS sem a subseqüente produção de metano. As atividades dos catalisadores de rutênio suportados sobre diferentes óxidos, na reação de WGS, não mostraram nenhuma correlação entre a área superficial específica, medida pelo método BET, e a dispersão de rutênio, mas mostrou dependência do caráter químico dos óxidos usados como suportes.

O óxido de cério e o ouro têm sido estudados exaustivamente nos últimos anos e têm desempenhado um papel importante nas ultimas pesquisas relacionadas com a reação WGS⁸⁰⁻⁸³. Tabakova et al⁸⁰ prepararam catalisadores à base de ouro e cério, por dois métodos diferentes, deposição-precipitação e deposição-precipitação modificada. Foram observadas diferenças consideráveis na atividade na reação de WGS em baixas temperaturas. Eles mostraram que o método de preparação influencia fortemente na atividade catalítica, devido às grandes diferenças no tamanho das partículas de ouro e à disponibilidade de sítios ativos do ouro, em contato íntimo com os defeitos superficiais do cério. Foram obtidas partículas grandes de ouro (diâmetro médio 15 nm) nos catalisadores preparados por deposição-precipitação

modificada. Venugopal et al⁸¹ prepararam catalisadores bimetalicos do tipo Au-M /FeO₃ (M = Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ru, Sn, Tl) pelo método de deposição-coprecipitação com relação atômica Au/M = 1. Os catalisadores de rutênio e níquel modificados mostraram a atividade mais alta na reação de WGS, comparados com outros sistemas, incluindo o sistema Au/Fe₂O₃, a 100°C. A 240 °C os catalisadores modificados de rutênio, níquel, bismuto, chumbo, cobre, prata, tálio e estanho mostraram atividade mais elevada que o catalisador não modificado do tipo Au/Fe₂O₃. Os catalisadores modificados de manganês e cobalto mostraram a atividade mais baixa.

O comportamento de metais preciosos sobre óxido de titânio a diferentes temperaturas também têm sido analisado. Panagiotopoulou e Kondarides⁸⁴ estudaram o efeito das propriedades estruturais e morfológicas de catalisadores do tipo M/TiO₂ (M = Pt, Rh, Ru, Pd) na para a reação de WGS, usando temperaturas entre 150-450° C. Eles encontraram que a freqüência de rotação (TOF) da conversão de monóxido de carbono variou na ordem Pt>Rh>Ru>Pd sendo a platina vinte vezes mais ativa que o paládio. A energia de ativação foi praticamente a mesma com todos os metais. A conversão de monóxido de carbono a uma dada temperatura aumenta significativamente com o aumento da carga do metal no intervalo de 0,1-5 % em massa. No entanto, a energia de ativação e o TOF não mostram dependência das características morfológicas e estruturais da fase metálica, tais como carga, dispersão e tamanho do cristal.⁸⁴

Catalisadores à base de níquel também estão sendo estudados para sua aplicação na reação WGS e reforma de metano para uso em celas a combustível ^{14, 85}. Li et al ¹⁴ estudaram catalisadores de níquel e cobre suportados em óxido de cério. Estes catalisadores levaram a conversões próximas de monóxido a dióxido de carbono, em torno dos 300°C, mostrando que o níquel é um metal atrativo para a reação WGS, com a vantagem de ser mais resistente a processos de sinterização.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1 REAGENTES

- Nitrato de níquel hexahidratado comercial marca Vetec
- Nitrato de zinco hexa-hidratado comercial marca Vetec
- Nitrato de alumínio nonahidratado comercial marca Vetec
- Hidróxido de amônio P. A da Merck

3.2 EQUIPAMENTOS

- Analisador térmico Mettler Toledo TG-DTA 50
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDX-700HS Shimadzu
- Difractometro de raios X Shimadzu XDR-600
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Perkin elmer Spectrum One
- Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser
- Cromatografo gasoso Thermofinnigan Modelo GC-2000
- Medidor de área superficial específica e porosidade, Micromeritics modelo ASAP 2020
- Medidor de pH

3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os precursores dos catalisadores foram preparados através da co-precipitação simultânea dos hidróxidos de níquel, zinco e alumínio, a partir dos nitratos de níquel Ni(NO₃)₂.6H2O, de zinco Zn(NO₃)₂.6H2O e de alumínio Al(NO₃)₃.9H2O, respectivamente, com hidróxido de amônio. Nesta etapa, soluções individuais dos nitratos foram adicionadas simultaneamente a um bequer contendo 0,6 litros de água deionizada, com ajuda de uma bomba peristáltica, ao mesmo tempo foi adicionado o hidróxido de amônio, mantendo-se o pH entre 9,3 e 9,4. Durante a adição dos reagentes, a solução foi agitada para garantir a completa mistura das substancias adicionadas. Após a adição dos reagentes, a mistura foi agitada e aquecida durante duas horas a 90 °C, tempo durante o qual a coloração azul, produto da presença de íons hexaminoniquelato (II) formados pelo excesso de íons amônia durante a co-precipitacao,

desapareceu. Após o aquecimento da mistura, o sistema contendo a os hidróxidos foi resfriado até a temperatura, obtendo-se nestas condições de preparação um co-precipitado de cor verde, produto da presença do hidróxido de níquel, com um pH entre 8,2 e 8,3.

Após a precipitação o sólido foi lavado com água deionizada e centrifugado para separar os produtos formados. O material obtido foi então secado durante 12 horas a 100 °C e posteriormente moído até 100 mesh. Os materiais obtidos usando este procedimento foram depois calcinados nas temperaturas de 300, 500 e 750 °C. durante quatro horas sob fluxo de 100 ml / min de ar, numa cela de quartzo, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. Após esta etapa os materiais foram resfriados até a temperatura ambiente e guardados para sua posterior caracterização e avaliação catalítica.

Foram preparados os hidróxidos individuais de níquel, zinco e alumínio, usando o mesmo método da síntese dos precursores dos catalisadores, para observar a influencia destas sustâncias na forma das curvas de TG e DTA dos precursores dos catalisadores. A Tabela **3** contem a lista dos precursores e dos catalisadores preparados.

Tabela 3. Nomenclatura usada para os catalisadores sintetizados e valor nominal dasrazões molares Ni/Zn e Ni/Al usadas.

Amostra	Razão Molar Ni/Zn	Razão Molar Ni/Al	Temperatura de Calcinação (ºC)
A (Hidróxido de Alumínio)			
A05		0,5	
A05-300		0,5	300
A05-500		0,5	500
A05-750		0,5	750
Z (hidróxido de Zinco)			
Z05	0,5		
Z05-300	0,5		300
Z05-500	0,5		500
Z05-750	0,5		750
Z10	1,0		
Z10-300	1,0		300
Z10-500	1,0		500
Z10-750	1,0		750
Z15	1,5		
Z15-300	1,5		300
Z15-500	1,5		500
Z15-50	1,5		750
N (Hidróxido de níquel)			
N05	0,5	0,5	300
N05-300	0,5	0,5	500
N05-500	0,5	0,5	750
N05-750	0,5	0,5	
N10	1,0	0,5	
N10-300	1,0	0,5	300
N10-500	1,0	0,5	500
N10-750	1,0	0,5	750
N15	1,5	0,5	
N15-300	1,5	0,5	300
N15-500	1,5	0,5	500
N15-750	1,5	0,5	750

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os sólidos foram caracterizados por analise térmica (TG e DTA), analise química (EDX), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), redução termoprogramada (TPR), medida da área superficial específica pelo método BET e avaliadas na reação WGS a 260 °C.

3.4.1 Análise térmica (TG e DTA)

Foram estudados por TG e DTA dos hidróxidos individuais dos metais e os precursores dos catalisadores. O estudo dos hidróxidos é usado como referencia para identificar as mudanças de fases que serão registradas nas analises dos precursores.

As analises foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TG/DTA 50. As amostras (3 mg), foram colocadas em uma cela de alumina refrataria e aquecidas em uma taxa de aquecimento de 10 °C / min sob um fluxo de 50ml/min de ar, desde 30 °C até 1000 °C.

3.4.2 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

Na determinação do teor dos metais nos catalisadores, empregou-se a técnica de energia dispersiva de raios X (EDX). As análises foram realizadas em um equipamento marca Shimadzu, modelo EDX-700HS. Uma pequena quantidade da amostra em forma de pó foi colocada no porta-amostra, que por sua vez foi colocado dentro da câmara do aparelho. Fechada a câmara, foi feito vácuo e procedeu-se com a determinação dos metais e suas quantidades. As analises químicas para a quantificação dos sólidos calcinados, foram realizadas usando-se as bandas de emissão Al K α (1,48 KeV), Ni K α (7,97 KeV) Zn K α (9,57 KeV).

3.4.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X, dos catalisadores foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, entre 10 e 80 2 θ graus., usando radiação Cu K α , gerada a 40 kv e 30 mA.

3.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As analises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier, se realizaram em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum One, na região entre 4000 e 400 cm⁻¹. As amostras foram dispersas em uma matriz de brometo de potássio em uma razão 1:100,

a qual depois foi prensada formando assim uma pastilha que foi colocada no aparelho para sua posterior analise.

3.4.5 Redução termoprogramada (TPR)

Foram estudados por redução termoprogramada todos os catalisadores contendo alumínio. Estas análises foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900 Analyser, usando 0,5 gramas de amostra, a qual foi colocada em uma cela de quartzo que foi inicialmente aquecida a 160 °C durante 30 minutos sob fluxo de nitrogênio para dessorver os materiais voláteis. Os sólidos foram aquecidos desde 30 até os 1000 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob o fluxo de uma mistura contendo 5% H₂/N₂.

3.4.6 Medida da Área Superficial Específica.

Na determinação da área superficial específica empregou-se o método de B.E.T. do ponto único, usando um aparelho Micromeritics ASAP 2010. Cerca de 0,5 g da amostra foi acondicionada em um tubo com saída lateral, que foi aquecida por 2 h a 150 0C, para retirar materiais voláteis e umidade. Desta amostra pesou-se de 0,2 a 0,3 g no tubo porta-amostra que foi conectado no aparelho para iniciar uma segunda etapa de pré-tratamento. Foi feito um vácuo lento até 250 µm Hg e em seguida um vácuo rápido até 3 µm Hg, mantendo essa condição por uma hora. Posteriormente injetou-se helio para igualar a pressão interna da cela com a pressão ambiente. A cela é pesada para obter a massa real e conectada novamente no sistema para dar inicio ao analise da área através de pulsos de nitrogênio.

3.4.7 Avaliação dos catalisadores

Os catalisadores foram avaliados na reação WGS a 260 °C e 1 atm, usando uma mistura contendo monóxido de carbono (3%), dióxido de carbono (15%), nitrogênio (22%) e hidrogênio (60%), A razão vapor d'água/mistura gasosa usada foi 0,8 e o fluxo da mistura foi de 150ml/min. Todos os catalisadores foram reduzidos *in situ* no microreator catalítico a 420 °C, em um fluxo de 100ml/min de hidrogênio durante uma hora. Foi também avaliado um catalisador comercial de cobre, que foi reduzido a 200 °C, usando um fluxo de 50 ml/min de hidrogênio. Estas condições suaves de redução foram usadas para evitar a sinterização deste catalisador. A conversão de monóxido de carbono nestas condições de operação do catalisador de cobre foi de 30 % e a seletividade apresentada foi de 100%.



Figura 8. Teste catalítico para a reação WGS.

4. **RESULTADOS**

4.1 ANÁLISE TERMICA DIFERENCIAL (DTA) E TERMOGRAVIMETRIA (TG)

4.1.1 Hidróxidos de Níquel, Zinco ou Alumínio

Os hidróxidos de alumínio, níquel ou zinco foram analisados pelas técnicas de TG e DTA com a finalidade usá-los como referência no estudo dos catalisadores obtidos. Os termogramas são mostrados nas Figuras 9 e 10. Dentre os materiais estudados, o hidróxido de alumínio (Amostra A) foi o sólido que perdeu maior quantidade de massa, seguido do hidróxido de níquel e de zinco, respectivamente. O hidróxido de zinco foi o que apresentou a maior estabilidade a uma temperatura mais baixa.

O hidróxido de alumínio apresentou um termograma de TG com três zonas diferenciadas de perda de massa como mostra a Figura 9. Essas variações originaram vários picos endotérmicos registrados na curva de DTA (Figura 10) nas mesmas faixas de temperatura. As perdas de massa em cada faixa de temperatura são mostradas na Tabela 4.



Figura 9. Termograma dos hidróxidos de alumínio (a), zinco (b) e níquel (c).

Tabela 4. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes, obtidas da curva de TG e a as faixas de temperatura dos picos de DTA do hidróxido de alumínio (Amostra A).

Intervalo de temperatura	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura	
obtido por TG (°C)		obtido por DTA (°C)	
25,0 - 123,8	4,4	25,0 - 145,0	
189,5 - 302,9	55,6	190,0 - 330,0	
302,9 - 483,0	7,0	330,0 – 510,0	
		500,0 - 810,0	

A perda de massa abaixo de 302,9 °C, mostrada na Figura 10, se deve à saída de materiais voláteis e de água adsorvidos no sólido ⁸⁶⁻⁸⁸. A perda de massa entre 330 e 510 °C está relacionada com a formação de γ -alumina (γ -Al₂O₃), que é tipicamente uma alumina de transição obtida a partir dos hidróxidos ou oxi-hidróxidos de alumínio em temperaturas próximas de 450 °C ^{86,87}, como mostra a Equação (33).

$$2AI(OH)_3 \longrightarrow AI_2O_3 + H_2O \quad (33)$$

A curva de DTA (Figura 10) desta amostra também mostrou um pico entre 500 e 810 °C que pode ser atribuído à remoção de alguns grupos OH ligados à superfície da γ -Al₂O₃⁸⁶⁻⁸⁸.

O hidróxido de zinco originou uma curva de TG (Figura 9) em que se observam três zonas de perda entre 25 °C e 300 °C, com perda total de 16,4 % (Tabela 5). Isto indica que a saída de material volátil e de grupos hidroxila, para formar o óxido de zinco, ocorre simultaneamente. A Equação (34) mostra o processo de formação do óxido de zinco.

 $Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)}$ (34)

Esta amostra mostrou quatro picos na curva de DTA (Figura 10). Os dois primeiros, situados nas faixas de temperaturas 30-90 °C e 125-240 °C, se devem à saída de materiais voláteis e de água fissisorvida, enquanto o terceiro pico (240-300 °C) está associado à saída de água de hidratação. O quarto pico (300-480 °C) se deve provavelmente à formação do óxido de zinco a partir de seu respectivo hidróxido (Equação (34))⁸⁶⁻⁸⁸. Este efeito não foi acompanhado de perda de massa, indicando que a cristalização do óxido foi precedida da desidroxilação.



Figura 10. Curvas de DTA dos hidróxidos de alumínio (a), zinco (b) e níquel (c)

Intervalo de temperatura obtido por TG (ºC)	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura obtido por DTA (ºC)
30,0 - 138,6	1,3	30,0 – 90,0
138,6 – 210,0	3,8	125,0 - 240,0
210,0 - 300,0	11,3	240,0 - 300,0
		300,0 - 480,0

Tabela 5. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes, obtidas na curva de TG e as faixas de temperatura dos picos de DTA do hidróxido de zinco (Amostra Z).

O hidróxido de níquel apresentou uma pequena perda de massa em temperaturas inferiores a 240°C (Figura 9). A partir desta temperatura nota-se uma pronunciada perda de massa, indicando a saída dos grupos hidroxila, na formação do óxido de níquel, como mostra a Equação (35). A curva de DTA do hidróxido de níquel (Figura 10) mostrou um pico centrado em 310°C associado à formação do óxido de níquel, resultante da desidratação do hidróxido correspondente (Equação (35))⁸⁹⁻⁹¹.

$$Ni(OH)_{2(s)} \xrightarrow{>180 \, ^{\circ}C} \xrightarrow{<450 \, ^{\circ}C} NiO_{(s)} + H_2O_{(l)}$$
 (35)

4.1.2 Amostras contendo Níquel e Alumínio ou Zinco

As Figuras 11 e 12 mostram as curvas de TG e DTA dos precursores dos catalisadores contendo níquel e alumínio (A05) e níquel e zinco (Z05, Z10, e Z15). As perdas de massa, bem como as faixas de temperatura e a ocorrência dos picos, estão mostradas nas Tabelas 6 a 9. Observa-se que a amostra contendo níquel e alumínio foi a que apresentou a perda de massa mais acentuada, o que foi atribuído à presença do hidróxido de alumínio. Este composto pode adsorver maior quantidade de água, que pode estar fissisorvida e/ou retida nas cavidades capilares do sólido. Essa perda (56 %) foi menor que aquela apresentada pelo material contendo apenas hidróxido de alumínio (67%), devido à presença do níquel nesse material. A presença de ombros na curva de TG se deve aos diferentes processos de perda de materiais voláteis em baixas temperaturas e à saída de água de hidratação, assim como à formação de óxido de níquel (NiO) e de alumínio (γ -Al₂O₃) em temperaturas mais elevadas. A curva de DTA deste material apresentou vários picos, como mostra a Figura 12. Os dois primeiros, centrados em 65 e 320 °C, são atribuídos à saída de material volátil e à formação de óxido de níquel, enquanto os outros (685, 780 e 910 °C) estão relacionados à formação aluminato de níguel e de diferentes aluminas de transição^{87, 89}. As zonas de perda de massa e as temperaturas de ocorrência de picos no DTA do sólido contendo níquel e alumínio, são mostradas na Tabela 6.

As amostras contendo níquel e zinco apresentaram perdas crescentes de massa à medida que a razão molar Ni/Zn aumentou (Figura 11). A perda de massa total destas amostras é mostrada nas Tabelas 7 a 9. A maior perda de massa ocorreu entre 210 e 310°C, que está relacionada à saída de água e à formação dos óxidos de níquel e de zinco. Nota-se que todos estes materiais apresentaram perda de massa até cerca de 500°C. As curvas de DTA (Figura 12) mostraram que os sólidos com os mais baixos conteúdos de níquel (Z05 e Z10) não apresentam picos intensos a temperaturas inferiores de 200 °C, ao contrário da Amostra Z15. Isto provavelmente se deve à maior quantidade de água fissisorvida pela maior quantidade de hidróxido de níquel presente. Em todos os casos, observou-se picos endotérmicos próximos a 300°C, relacionados à presença de água de hidratação e à formação dos óxidos de níquel e zinco



Figura 11. Curvas de TG dos hidróxidos de níquel e alumínio com (a) Ni/Al = 0,5 (Amostra A05) e hidróxidos de níquel e zinco com (b) Ni/Zn = 0,5 (Amostra Z05); (c) Ni/Zn = 1,0 (Amostra Z10) e (d) Ni/Zn = 1,5 (Amostra Z15).

Tabela 6. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes, obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA do sólido contendo níquel e alumínio (Ni/Al= 0,5 Amostra A05).

Intervalo de temperatura	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura	
obtido por TG (°C)		obtido por DTA (°C)	
30,0 – 182,0	7,4	30,0 – 162,0	
182,0 - 348,0	43,2	182,0 - 283,0	
348,0 – 555,0	5,7	304,0 - 404,4	
		450,0 – 751,0	
		751,0 – 886,0	
		886,0 – 990,0	



Figura 12. Curvas de DTA dos hidróxidos de níquel e alumínio com (a) Ni/AI = 0,5 (Amostra A05) e hidróxidos de níquel e zinco com (b) Ni/Zn = 0,5 (Amostra Z05); (c) Ni/Zn = 1,0 (Amostra Z10) e (d) Ni/Zn = 1,5 (Amostra Z15).

Tabela 7. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes, obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA dos sólidos contendo níquel e zinco (Ni/Zn= 0,5 Amostra Z05).

Intervalo de temperatura	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura	
obtido por TG (°C)		obtido por DTA (°C)	
30,0 – 256,1	5,7	30,0 - 60,0	
256,1 – 291,8	17,8	252,6 – 312,0	
291,8 – 510,0	2,6		

Intervalo de temperatura obtido por TG (ºC)	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura obtido por DTA (ºC)
30,0 – 288,0	7,7	274,8 - 332,7
288,0 - 310,0	20,7	
310,0 – 493,8	2,6	

Tabela 8. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes, obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA dos sólidos contendo níquel e zinco ((Ni/Zn= 1,0 Amostra Z10).

Tabela 9. Perdas de massa, nas faixas de temperatura correspondentes, obtidas da curva de TG e faixas de temperatura dos picos de DTA dos sólidos contendo níquel e zinco ((Ni/Zn= 1,5 Amostra Z15).

Intervalo de temperatura obtido por TG (ºC)	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura obtido por DTA (ºC)
30,0 – 250,0	7,9	30,0 – 168,8
250,0 – 307,0	27,6	237,0 – 320,0
307,0 – 480	2,7	

4.1.3 Amostras contendo Níquel, Alumínio e Zinco

Os precursores dos catalisadores contendo os três metais (Amostras AZ05, AZ10 e AZ15) mostraram curvas de TG com perfis similares, como pode ser observado na Figura 13. Estas curvas são semelhantes àquela do precursor contendo níquel e alumínio. Pode-se observar uma perda de massa lenta, com zonas distintas entre 160 e 250 °C e a partir dos 430 °C (Amostra AZ05), 480 °C (Amostra AZ10) e 470 °C (Amostra AZ15). O precursor com menor quantidade de zinco (Amostra AZ15) apresentou perda de material até aproximadamente 860°C, enquanto que as amostras com razões molares Ni/Zn mais elevadas (Amostras AZ10 e AZ15) perderam massa até 610 e 725 °C, respectivamente. Pode-se observar que o precursor contendo menor conteúdo de zinco (Amostra AZ15), foi o que perdeu maior quantidade de massa, o que pode ser atribuído à maior quantidade de hidróxido de alumínio nesse sólido.

As curvas de DTA destes materiais são mostradas na Figura 14. O termograma do material com razão molar Ni/Zn (AZ05) mais baixa mostrou um pico endotérmico em 63,5°C ocasionado pela saída de material volátil e água fissisorvida. Observou-se, também, um segundo pico em 315°C, relacionado à formação dos óxidos de níquel e de zinco e com a saída de água de hidratação, que pode estar retida no material, devido à presença do hidróxido de alumínio. Nesta amostra, não foram detectados picos relacionados com a formação de alumina (γ-Al₂O₃).



Figura 13. Curvas de TG dos hidróxidos mistos de níquel, alumínio e zinco. (a) Amostra AZ05; (b) Amostra AZ10; (c) Amostra AZ15.

A curva do precursor com a razão molar Ni/Zn= 1,0 (AZ10) apresentou picos em temperaturas próximas daquelas mostradas pela Amostra AZ05 e picos a 694 e 780°C, relacionados possivelmente com a formação de aluminato de níquel e de zinco.

A curva do material com o conteúdo mais elevado de níquel (Amostra AZ15) mostrou os dois picos iniciais, presentes nas Amostras AZ05 e AZ10, e um pico adicional em 910 °C, que pode estar relacionado com a formação de alumina (α -Al₂O₃).⁸⁸

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A Tabela 10 mostra os resultados de EDX dos materiais calcinados a diferentes temperaturas (300, 500 e 750°C). No caso dos sólidos com teores mais baixos de níquel (Amostras Z05-300, Z05-500 e Z05-750) nota-se que os valores de razão molar Ni/Zn estão muito próximos do nominal (0,5), enquanto aqueles com teores mais elevados de níquel (Amostras Z15-300, Z15-500 e Z15-750) mostraram valores mais altos que os nominais (1,5). Por outro lado, os materiais com valores intermediários de níquel (Amostras Z10-300, Z10-500)

e Z10-750) apresentaram valores inferiores ao nominal (1,0). As diferenças observadas estão dentro do erro experimental da medida.

As amostras contendo níquel e alumínio e aquelas contendo os três metais (níquel alumínio e zinco) apresentaram valores das razões molares Ni/Al e Ni/Zn próxima às nominais.



Figura 14. Curvas de DTA dos hidróxidos mistos de níquel, alumínio e zinco. (a) Amostra AZ05; (b) Amostra AZ10; (c) Amostra AZ15.

Amostra	Razão molar	Valor nominal	Razão molar	Valor nominal
	Ni/Zn	razão molar	Ni/Al	razão molar Ni/Al
		Ni/Zn		
Z05-300	0,53	0,5		
Z05-500	0,60	0,5		
Z05-750	0,60	0,5		
Z10-300	0,71	1,0		
Z10-500	0,82	1,0		
Z10-750	0,83	1,0		
Z15-300	1,66	1,5		
Z15-500	1,66	1,5		
Z15-750	1,63	1,5		
A05-300			0,52	0,5
A05-500			0,49	0,5
A05-750			0,52	0,5
AZ05-300	0,54	0,5	0,45	0,5
AZ05-500	0,60	0,5	0,60	0,5
AZ05-750	0,60	0,5	0,45	0,5
AZ10-300	1,10	1,0	0,49	0,5
AZ10-500	1,07	1,0	0,45	0,5
AZ10-750	1,10	1,0	0,53	0,5
AZ15-300	1,56	1,5	0,49	0,5
AZ15-500	1,52	1,5	0,48	0,5
AZ15-750	1,56	1,5	0,49	0,5

Tabela 10. Valores das razões Ni/Zn e Ni/Al encontrados por EDX nas amostras contendo níquel e alumínio, níquel e zinco e níquel, zinco e alumínio.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

4.3.1 Difração de Raios X dos Catalisadores contendo Níquel e Alumínio

A Figura 15 mostra os difratogramas dos sólidos contendo níquel e alumínio e a Tabela 11 mostra as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas dos sólidos calcinados, em diferentes temperaturas (A05-300, A05-500, A05-750) e do óxido de níquel (NiO), que foi

usado como referência. Pode-se observar que o material tratado a 300°C (Amostra A-300) contém o óxido hidratado de alumínio, boemita (AIO-OH), e o óxido de níquel. Por outro lado os materiais calcinados a 500 e 750°C não apresentaram os picos característicos da boemita, mas aqueles associados às espécies óxido de níquel e alumina (γ –Al₂O₃), produto da desidratação da boemita, como indica a Equação (36)^{92,93}. Além disso esses materiais também contém aluminato de níquel (NiAl₂O₄), que aparece mal cristalizado no material calcinado a 500°C.

2 AIO-OH \longrightarrow $\gamma - AI_2O_3 + H_2O$



Figura 15. Difratogramas de raios X do óxido de níquel (NiO) e dos catalisadores contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/Al =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; AIO-OH: \blacksquare ; NiAl₂O₄: \square ; γ -Al₂O₃: ●).

Durante a reação de deslocamento com vapor d`água, esses sólidos sofreram transições de fases, como mostra a Figura 16 e a Tabela 12. Observa-se o desaparecimento da boemita e do aluminato de níquel (NiAl₂O₄) e o aparecimento de níquel metálico co-existindo com alumina (γ -Al₂O₃) e óxido de níquel (NiO).

51

(36)
Tabela 11. Valores das distâncias interplanares (Å) do óxido de níquel (NiO) e dos catalisadores contendo níquel e alumínio (A05-300, A05-500 e A05-750) e da boemita (AIO-OH), alumina (γ -Al₂O₃), aluminato de níquel (NiAl₂O₄) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS .

Boemita	γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl₂O₄ Ficha JCPDS (73-0239)	NiO	A05-300	A05-500	A05-750
6,37				6,38		
3,16				3,16		
	2,39		2,41	2,39	2,40	2,41
			2,08	2,08	2,07	2,08
	1,97	2,01			2,01	2,01
1,85				1,85		
1,46			1,48	1,46	1,46	1,46
	1,40	1,41			1,42	1,40
			1,26	1,28	1,27	1,25
			1,21		1,21	



Figura 16. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/Al =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ;NiAl₂O₄: \Box ; γ -Al₂O₃: \bullet ; Ni^o : \checkmark).

Tabela 12. Valores das distâncias interplanares (Å) do óxido de níquel (NiO) e dos catalisadores usados contendo níquel e alumínio (A05-300, A05-500 e A05-750) e do óxido de alumínio (γ -Al₂O₃), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0239)	Ni ^o Ficha JCPDS (87-0712)	NiO	A05-300*	A05-500*	A05-750*
4,52						4,53
2,75	2,84					2,81
2,39			2,41	2,41	2,41	2,42
			2,08	2,07	2,07	2,06
		2,03		2,02	2,02	2,02
1,97						2,00
		1,75		1,76	1,76	1,76
			1,48	1,46	1,46	1,46
1,39	1,41			1,41	1,41	1,40
			1,26		1,26	1,25
			1,21	1,21	1,21	1,21

4.3.2 DRX dos catalisadores contendo Níquel e Zinco

A Figura 17 mostra os difratogramas dos catalisadores contendo níquel e zinco e a Tabela 13 mostra as distâncias interplanares dos catalisadores calcinados a diferentes temperaturas, na razão molar Ni/Zn = 0,5 (Amostras Z05-300, Z05-500 e Z05-750). Estes catalisadores originaram difratogramas de raios X que indicam a existência dos óxidos de níquel (NiO) e de zinco (ZnO). Nota-se que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, os picos se tornam mais estreitos, indicando que o grau de cristalinidade aumenta. Nestes materiais observa-se que os picos associados ao óxido de níquel se tornam mais estreitos em relação aos do óxido de zinco à medida que a temperatura de calcinação aumenta, o que indica que o óxido de níquel cristaliza mais facilmente que o óxido de zinco.

Durante a reação de deslocamento com vapor d`água, os sólidos sofreram redução para formar níquel metálico. No caso do material calcinado a 300°C, nota-se uma redução total do óxido de níquel, enquanto naqueles calcinados a 500 e 750°C o níquel metálico co-existe com o óxido de níquel e o óxido de zinco. Isto indica que o aumento da temperatura de calcinação dificulta a redução do níquel. A Figura 18 mostra os difratogramas dos sólidos usados contendo níquel e zinco e a Tabela 14 mostra as distâncias interplanares correspondentes às fases encontradas.



Figura 17. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300, Z05-500 e Z05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ).

Tabela 13. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 0,5 (Z05-300, Z05-500 e Z05-750) e do óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) das fichas JCPDS.

ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	NiO	Z05-300	Z05-500	Z05-750
2,82		2,82	2,81	2,81
2,60		2,60	2,60	2,59
2,48		2,48	2,48	2,49
	2,41	2,39	2,38	2,39
	2,08	2,10	2,10	2,10
1,91		1,91	1,91	1,90
1,63		1,62	1,62	1,62
1,47	1,48	1,49	1,49	1,49
1,41		1,40	1,40	1,40
1,38		1,38	1,38	1,37
1,36		1,35	1,35	1,35
	1,26	1,27	1,27	1,27
1,24		1,24	1,24	1,24
	1,21	1,21	1,21	1,21



Figura 18. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300, Z05-500 e Z05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; Ni°: \blacksquare).

Tabela 14. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 0,5 (Z05-300, Z05-500 e Z05-750) e do óxido de zinco (ZnO), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	Ni⁰ Ficha JCPDS (87-0712)	NiO	Z05-300*	Z05-500*	Z05-750*
2,82			2,81	2,81	2,81
2,60			2,61	2,61	2,60
2,48			2,47	2,47	2,47
		2,41			2,42
		2,10			2,11
	2,03		2,03	2,04	2,04
1,91			1,90	1,90	1,91
1,76	1,76		1,76	1,77	1,77
1,63			1,63	1,63	1,63
1,47		1,48	1,48	1,48	1,49
1,41			1,40	1,40	1,40
1,38			1,38	1,38	1,38
1,36			1,36	1,36	1,36
		1,26	1,26	1,26	1,26
	1,25		1,25	1,25	1,25
		1,21			1,21

Aumentando-se a quantidade de níquel nos sólidos (Ni/Zn = 1,0) observa-se a presença das mesmas fases (óxido de zinco e óxido de níquel), como mostra a Figura 19 e a Tabela 15.



Figura 19. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z10-300, Z10-500 e Z10-750: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ).

Tabela 15. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,0 (Z10-300, Z10-500 e Z10-750) e do óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) das fichas JCPDS.

ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	NiO	Z10-300	Z10-500	Z10-750
2,82		2,82	2,81	2,81
2,60		2,59	2,59	2,59
2,48		2,47	2,47	2,47
	2,41	2,42	2,42	2,42
	2,08	2,08	2,08	2,08
1,91		1,91	1,90	1,90
1,63		1,62	1,62	1,62
1,47	1,48	1,47	1,46	1,45
1,41		1,41	1,41	1,41
1,38		1,38	1,38	1,38
1,36		1,36	1,36	1,36
	1,26	1,26	1,28	1,28
	1,21	1,21	1,22	1,22

No meio reacional do deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, as amostras calcinadas a 300 e 500 °C sofreram redução para níquel metálico, co-existindo com o óxido de zinco. O material calcinado a 750 °C mostrou também a presença de óxido de níquel,



Figura 20. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z10-300, Z10-500 e Z10-750: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; Ni°: \bigtriangledown).

Tabela 16. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,0 (Z10-300*, Z10-500* e Z10-750*) e do óxido de zinco (ZnO), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	Niº Ficha JCPDS (87-0712)	NiO	Z10-300*	Z10-500*	Z10-750*
2,82			2,81	2,81	2,81
2,60			2,60	2,59	2,59
2,48			2,47	2,46	2,46
		2,41		2,43	2,43
		2,08		2,10	2,10
	2,03		2,04	2,04	2,04
1,91			1,90	1,90	1,90
1,76	1,76		1,77	1,77	1,77
1,63			1,62	1,62	1,62
1,48		1,48	1,49	1,48	1,48
1,41			1,40	1,40	1,40
1,38			1,38	1,38	1,38
1,36			1,36	1,36	1,36
		1,26			1,27
	1,25		1,25	1,25	1,25
		1,21			1,21

indicando que este sólido é mais resistente à redução. A Figura 20 mostra os difratogramas dos catalisadores usados com razão Ni/Zn = 1,0 e a Tabela 16 as distâncias interplanares correspondentes.

Adicionando-se uma quantidade adicional de níquel (Ni/Zn = 1,5), os catalisadores apresentaram um comportamento similar, com as mesmas fases que aquelas observadas nos casos anteriores, como mostram a Figura 21 e a Tabela 17.

Durante a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d`água, estes sólidos sofreram transições de fases, apresentando um comportamento similar àquele observado nos materiais com razão molar Ni/Zn = 1,0. A Figura 22 ilustra os difratogramas das amostras e a Tabela 18 mostra as distâncias interplanares correspondentes.



Figura 21. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z15-300, Z15-500 e Z15-750: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ).

Tabela 17. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,5 (Z15-300, Z15-500 e Z15-750) e do óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) das fichas JCPDS.

ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	NiO	Z15-300	Z15-500	Z15-750
2,82		2,83	2,83	2,83
2,60		2,59	2,60	2,59
2,48		2,49	2,49	2,49
	2,41	2,43	2,43	2,43
	2,10	2,09	2,09	2,08
1,91		1,92	1,92	1,92
1,63		1,62	1,62	1,62
1,47	1,48	1,47	1,47	1,46
1,41		1,40	1,40	1,40
1,38		1,38	1,38	1,38
1,36		1,36	1,36	1,36
	1,26	1,26	1,27	1,27
	1,21	1,21	1,21	1,22



Figura 22. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z15-300*, Z15-500* e Z15-750*: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ e Ni^o: \bigtriangledown).

Tabela 18. Valores das distâncias interplanares (Å) dos sólidos usados contendo níquel e zinco na razão molar Ni/Zn = 1,5 (Z15-300*, Z15-500* e Z15-750*) e do óxido de zinco (ZnO), níquel metálico (Ni^o) e óxido de níquel (NiO) das fichas JCPDS.

ZnO Ficha JCPDS (80-075)	Ni ^o Ficha JCPDS (87-712)	NiO	Z15-300*	Z15-500*	Z15-750*
2,82			2,81	2,81	2,81
2,60			2,59	2,60	2,59
2,48			2,47	2,47	2,47
		2,41		2,43	2,43
		2,08		2,10	2,10
	2,03		2,03	2,04	2,04
1,91			1,90	1,91	1,90
1,76	1,76		1,76	1,77	1,77
1,63			1,61	1,62	1,62
1,47		1,48	1,48	1,48	1,48
1,41			1,40	1,41	1,41
1,38			1,38	1,38	1,38
1,36			1,36	1,36	1,36
		1,26		1,26	1,26
	1,25		1,25	1,25	1,25
		1,21			1,21



Figura 23. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300, Z10-300 e Z15-300: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 300 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ).



Figura 24. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-500, Z10-500 e Z15-500: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 500 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ).

A comparação dos difratogramas dos catalisadores contendo níquel e zinco calcinados à mesma temperatura mas com diferentes razões molares Ni/Zn (Figuras 23 a 25) mostra que quando se aumenta a concentração do níquel, as intensidades dos picos correspondentes ao óxido desse metal aumentam, mas não há alteração na natureza das fases presentes. Os difratogramas dos sólidos contendo níquel e zinco calcinados na mesma temperatura, após a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água (Figuras 26 a 28), mostram a co-existência do óxido de níquel, óxido de zinco e do níquel metálico. Nota-se que as amostras contendo maior conteúdo de níquel, e calcinadas a 750°C, apresentam o maior número de picos correspondentes ao óxido de níquel.



Figura 25. DRX dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-750, Z10-750 e Z15-750: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 750 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ).



Figura 26. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300, Z10-300 e Z15-300: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 300 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ e Ni^o: \bigtriangledown).



Figura 27. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z05-500, Z10-500 e Z15-500: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 500 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ e Ni°: \blacksquare).



Figura 28. DRX dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z05-750, Z10-750 e Z15-750: com razões molares Ni/Zn = 0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 750 °C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ e Ni^o: \bigtriangledown).

4.3.3 Difração de raios X dos catalisadores contendo Níquel, Zinco e Alumínio

Os catalisadores contendo os três metais nas razões Ni/Zn=0,5 e Ni/Al= 0,5 (Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750) apresentaram difratogramas com diferentes perfis, como pode ser observado na Figura 29. A Tabela 19 mostra as distâncias interplanares calculadas a



Figura 29. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razões molares Ni/Zn =0,5 e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \Box ; γ -Al₂O₃: \bullet)

partir desses difratogramas. Nos três casos, foram detectados picos correspondentes ao óxido de níquel e ao óxido de zinco. Na amostra calcinada a 750 °C, notou-se adicionalmente a presença do aluminato de níquel e aluminato de zinco, indicando que ocorreu forte interação dos compostos de alumínio com o zinco e o níquel. Nos difratogramas dos materiais calcinados a 300 e 500°C, notou-se a presença de halos correspondentes ao aluminato de níquel, indicando o inicio da formação desta fase. Não se pode identificar a formação do aluminato de zinco. Não se pode identificar a presença do óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) nos sólidos, uma vez que os picos correspondentes a esse óxido coincidiram com aqueles do aluminato de zinco ou do aluminato de níquel ⁹⁴.

Após a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, esses catalisadores originaram os difratogramas mostrados na Figura 30. Nota-se que as curvas apresentam o mesmo perfil que aquelas dos catalisadores que não houve transformação de fases durante a reação. Os picos apresentados correspondem a distâncias interplanares típicas de diferentes fases, como indica a Tabela 20. Nestas amostras, também não foi possível identificar a presença do óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e nem a presença do níquel metálico.

Tabela 19. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/AI = 0,5 e Ni/Zn = 0,5 (AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750) e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) das fichas JCPDS.

γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0239)	ZnAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0259)	ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	NiO	AZ05-300	AZ05-500	AZ05-750
	2,85	2,85					2,85
2,75			2,82		2,81	2,81	2,82
			2,60		2,58	2,58	2,58
			2,48		2,46	2,46	2,46
				2,41			2,43
				2,08			2,08
1,97	2,01						2,01
			1,91		1,90	1,90	1,90
	1,64						1,65
			1,63		1,62	1,62	1,61
1,52	1,55	1,56			1,56	1,56	1,56
			1,47	1,48	1,48	1,48	1,48
1,40	1,42				1,43	1,42	1,43
			1,38		1,37	1,37	1,37
			1,36		1,35		1,35
	1,28						1,27



Figura 30. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300*, AZ05-500* e AZ05-750*: com razões molares Ni/Zn =0,5 e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge ; Ni^o: \blacktriangledown).

Tabela 20. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 0,5 (AZ05-300*, AZ05-500* e AZ05-750* e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄), óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e níquel metálico (Ni^o) das fichas JCPDS.

γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl₂O₄ Ficha JCPDS	ZnAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS	ZnO Ficha JCPDS	Ni ^o Ficha JCPDS	NiO	AZ05-300*	AZ05-500*	AZ05-750*
. , , ,	(73-0239)	(73-0259)	(80-0075)	(87-0712)				
	2,85	2,87						2,85
2,75			2,82			2,79	2,79	2,79
			2,60			2,58	2,58	2,58
		2,44	2,48			2,47	2,47	2,46
2,39					2,41			2,43
					2,08			2,09
		2,04				2,04	2,04	
			1,91			1,90	1,90	1,90
	1,64							1,65
			1,63			1,62	1,62	1,62
1,52	1,55	1,56					1,56	1,56
			1,47		1,48	1,48	1,48	1,48
1,40	1,42							1,42
	1,37		1,38			1,37	1,37	1,37
			1,35				1,35	1,35
	1,28							1,28
		1,24						1,24

A Figura 31 mostra os difratogramas das amostras contendo níquel, alumínio e zinco com razão molar Ni/Zn =1,0 (AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750) e a Tabela 21 mostra as distâncias interplanares observadas. Pode-se observar, em todos os casos, a presença de óxido de zinco, óxido de níquel e de óxido de alumínio (γ -Al₂O₃). Estes sólidos apresentam-se mal cristalizados, quando comparados àqueles com Ni/Zn= 0,5 e contendo os três metais. Durante a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d`água, ocorreu a formação do níquel metálico em detrimento do óxido de níquel, no caso da amostra AZ-300* mostrado na Figura 32 e na Tabela 22. Nos demais sólidos, não se detectou a presença de níquel metálico e não houve mudança de fase durante a reação.



Figura 31. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750: com razões molares Ni/Zn = 1,0 e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge).

A Figura 33 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, com razão molar Ni/Zn = 1,5 (AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750) e as distâncias interplanares correspondentes são indicadas na Tabela 23. Nota-se que não houve mudança do perfil dos difratogramas dos sólidos, quando comparados aos materiais contendo teores mais baixos de níquel, indicando que a quantidade dos metais presentes não altera a natureza das fases formadas. A Figura 34 mostra os difratogramas obtidos e a Tabela 24 mostra as

distâncias interplanares calculadas dos catalisadores após a conversão de monóxido de carbono com vapor d`água. Não se observou mudança no perfil das curvas, indicando que não houve mudança de fase durante a reação.

Os difratogramas dos sólidos calcinados na mesma temperatura, mas variando-se a razão molar Ni/Zn, são mostrados nas Figuras 35 a 37. Nota-se que à medida que a razão molar Ni/Zn aumenta, a cristalinidade diminui, indicando que o aumento do teor de níquel dificulta a cristalização do sólido. Um comportamento similar foi observado com os materiais calcinados a 500°C (Figura 36).

Os materiais calcinados a 750°C, mostraram a presença do aluminato de zinco e do aluminato de níquel além do óxido de níquel e do óxido de zinco. De modo semelhante às amostras anteriores, os sólidos vão se tornando menos cristalinos, à medida que se adiciona níquel ao material.

As Figuras 38 a 40 mostram os difratogramas das amostras calcinadas na mesma temperatura e diferentes razões molares Ni/Zn dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio após da reação de deslocamento do monóxido de carbono. Nos sólidos calcinados a 300°C, observa-se a presença do níquel metálico nas amostras com razões molares Ni/Zn 1,0 e 1,5 essa fase está sempre presente em coexistência com o óxido de níquel.

Tabela 21. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/AI = 0,5 e Ni/Zn = 1,0 (AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750) e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) das fichas JCPDS.

γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl₂O₄ Ficha JCPDS (73-0239)	ZnAl₂O₄ Ficha JCPDS (73-0259)	ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	NiO	AZ10-300	AZ10-500	AZ10-750
	2,85	2,87	2,82		2,82	2,84	2,86
		2,44		2,41	2,44	2,44	2,44
				2,08			2,09
1,97		2,03			2,03	2,03	2,03
	1,64	1,66	1,63		1,65	1,65	1,66
1,52	1,55	1,56			1,55	1,55	1,55
			1,47	1,48			1,48
1,40	1,42				1,43	1,43	1,43
	1,28						1,27



Figura 32. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ10-300*, AZ10-500* e AZ10-750*: com razões molares Ni/Zn =0,5 e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge ; Ni^o: \blacktriangledown).

Tabela 22. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,0 (AZ10-300*, AZ10-500* e AZ10-750*) e do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄), óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e níquel metálico (Ni^o) das fichas JCPDS.

γ -Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0239)	ZnAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0259)	ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	Ni ^o Ficha JCPDS (87-0712)	NiO	AZ10-300*	AZ10-500*	AZ10-750*
	2,85	2,87				2,85	2,85	2,85
		2,44				2,41	2,41	2,41
					2,08			2,08
1,97		2,03		2,03		2,03	2,03	2,03
				1,76		1,76		
	1,64							1,65
1,52	1,55	1,56				1,55	1,56	1,56
			1,47		1,47			1,47
1,40	1,42					1,43	1,43	1,43
	1,28							1,27
		1,23						1,23



Figura 33. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750: com razões molares Ni/Zn = 1,5 e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge).

Tabela 23. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,5 (AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750) do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) das fichas JCPDS.

γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0239)	ZnAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0259)	ZnO Ficha JCPDS (80-0075)	NiO	AZ15-300	AZ15-500	AZ15-750
	2,85	2,87			2,86	2,86	2,86
		2,44		2,41	2,44	2,44	2,43
				2,08			2,07
1,97		2,03			2,02	2,02	2,02
	1,64						1,65
1,52	1,55	1,56			1,56	1,56	1,55
			1,47	1,48			1,47
1,40	1,42				1,43	1,43	1,43
		1,28					1,28



Figura 34. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ15-300*, AZ15-500* e AZ15-750*: com razões molares Ni/Zn = 1,5 e Ni/Al= 0,5, calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge ; Ni^o: \blacktriangledown).

Tabela 24. Valores das distâncias interplanares (Å) dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio, nas razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,5 (AZ15-300*, AZ15-500* e AZ15-750*) do óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), aluminato de níquel (NiAl₂O₄), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄), óxido de alumínio (γ -Al₂O₃) e níquel metálico (Ni^o) das fichas JCPDS.

γ-Al ₂ O ₃ Ficha JCPDS (10-0425)	NiAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0239)	ZnAl ₂ O ₄ Ficha JCPDS (73-0259)	ZnO Ficha JCPDS (80- 0075)	Niº Ficha JCPDS (87-0712)	NiO	AZ15-300*	AZ15-500*	AZ15-750*
	2,85	2,88				2,86	2,86	2,86
		2,44			2,41	2,44	2,44	2,44
					2,08			2,08
1,97		2,03		2,03		2,02	2,02	2,02
	1,64							1,65
1,52	1,55	1,56				1,56	1,55	1,55
1,40	1,42							1,42
	1,28							1,27
		1,23						1,23



Figura 35. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300, AZ10-300 e AZ15-300: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5, calcinadas a 300°C. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \bullet).



Figura 36. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-500, AZ10-500 e AZ15-500: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5 calcinadas 500°C. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge).



Figura 37. DRX dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-750, AZ10-750 e AZ15-750: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 750°C.(NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge).



Figura 38. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300*, AZ10-300* e AZ15-300*: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 300°C. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge ; Ni^o: \blacktriangledown).



Figura 39. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-500*, AZ10-500* e AZ15-500*: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 500°C.(NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge ; Ni°: \blacktriangledown).



Figura 40. DRX dos catalisadores usados contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras AZ05-300*, AZ10-300* e AZ15-300*: com razões molares Ni/Zn =0,5, 1,0 e 1,5 e calcinadas a 300°C, respectivamente. (NiO: \triangle ; ZnO: θ ; NiAl₂O₄: \Box ; ZnAl₂O₄: \blacklozenge ; γ -Al₂O₃: \blacklozenge ; Ni^o: \blacktriangledown).

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

4.4.1 Espectros de FTIR das Amostras contendo Níquel e Alumínio

Os espectros de FTIR dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500 e A05-750) são mostrados na Figura 41. Nota-se, em todos os casos, uma banda de absorção larga e intensa centrada em 3400 cm⁻¹, devido à vibração de estiramento da ligação O-H, nas moléculas de água adsorvidas na superfície dos catalisadores ⁹⁹. Observa-se, também, uma banda em 1635 cm⁻¹, característica da deformação do ângulo das ligações H-O-H das moléculas de água⁹⁹. A banda em 1380 cm⁻¹, presente no espectro da Amostra A05-300 devese à presença de íons nitrato¹⁰⁰, indicando que a lavagem do precipitado e a calcinação a 300°C foram insuficientes para a remoção desta espécie. Nos demais casos, esta banda aparece muito fraca, indicando a existência de apenas traços desta espécie. Os espectros das Amostras A05-500 e A05-750 apresentaram uma banda incipiente em aproximadamente 800 cm⁻¹, devido à presença de íons Al⁺³ organizados nos interstícios tetraédricos e octaédricos de aluminas de transição ⁹⁹. A banda observada em 730 cm⁻¹ pode ser relacionada à presença de estruturas do tipo espinélio da alumina (Al₂O₃) ou de aluminato de níquel (NiAl₂O₄)⁹⁹.

Os espectros na região do infravermelho dos catalisadores, após o deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300*,



Figura 41. FTIR dos catalisadores contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/AI =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 42. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300*, A05-500* e A05-750*: com razão molar Ni/AI =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.

A05-500 e A05-750*), são mostrados na Figura 42. Observam-se as mesmas bandas mostradas pelos catalisadores novos. Neste caso, nota-se que a espécie nitrato foi quase completamente removida durante a redução dos sólidos.

4.4.2 Espectros de FTIR das Amostras contendo Níquel e Zinco

Os espectros das amostras contendo níquel e zinco na razão molar Ni/ Zn = 0,5 são mostrados na Figura 43. Estes materiais apresentaram espectros com uma banda larga em 3450 cm⁻¹, atribuída à presença de água adsorvida na superfície destes sólidos⁹⁹. No caso do sólido calcinado a 300°C, observou-se um pico a cerca de 1380 cm⁻¹ devido à presença de íons nitrato¹⁰⁰. Todas as amostras mostraram uma ou duas bandas entre 500-400 cm⁻¹, que podem ser resultantes da sobreposição dos picos do óxido de níquel (NiO) a 460cm⁻¹ e do óxido de zinco (ZnO) a 450 cm⁻¹ ^{99,101}. Os sólidos com teores mais elevados de níquel (Ni/Zn = 1,0 e Ni/Zn = 1,5), Amostras Z10 e Z15, apresentaram espectros similares, como mostrado nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

Após a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, os sólidos apresentaram espectros similares àqueles dos catalisadores novos. A única diferença observada foi nos espectros dos catalisadores calcinados a 300 °C que não mais apresentaram as bandas de íon nitrato. Os espectros são mostrados nas Figuras 46 a 48.



Figura 43. FTIR dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300, Z05-500 e Z05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 44. FTIR dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z10-300, Z10-500 e Z10-750: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 45. FTIR dos catalisadores contendo níquel e zinco. Amostras Z15-300, Z15-500 e Z15-750: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 46. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z05-300*, Z05-500* e Z05-750*: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 47. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z10-300*, Z10-500* e Z10-750*: com razão molar Ni/Zn =1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 48. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel e zinco. Amostras Z15-300*, Z15-500* e Z15-750*: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.

4.4.3 Espectros de FTIR das amostras contendo Níquel, Alumínio e Zinco

A Figura 49 mostra os espectros das amostras com razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 0,5 (Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750). Os três espectros apresentaram uma banda centrada em 3430 cm⁻¹, característica das moléculas de água absorvidas nestes sólidos⁹⁹. No espectro do sólido calcinado a 300 °C (AZ05-300) foi detectada a presença de íons nitrato em 1380 cm^{-1 100}, que não foram identificados nos sólidos calcinados a temperaturas mais altas. O sólido calcinado a 500°C (AZ05-500) mostrou um espectro com bandas em 660 e 530 cm⁻¹, originadas pela sobreposição das bandas da alumina e de aluminatos de níquel e zinco. ^{99,101.}

O espectro do material calcinado a 750°C (AZ05-750) apresentou três bandas localizadas em 691, 536 e 495 cm⁻¹, relacionadas com a presença de aluminato de zinco (Zn-O-Al, 598,6 cm⁻¹), γ -alumina (vibração Al-O nas posições tetraédricas do espinélio, 540 cm⁻¹) e aluminato de níquel (500 cm⁻¹) ^{99,101}.

No caso dos sólidos com razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,0 os espectros apresentaram a banda característica de água, observada nos espectros anteriores, situada em 3400 cm^{-1} , como mostrado na Figura 50. O catalisador calcinado a 300° C (AZ10-300) originou



Figura 49. FTIR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.

uma banda que confirma a existência dos íons nitrato em 1380 cm^{-1 100}. Este sólido também apresentou um espectro com bandas em aproximadamente 650 e 540 cm⁻¹, que podem ser

atribuídas à sobreposição das bandas dos óxidos de níquel, de zinco e de alumínio. Os sólidos calcinados a 500 e 750°C (AZ10-500 e AZ10-750) mostraram espectros com bandas a 700 e 535 cm⁻¹, originadas pela presença de aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e γ -alumina respectivamente ⁹⁹.

A Figura 51 mostra os espectros de FTIR dos sólidos com as razões molares Ni/Al=0,5 e Ni/Zn=1,5 (Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750). Observa-se a presença de água adsorvida, evidenciada pela banda em 3400 cm^{-1 99}. O espectro do sólido calcinado a 300 °C (Amostra AZ15-300) apresentou a banda dos íons nitrato a 1380 cm^{-1 100}, que não aparece nos espectros dos catalisadores preparados em temperaturas mais elevadas. Estes sólidos apresentaram espectros com bandas que podem indicar a presença de aluminato de zinco (ZnAl₂O₄, 691 cm⁻¹) e aluminato de níquel (NiAl₂O₄, 506,9 cm⁻¹) nos sólidos calcinados nas temperaturas mais elevadas (500 e 750°C) ^{99,101}.

Após a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, os sólidos apresentaram espectros similares aos catalisadores novos (Figuras 52 a 54), notando-se apenas o desaparecimento da banda a 1380 cm⁻¹, atribuída à espécie nitrato ¹⁰⁰. Isto indica que esta espécie se decompôs durante a reação.



Figura 50. FTIR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razão molar Ni/Zn =10 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 51. FTIR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750: com razão molar Ni/Zn =1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 52. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ05-300*, AZ05-500* e AZ05-750*: com razão molar Ni/Zn =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.



Figura 53. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ10-300*, AZ10-500* e AZ10-750*: com razão molar Ni/Zn = 1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.



Figura 54. FTIR dos catalisadores usados contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ15-300*, AZ15-500* e AZ15-750*: com razão molar Ni/Zn = 1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C, respectivamente.

4.5 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR)

4.5.1 Amostras Contendo Níquel e Alumínio

A Figura 55 mostra os termogramas de redução termoprogramada das amostras contendo níquel e alumínio (A05-300, A05-500 e A05-750) e a Tabela 25 mostra os intervalos de temperatura em que aparecem os diferentes picos, assim como a temperatura em que se há superposição de alguns deles. As curvas dos três sólidos apresentaram picos em diferentes temperaturas, o que indica a existência de espécies de níquel de diferentes naturezas, presentes nos catalisadores.

A identificação das espécies de níquel presentes em suportes de alumina foi publicada por Scheffer e colaboradores¹⁰², que identificaram diferentes processos de redução em distintas faixas de temperatura:

-Região I (<327°C): redução de óxido de níquel puro ou isolado.

-Região II (327-727°C): redução de partículas de óxido de níquel dispersas no suporte com o qual estão interagindo.

-Região III (> 727°C): redução de aluminato de níquel.

Os dados observados na Tabela 25 indicam que únicamente o sólido calcinado a 300°C, apresenta óxido de níquel isolado. Observam-se várias fases de níquel em todas as amostras e a presença destas depende diretamente da temperatura de calcinação. Nota-se que o tamanho dos picos nas temperaturas mais elevadas aumenta à medida que a temperatura de calcinação aumenta e que os picos foram deslocados para temperaturas mais elevadas também em função da temperatura de preparação dos sólidos, observando-se que nas condições mais severas de calcinação a formação da espécie aluminato de níquel é favorecida¹⁰².

Comparando as três curvas, nota-se que acima de 300 °C, todas as partículas de níquel estão em interação com o suporte e essa interação aumenta com a temperatura de calcinação.

4.5.2 Amostras contendo Níquel, Zinco e Alumínio

No caso dos materiais contendo níquel, alumínio e zinco nas razões molares Ni/Zn = 0,5 e Ni/Al=0,5 (Figura 56 e Tabela 26), nota-se um pico de redução em 300 °C nos sólidos calcinados a 300 e 500°C, indicando a presença de partículas de óxido de níquel que não interagem com o suporte. À medida que a temperatura de calcinação foi aumentada (500, 750°C) os picos de redução foram deslocados para temperaturas mais elevadas (800°C), indicando a redução do aluminato de níquel (NiAl₂O₄).



Figura 55. TPR dos catalisadores contendo níquel e alumínio. Amostras A05-300, A05-500 e A05-750: com razão molar Ni/AI =0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750°C, respectivamente.

Tabela 25. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500 e A05-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Espécie de Níquel	A05-300	A05-500	A05-750
NiO isolado	200-321 °C		
NiO em fraca interação com o suporte	321-504 °C	346-514 °C	408-465 °C
NiO em forte interação com o suporte	504-592 °C	514-639 °C	465-667 °C
NiO em forte interação com o suporte + NiAl ₂ O ₄	529-842 °C	639-867 °C	667-895 °C



Figura 56. TPR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750: com razão molar Ni/Zn = 0,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C.

Tabela 26. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio na razão molar Ni/Zn 0,5 (Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ05-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Espécie de Níquel	AZ05-300	AZ05-500	AZ05-750
NiO isolado	200-365 °C	200-353 °C	
NiO em interação com o suporte + NiAl ₂ O ₄	461-786 °C	410-793 °	421-815 °C
NiAl ₂ O ₄ com alto grau cristalino		855->1000 °C	873->1000 °C

A Figura 57 mostra os TPR dos catalisadores contendo os três metais com razões molares Ni/AI = 0,5 e Ni/Zn = 1,0 (AZ05-300, AZ10-500 e AZ10-750) e a Tabela 27 mostra os intervalos de temperatura em que os picos ocorrem. Observou-se o óxido de níquel isolado nos



Figura 57. TPR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750: com razão molar Ni/Zn = 1,0 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C.

Tabela 27. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio na razão molar Ni/Zn 1,0 (Amostras AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Espécie de Níquel	AZ10-300	AZ10-500	AZ10-750
NiO isolado	160-340 °C	223-341 °C	
NiO em interação com o suporte + NiAl ₂ O ₄	363-795 °C	391-765 C°	380-774 °C
NiAl ₂ O ₄ com alto grau cristalino	839->1000 °C	810->1000 °C	825-921 °C
NiAl ₂ O ₄ com alto grau cristalino			925->1000 °C

sólidos calcinados a 300 e 500°C. Todas as amostras contêm óxido de níquel em interação com o suporte, como indicam os picos de redução observados em temperaturas isoladas. O pico acima dos 800°C, observado no termograma da Amostra AZ10-300, se deve provavelmente à formação do aluminato de níquel nas condições de análise de redução termoprogramada desta amostra, já que esta espécie não foi detectada no difratograma de raios X deste sólido. A presença de aluminato de níquel nos catalisadores calcinados a 500 e 750°C foi confirmada pelas analises de difração de raios X.

A Figura 58 mostra os termogramas de redução das amostras contendo os três metais nas razões molares Ni/Zn = 1,5 e Ni/Al= 0,5 (AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750) e a Tabela 28 mostra os intervalos de temperatura em que os picos de redução ocorrem. Nota-se nos termogramas dos sólidos calcinados a 300 e 500°C um pico em torno dos 300°C, devido à presença do óxido de níquel isolado. Em todos os casos, nota-se a presença de óxido de níquel



Figura 58. TPR dos catalisadores contendo níquel, alumínio e zinco. Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750: com razão molar Ni/Zn = 1,5 e calcinadas a 300, 500 e 750 °C.

Tabela 28. Espécies de níquel presentes nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio na razão molar Ni/Zn 1,0 (Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750) e intervalos de temperatura em que elas são reduzidas.

Espécie de Níquel	AZ15-300	AZ15-500	AZ15-750
NiO isolado	160-320 °C	160-371 °C	
NiO em interação com o suporte + NiAl ₂ O ₄	375-826 °C	431-843 C°	424-834 °C
NiAl ₂ O ₄ com alto grau cristalino	826-923 °C	860-950 °C	851-950 °C

em interação com o suporte e do aluminato de níquel, no caso das amostras calcinadas a 500 e 750°C ⁹³⁻⁹⁵.

4.6 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A Tabela 29 mostra os valores de área superficial específica dos catalisadores novos e usados contendo níquel e alumínio. Pode-se observar que os sólidos apresentam valores próximos, considerando o erro experimental da medida (10%).

Após a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, observa-se que as áreas superficiais especificas foram pouco alteradas, estando as diferencias (calculadas usando as equações (37) e (38)) observadas dentro do erro experimental.

Os valores foram calculados usando as equações.

$$\Delta Sg = Sg(usado) - Sg(novo) \tag{37}$$

$$\frac{\Delta Sg}{Sg} = \frac{Sg(usado) - Sg(novo)}{Sg(novo)}$$
(38)

Tabela 29. Área superficial específica (Sg) dos catalisadores novos e usados contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500, A05-750), perda de área (Δ Sg) e variação per sólidos após da avaliação catalítica. Os números 300, 500 e 750 indicam a temperatura de calcinação.

Amostras	Amostras novas Sg (m²/g)	Amostras usadas Sg (m²/g)	∆Sg (m²/g)	$\frac{\Delta Sg}{Sg} (\%)$
A05-300	146	151	5,0	3,4
A05-500	159	150	-9,0	5,7
A05-750	132	130	-2,0	1,5

Os valores de área superficial específica dos sólidos contendo níquel e zinco são mostrados na Tabela 30. Observa-se que o aumento da temperatura e do conteúdo de níquel leva à diminuição da área superficial específica, sendo a temperatura é o fator que mais contribui para diminuição da área, devido a fenômenos de sinterização.
Tabela 30. Área superficial específica (Sg) dos catalisadores novos e usados contendo níquel e zinco (Amostras Z05-300, Z05-500, Z05-750, Z10-300, Z10-500, Z10-750, Z15-300, Z15-500, Z15-750), perda de área (Δ Sg) e variação per sólidos após da avaliação catalítica. Os números 300, 500 e 750 indicam a temperatura de calcinação.

Amostras	Amostras novas Sg (m²/g)	Amostras usadas Sg (m²/g)	∆Sg (m²/g)	$\frac{\Delta Sg}{Sg} (\%)$
Z05-300	21	9,5	-11,1	53,8
Z05-500	16	8,9	-7,0	43,7
Z05-750	5,6	6,1	0,5	8,9
Z10-300	17	9,1	-8,2	47,4
Z10-500	11	8,8	-2,5	22,1
Z10-750	8,0	8,4	0,9	12,0
Z15-300	11	5,7	-4,9	46,2
Z15-500	6,0	5,4	-0,2	3,6
Z15-750	5,0	5,5	0,5	10,0

Após a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, nota-se uma perda da área superficial específica nas amostras calcinadas a 300 e 500°C. Entretanto, as áreas superficiais especificas das amostras calcinadas a 750° praticamente não são alteradas, durante a reação.

Nos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio com razões molares Ni/Al= 0,5 e Ni/Zn= 0,5 (Amostras AZ05-300, AZ05-500 e AZ-750), Tabela 31, observa-se que houve diminuição da área superficial específica à medida que se aumentou a temperatura de calcinação devido à sinterização. No caso daqueles com razões molares Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn =1,0 (Amostras AZ10-300, AZ10-500 e AZ10-750) e Ni/Al = 0,5 e Ni/Zn = 1,5 (Amostras AZ15-300, AZ15-500 e AZ-750), as áreas superficiais especificas praticamente não foram alteradas quando a temperatura foi aumentada de 300 a 500 °C, mas diminuíram significativamente quando os sólidos foram calcinados a 750 °C.

Após da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, esses materiais sofreram mudanças na área superficial específica. A exceção das Amostras AZ05-500 e AZ10-300, todos os sólidos perderam área durante a reação, sendo os sólidos com menor conteúdo de níquel os mais resistentes a processos de sinterização, como indica a Tabela 31.

Tabela 31. Áreas superficiais especificas (Sg) dos catalisadores novos e usados contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras AZ05-300, AZ05-500, AZ05-750, AZ10-300, AZ10-500, AZ10-750, AZ15-300, AZ15-500 e AZ15-750), perda de área (∆Sg) e variação per sólidos após da avaliação catalítica. Os números 300, 500 e 750 indicam a temperatura de calcinação.

Amostras	Amostras novas Sg (m²/g)	Amostras usadas Sg (m²/g)	∆Sg (m²/g)	$\frac{\Delta Sg}{Sg} (\%)$
AZ05-300	136	115	-21	15,5
AZ05-500	108	170	62	36,5
AZ05-750	48	45	-3	6,2
AZ10-300	124	140	16	11,4
AZ10-500	143	133	-10	7,0
AZ10-750	72	56	-16	22,2
AZ15-300	155	151	-4	2,6
AZ15-500	155	148	-7	4,5
AZ15-750	92	85	-7	7,6

4.7 ATIVIDADE DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE WGS

Os resultados de conversão de monóxido de carbono na reação de WGS sobre os catalisadores contendo dois metais (níquel e alumínio ou zinco), são mostrados na Tabela 32. Os catalisadores contendo níquel e alumínio apresentaram conversões elevadas de monóxido de carbono, mas foram detectados traços de metano no efluente do reator, o que indica que parte do monóxido de carbono reage com o hidrogênio da mistura produzindo este composto, através da síntese de Fischer-Tropsch, que é indesejável pelo consumo do hidrogênio, principal produto da reação de WGS. O catalisador calcinado a 500°C (A05-500) foi o que apresentou conversão mais elevada a monóxido de carbono. Por outro lado os catalisadores a base de zinco, apresentaram baixas conversões. Os catalisadores contendo níquel e zinco na razão Ni/Zn = 0,5 (Amostra Z05) não mostraram atividade na reação de WGS, enquanto aqueles com razão molar Ni/Zn=1,0 e 1,5 foram ativos, com exceção do catalisador Z10-750. Todas as amostras contendo níquel e zinco que foram ativas na reação de WGS mostraram seletividade do 100% a dióxido de carbono. O catalisador mais ativo foi a Amostra Z15-300, que apresentou 5,7 % de conversão.

A Figura 59 mostra os dados de conversão de monóxido de carbono, em função do tempo, sobre os sólidos contendo zinco ou alumínio. Nota-se que todos os catalisadores foram estáveis, ao longo da reação.

Os resultados de conversão de monóxido de carbono sobre os catalisadores contendo os três metais, na reação WGS, são mostrados na Tabela 36 e os dados de conversão em função do tempo são mostrados na Figura 60. A atividade destes catalisadores variou em função da razão molar Ni/Zn e da temperatura da reação. Nas amostras com razão molar Ni/Zn=0,5 o catalisador mais ativo foi aquele calcinado a 750°C, enquanto naquelas com razão molar Ni/Zn=1,0 a atividade mais alta foi apresentada pelo material calcinado a 300° C. No caso dos catalisadores com razão molar Ni/Zn=1,5 o material mais ativo foi aquele calcinado a 500°C. As curvas de conversão em função do tempo das amostras na reação de WGS mostram que esses sólidos apresentam estabilidade, observando-se pouca variação nos valores de conversão.

Tabela 32. Conversão do monóxido a dióxido de carbono e metano dos catalisadores dos catalisadores contendo níquel e alumínio (Amostras A05-300, A05-500 e A05-750) e níquel e zinco (Z05-300, Z05-500, Z05-750, Z10-300, Z10-500, Z10-750, Z15-300, Z15-500, Z15-750). Os números 300, 500 e 750 indicam a temperatura de calcinação.

Amostras	Conversão (%)	Seletividade (%)	Conversão a Metano (%)
A05-300	16	95	5
A05-500	20	95	5
A05-500	15	95	4
Z05-300	0	100	
Z05-500	0	100	
Z05-750	0	100	
Z10-300	3	100	
Z10-500	3	100	
Z10-750	0	0	
Z15-300	6	100	
Z15-500	2	100	
Z15-750	1	100	



Figura 59. Conversão do monóxido de carbono, em função do tempo dos catalisadores contendo níquel e alumínio (A05-300 -♦-, A05-500 -▲-, A05-750 -▼-) e níquel e zinco (Z05-300 -♦-, Z05-500 -×-, Z05-750 -▼-), (Z10-300 -★-, Z10-500 -▲-, Z10-750 -●-), (Z15-300 -■-, Z15-500 -0-, Z15-750 -∇-)

Tabela 33. Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono e metano, dos catalisadores dos catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras AZ05-300, AZ05-500, AZ05-750, AZ10-300, AZ10-500, AZ10-750, AZ15-300, AZ15-500, AZ15-750) e do catalisador comercial. Os números 300, 500 e 750 indicam a temperatura de calcinação.

Amostras	Conversão (%)	Seletividade (%)		
AZ05-300	0	0		
AZ05-500	3	100		
AZ05-750	6	100		
AZ10-300	22	100		
AZ10-500	8	100		
AZ10-750	8	100		
AZ15-300	16	100		
AZ15-500	20	100		
AZ15-750	7	100		
Catalisador Comercial	30	100		



Figura 60. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função do tempo dos catalisadores contendo níquel alumínio e zinco. (AZ05-300 -◇-, AZ05-500 -×-, AZ05-750 -□-), (AZ10-300 -★-, AZ10-500 -△-, AZ10-750 -○-), (AZ15-300 -■-, AZ15-500 -○-, AZ15-750 -▽-) e do catalisador comercial (-■-).

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste trabalho, foram obtidos catalisadores à base de níquel, zinco e alumínio, através da hidrólise simultânea dos nitratos metálicos correspondentes, com hidróxido de amônio, a 90 °C, seguido da calcinação a diferentes temperaturas (300, 500 e 750 °C). Foram também preparados catalisadores à base de níquel e alumínio ou níquel e zinco. Em todos os casos, observou-se que a calcinação a 300 °C foi insuficiente para remover as espécies nitrato que só foram removidas durante a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d`água.

Ao serem aquecidas, as amostras produziram diferentes fases em função da temperatura de calcinação e da composição química dos sólidos. No caso dos materiais contendo níquel e alumínio, observou-se a presença de óxido de níquel em todas as amostras, enquanto a boemita foi observada na amostra calcinada a 300 °C e a γ-alumina nos sólidos calcinados a temperaturas mais altas; Nestas amostras, também foi observado o aluminato de níquel, produto da reação no estado sólido da alumina com o óxido de níquel¹⁰³. Após a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, observou-se a presença do níguel metálico, produto da redução do óxido de níguel. A boemita presente inicialmente na amostra preparada a 300 °C não foi detectada após a avaliação catalítica, o que indica que as condições de redução dos catalisadores e da reação WGS foram suficientes para permitir a formação de γalumina a partir desse composto. Observou-se também o desaparecimento do aluminato de níquel. Nos sólidos contendo níquel e zinco, foram observados o óxido de zinco e o óxido de níquel em todas as amostras. Notou-se um aumento na cristalinidade das fases presentes à medida que a temperatura de calcinação aumentou. Após a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d`água, notou-se a presença do níquel metálico em todas as amostras; também foi observada a presença do óxido de níquel nos sólidos calcinados a 500 e 750°C, indicando que o aumenta da temperatura de calcinação dificulta a redução do níquel. Nas amostras com teores mais elevados de níguel (Ni/Zn= 1,0 e 1,5), entretanto, nota-se que apenas a calcinação a 750°C produz um material com resistência à completa redução do níquel, no qual o óxido de níquel co-existe com o níquel metálico. Notou-se que há um efeito significativo da temperatura de calcinação sobre a natureza das fases formadas enquanto que os teores dos metais, na faixa de composição estudada, não altera este comportamento. Nos sólidos contendo os três metais, encontraram-se várias fases, produto da desidratação dos hidróxidos desses elementos e da interação entre os óxidos que resultou na formação de aluminatos nos sólidos calcinados nas maiores temperaturas. Os óxidos de níguel e de zinco foram detectados em todas as amostras, mas a identificação destas espécies é dificultada, à

medida que a razão molar Ni/Zn aumentou. As fases aluminato de zinco e aluminato de níquel se observam nas amostras calcinadas a 500 e 750 °C, sendo que a formação do aluminato de níquel é favorecido na maior temperatura de calcinação. Após da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, a fase níquel metálico foi observada em quase todas as amostras, no entanto a detecção desta fase se dificulta nas amostras com maior conteúdo de zinco (AZ05-300 e AZ-500). Todas as fases presentes nas amostras novas se mantém após da avaliação dos sólidos na reação WGS, com a exceção de algumas amostras em que o óxido de níquel não foi observado.

As áreas superficiais especificas também foram afetadas pela temperatura de calcinação e pela composição química das amostras. Os materiais contendo níquel e alumínio apresentaram valores elevados que praticamente não foram alterados durante a reação WGS, como mostra a Figura 61.



Figura 61. Gráfico dos valores de Área Superficial Específica vs Temperatura de calcinação das amostras contendo níquel e alumínio: (Amostras Novas ----, Amostras Usadas -----)

Os sólidos contendo níquel e zinco apresentaram baixos valores de área superficial específica. A Figura 62a mostra a dependência do valor da área especifica dos sólidos antes da avaliação catalítica, em função da razão molar Ni/Zn e da temperatura de calcinação. Nesta gráfico (62a), se observa que o maior valor de área especifica se obtém nas condições menos drásticas de temperatura de calcinação e na maior razão molar Ni/Zn. Nota-se a diminuição no valores da área especifica, quando a temperatura de calcinação aumentou, o que sugere que esta contribui com o fenômeno de sinterização. O conteúdo de níquel também afeta o valor da área especifica, o gráfico indica que o aumento do conteúdo deste elemento diminui a superfície

exposta pelos catalisadores. Após da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, houve perda de área nos sólidos calcinados a 300 e 500 °C, enquanto que nos sólidos calcinados na maior temperatura não se observaram variações apreciáveis no valor da área específica, nota-se nestes sólidos que à medida que o conteúdo de zinco diminui a perda de área é menos acentuada (Figura 62b). Os sólidos que apresentaram maior perda de área superficial específica foram os preparados a 300 °C, no entanto após da reação esses sólidos continuaram com os maiores valores, especialmente aqueles com as razões molares Ni/Zn 0,5 e 1,0, como indica o pico da Figura 62b.



Figura 62. Gráfico dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação e da razão molar das amostras contendo níquel e zinco. Amostras Novas (a), amostras usadas (b). As cores da coluna e dos gráficos indicam o valor da área superficial específica.

Nos sólidos contendo os três metais observa-se que os valores mais baixos de área são apresentados pelos materiais calcinados a 750 °C e que o aumento do conteúdo de zinco causa também uma diminuição dos valores da área superficial específica (Figura 63). Após a reação de deslocamento do monóxido de carbono se observaram diferentes comportamentos que dependem das condições de preparação dos catalisadores (Figura 63b), nota-se nas amostras com razões molares Ni/Zn = 0,5 e Ni/ AI = 0,5, variação da área superficial específica principalmente no sólido calcinado a 500 °C, os outros sólidos calcinados a 300 e 750 °C

apresentaram pouca alteração no valor da área considerando o erro experimental da técnica usada. O aumento no valor da área do sólido calcinado a 500 °C deve-se provavelmente à formação de aluminato de zinco, o que conseqüentemente levou ao consumo do óxido de zinco, que possui menor área superficial específica que seu respectivo aluminato ^{86,88}. Quando a razão molar Ni/Al aumenta, notam-se menores variações no valor da área após da avaliação catalítica sendo o sólido AZ10-750 o único que mostrou uma variação considerável após de reação WGS. Observa-se que os sólidos com menor conteúdo de zinco são os que apresentam maior estabilidade durante a avaliação catalítica, não apresentando diferencias apreciáveis antes e após da reação WGS. Nota-se pela Figura 63b que após da reação catalítica os matérias com maior área são aqueles preparados entre 300 e 500 °C, o que indica que a 750 °C acontece o fenômeno da sinterização.



Figura 63. Gráfico dos valores de área superficial específica em função da temperatura de calcinação e da razão molar das amostras contendo níquel, zinco e alumínio. Amostras Novas (a), amostras usadas (b). As cores da coluna e dos gráficos indicam o valor da área superficial específica.

Diferentes fases do níquel foram observadas através dos termograma de TPR. Nota-se que as espécies presentes, dependem principalmente da temperatura de calcinação. Nos sólidos calcinados na menor temperatura se observou a presença de óxido de níquel em fraca interação com o suporte, no entanto se observou um maior consumo de hidrogênio a maiores temperaturas à medida que as temperaturas de preparação dos sólidos foram maiores,

observando-se a existência de aluminato de níquel o que foi comprovado pelas analises de DRX.

Todos os sólidos contendo níquel e alumínio foram ativos na reação WGS, enquanto que os sólidos contendo níquel e zinco mostraram uma dependência entre a atividade o teor de zinco e a temperatura de calcinação, observou-se que os sólidos com elevado teor de zinco foram inativos e que à medida que o conteúdo deste metal diminui a conversão aumentava, no mesmo sentido em a temperatura de calcinação diminui (Figura 64). Dentre os sólidos contendo dois metais, foram observados traços de metano nos materiais contendo níquel e alumínio enquanto que este produto não foi detectado no efluente do reator quando a reação foi conduzida sobre os catalisadores contendo níquel e zinco.



Figura 64. Gráfico dos valores da Conversão do monóxido de carbono em função da Temperatura de Calcinação e da Razão Molar das amostras contendo níquel e zinco. As cores da coluna e do gráfico indicam o valor da conversão do CO.

Nota-se, na Figura 65, que existem duas zonas em que se apresentam conversões mais elevadas nos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio, situadas entre 300 e 500 °C e entre as razões molares Ni/Zn 1,0 e 1,5. A Figura 65 mostra que as condições menos favoráveis para a síntese dos catalisadores são aquelas em que a razão molar Ni/Zn é menor, sugerindo que um

conteúdo alto de zinco leva à diminuição da atividade do níquel metálico na superfície do suporte. Nos sólidos contendo as razões molares Ni/Al 0,5 e Ni/Zn 1,0 nota-se que o catalisador calcinado a 300 °C foi o que apresentou a conversão do monóxido de carbono mais alta, enquanto que o sólido calcinado a 500 °C mostrou a menor conversão do monóxido de carbono mais baixa, nesta amostra se dificultou a identificação do níquel metálico, espécie detectada nos materiais preparados a 300 e 750°C, sólidos que resultaram ser mais ativos. O níquel metálico foi encontrado em todos os sólidos contendo a razão molar Ni/Zn 1,5, nestas amostras a maior conversão foi apresentada pelo sólido calcinado a 500 °C enquanto que os outros sólidos foram menos ativos.



Figura 65. Gráfico dos valores da Conversão do monóxido de carbono em função da Temperatura de Calcinação e da Razão Molar das amostras contendo níquel, zinco e alumínio. As cores da coluna e do gráfico indicam o valor da conversão do CO.

Para distinguir a influencia das variáveis; temperatura de calcinação e razão molar Ni/Zn, nos sólidos contendo níquel, zinco e níquel, alumínio e zinco, se calcularam os coeficientes de correlação (Figuras 37 e 38) entre as variáveis independentes (temperatura de calcinação e razão molar) e as variáveis dependentes (Área superficial específica dos sólido usados e conversão do monóxido de carbono). Pelos valores dos coeficientes de correlação mostrados

na Tabela 37 se observa que a área superficial específica é influenciada principalmente pela temperatura de calcinação enguanto que a conversão é mais influenciada pela razão molar Ni/Zn, fato que é confirmado o pelos dados de conversão destes sólidos, em se observo que os sólidos mais ativos são aqueles com menor conteúdo de zinco, enquanto que as altas temperaturas de calcinação levam à formação de sólidos com menores valores de área especifica. A analise realizada através de uma regressão linear dos dados de área especifica dos sólidos contendo níquel e zinco antes do teste catalítico, deu o valor o valor do coeficiente de determinação $R^2 = 0.86$, que indica que o 86 % da variação dos dados de área especifica são explicados pela regressão linear. Através da analise de variância dos dados de área especifica se obteve que a media quadrática da regressão (MQ_R) é 111,6 e a media quadrática dos resíduos (MQ_r) é 6,05, a razão entre estes dois valores deve dar um valor maior que o valor da distribuição F, que é usada para confirmar se os erros da regressão seguem uma distribuição normal ¹⁰⁵. Através da comparação da razão (MQ_R)/(MQ_r) = 18,447, com valores de F já tabelados dentro de um intervalo de confiança determinado, o valor tabelado de F é de 5,14 no intervalo de confiança de 95%, o que indica que o modelo de regressão aplicado pode ser usado para explicar a influencia das variáveis independentes na área especifica. O valor do coeficiente de determinação R² para a regressão linear dos valores de conversão é 0,71, o que indica que o 71% da variação dos dados da conversão são explicados pela regressão linear, o valor da razão $(MQ_R)/(MQ_r)$ no caso da conversão é 7,32 valor um pouco maior que o tabelado para F que é 5,14 no intervalo de confiança de 95 %, no entanto como pode ser observado os resultados desta regressão não são muito satisfatórios, devido ao valor relativamente baixo de R^2 e pela proximidade entre (MQ_R)/(MQ_r) e o valor de F. As equações (39) e (40), correspondem às respectivas regressões lineares aplicadas aos valores de área especifica e conversão.

Área Superficial Específica = 29,6 + 6,8RM – 0,022T (linear) (39)

Conversão = 1,72 + 3RM - 0,006T (linear) (40)

em que:

RM = Razão Molar Ni/Zn.

T = Temperatura de Calcinação.

A analise por regressão linear da área especifica dos sólidos contendo níquel, alumínio e zinco originou o valor do coeficiente de determinação $R^2 = 0,74$ o que mostra que o 74% dos valores obtidos estão dentro da regressão linear realizada. O valor de $(MQ_R)/(MQ_r)$ encontrado foi de 8,71, superior ao valor tabelado de F que é 5,14 dentro de um intervalo de confiança do 95%. Os dados de conversão destes catalisadores foram tratados através de uma regressão linear mas os resultados indicaram um valor de R^2 é muito baixo (0,52) e o valor de $(MQ_R)/(MQ_r)$ é menor que os de F, o que indica que os resíduos não seguem uma distribuição normal dentro da regressão linear, foram aplicadas outro tipo de regressões (quadrática, cúbica, logarítmicas e exponenciais) mais os resultados não foram satisfatórios quando foi realizada a analise de variância, A equação (41) é resultante da regressão linear dos dados de área superficial especifica dos sólidos contendo níquel, alumínio e zinco.

Área Superficial Específica = 186,12 + 18RM – 0,17T (linear) (41)

O grafico da Figura 65 foi obtido através da técnica estatística dos pesos meios ponderados (weighted least squares) o qual é aplicado quando a variância dos residuais não é constante sobre um intervalo dos valores das variáveis independentes, sendo necessária multiplicar o recíproco dos valores da variância pelos valores dos residuais da correspondente observação, resultando assim valores que permitem obter um grafico que é proporcional aos dados observados.

Variável	Temperatura de Calcinação	Razão Molar Ni/Zn		
Área Específica	-0,77	0,52		
Conversão do CO	-0,56	0,63		

Tabela 37.	Coeficientes	de correla	ação entre	a cor	iversão	do mono	óxido	de	carbono	e as	condições	3 de
preparação	(Razão Mola	r Ni/Zn e T	emperatur	a) dos	sólidos	contend	o nígu	iel, :	zinco e a	lumín	nio.	

Variável	Temperatura de Calcinação	Razão Molar Ni/Zn
Área Específica	-0,75	0,17
Conversão do CO	-0,32	0,67

Tabela 38. Coeficientes de correlação entre a conversão do monóxido de carbono e as condições de preparação (Razão Molar Ni/Zn e Temperatura) dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio.

Os resultados das regressões múltiplas aplicadas aos dados de conversão dos sólidos contendo níquel, alumínio e zinco não foram satisfatórias, no entanto pode se observar que as maiores conversões de monóxido de carbono a dióxido de carbono foram conduzidas sobre os sólidos com menos conteúdo de zinco e calcinados a baixas temperaturas, fato que foi também observado nos sólidos contendo os elementos níquel e zinco, o que sugere que altas concentrações de zinco levam a diminuição da conversão do monóxido a dióxido de carbono, no entanto a presença do zinco contribui a evitar a formação e compostos indesejáveis durante a avaliação catalítica, como é o caso do metano que foi detectado nos sólidos sem a presença do zinco. A não correlação direta entre as variáveis temperatura de calcinação e razão molar Ni/Zn nos sólidos contendo os três metais com a conversão, pode dever-se a que a presença dos três elementos levam á formação de espécies que podem ser favorecidas pelos diferentes conteúdos dos elementos metálicos e pela temperatura de calcinação, condições que podem favorecer a existência de espécies que beneficiam o interferem na atividade catalítica dos sólidos.

6. CONCLUSÕES

- 6.1 A mistura dos óxidos de níquel, zinco e ou alumínio, pode ser obtida a partir da calcinação dos respectivos hidróxidos, preparados através da precipitação dos nitratos metálicos destes elementos com hidróxido de amônio a 90 °C. Os sólidos assim preparados apresentaram quantidades de níquel, zinco e alumínio, próximos dos nominais, na forma de óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), óxido de alumínio (Al₂O₃) e aluminatos de zinco (ZnAl₂O₄) e níquel (Ni Al₂O₄).
- 6.2 A composição dos óxidos metálicos a base de níquel, zinco e alumínio e o emprego de diferentes temperaturas de calcinação levam à formação de sólidos com diferentes áreas superficiais especificas. Os materiais contendo níquel e zinco apresentaram as áreas superficiais especificas mais baixas, enquanto que aqueles contendo alumínio apresentaram áreas superficiais altas, produto da presença do óxido desse metal, que geralmente apresenta altos valores de área. Antes da avaliação catalítica os sólidos que apresentaram maior valor de área foram aqueles sem zinco o com pouca quantidade deste metal e calcinados a 300 e 500 °C. Observou-se também que estes sólidos não apresentam variações apreciáveis no valor da área após da avaliação catalítica, a exceção do sólido AZ05-500 em que se notou um incremento no valor da área superficial específica, sendo também este sólido o que mostrou maior valor deste parâmetro após da reação WGS.
- 6.3 A temperatura de calcinação leva a formação de diferentes espécies do óxido de níquel, notando-se que à medida em que as condições de calcinação foram mais severas a interação entre o óxido de níquel e o suporte aumentou, sendo observada a presença de partículas de óxido de níquel, que interagem fracamente com suporte quando os sólidos foram calcinados a baixas temperaturas. À medida que a temperatura de preparação foi maior o grau de interação entre o óxido de níquel, óxido de níquel e o suporte aumentou, observando-se a formação de aluminato de níquel, óxido misto que só é reduzido a altas temperaturas.
- 6.4 A presença do óxido zinco levou a uma maior seletividade dos sólidos pela reação do deslocamento do monóxido de carbono com vapor d`água, não sendo identificada a presença de traços de metano durante a reação estudada. Observou-se também que o conteúdo de zinco nos catalisadores contendo os três elementos metálicos tem maior

influencia que a temperatura de calcinação na afinidade catalítica dos sólidos pela reação de deslocamento do monóxido de carbono.

6.5 Nos sólidos contendo os três metais, as maiores conversões do monóxido de carbono se obtêm com os catalisadores contendo razões molares Ni/Zn entre 1,0 e 1,5 e preparados nas temperaturas de calcinação entre 300 e 500 °C, sendo estas condições de preparação as mais promissoras para futuros estudos em que o objetivo é maximizar a eficiência dos catalisadores. O sólido com maior atividade para a reação WGS foi o calcinado a 300 °C, com as razões molares Ni/Zn =1,0 e Ni/Al = 0,5 (Amostra AZ10-300), sólido que apresentou alto valor da área superficial específica após da reação WGS (140 m²/g) e conversão do 22 %.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1. FARRAUTO, R.J.; BARTOLOMEW, C.H, Fundamental of Industrial Catalytic Process.1 ed.London. Blackie academic & professional. 1997.
- 2. J. H. LUNSFORD, Catal Today 63 (2000)165
- 3. RHODES, C.; HUTCHINGS, G.J. Catalysis Today, 23, (1995), 43
- 4. L. MOND, C. LANGER, BRITIS PATENT 12 (1988), 608
- BASF, BADISCHE ANILIN AND SODA FABRIK. APTENT S: EP 21151/1911; GP 254571/1911; 259870/1911; 265295/1912.
- 6. G.G SHCHIBRYA, N.M.MOROZOV, M.I TEMKIN, Kinet. Katal 6(1965) 1057.
- 7. N.N. BULGAKOV, Z. R. ISMAGILOV, V. V. POPOVSKII, Kinet Katal 11(3)(1970) 638.
- 8. A. Q. M. BOON, F. VAN LOOIJ, J. W. GEUS, J. Mol. Catal 75(1992) 277.
- 9. F. M. GOTTSCHALK, R. G. COPPERTHWAITE, Appl. Catal 38(1988) 103.
- C.H. CHENG, D.E. HENDRIKSEN AND R. EISENBERG. J. Am. Chem. Soc. 99 (8) (1977) 2791
- 11. P.H. EMMETT. In: E. DRAUGLIS AND R.I. JAFFEE, Editors, The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, Plenum (1974) 3
- G.C. BOND, Heterogeneous Catalysis. In: 2ed Edition Oxford. Ed. Clarendon Press. 1986
- 13. D. S. NEWSOME, Catal. Rev. Sci. Eng 21(1980) 275
- 14. Y. LI, Q. FU, M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, Appl. Catal. B : environ 22(2000) 179
- J. F. LE PAGE, Applied heterogeneous Catálisis, Design. Manufacture Use of Solid Catalysts. 1.ed. Paris. Editions Technip. 1987.
- G.A. SOMORJAI, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. 1. ed. London, Wiley. 1994.
- 17. F.A. COTTON, G. WILKINSON. Quimica Inorganica Avanzada. 1 ed. Mexico. Limusa 1996
- 18. A. VOGEL, Quimica Analitica Cualitativa. 5 ed. São Paulo. 1981.
- 19. P. PANAGIOPOTOPOULOU, D. I. KONDARIDES, J. Catal 225 (2002) 327.
- 20. J. A. DUMESIC, A.A. TREVIÑO, J. Catal 116 (1) (1989) 119
- L. M. APARICIO, J. A. DUMESIC. Ammonia Synthesis Kinetics: Surface Chemistry, Rate Expressions and Kinetic Analysis, in Topic Catalysis. Ed. G. A. Somorjai and Sr Thomas. 233

- G. GRAMATICA, N. PERNICONE, Kinetics of Ammonia Synthesis and Influence on Converter Design, in catalytic Ammonia Synthesis, Fundamentals and Practice. New York. Ed. Jennings Plenum. 1991
- 23. J. R. JENNINGS, S. A. WAR, In Catalyst Hanbook. London. Ed. M.V. Twigg. 1989
- 24. A. OSAKI, .H. S. TAYLOR, M. BOUDART. Proc. R. Soc. London, Ser. A. 258:47. 1960
- 25. A. NIELSEN, J. Kjaer, B. Hunsen, J. Catal 3 (1964) 68
- 26. A. NIELSEN. An Investigation of Promoted Iron catalysts for the Synthesis of Ammonia.3 ed. Copenhagen. Gjellerup. 1968
- 27. A. F. GHENCIU, Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 389
- 28. S. C. TSANG, J. B. CLARIDGE, M. L. GREEN. Catal. Today 23 (1998) 3
- J. R. ROSTRUP-NIELSEN, Steam Reforming of Hidrocarbons an Investigations of Catalysts Tubular Steam Reforming of Hidrocarbons. Copenhagen. Teknisk Forlay Als, Danish Technical Press. 1975
- 30. J. R. ROSTRUP-NIELSEN, Catal. Today 18 (1993) 305
- 31. S.S BHARADWAJ, L. D. SCHMIDT. Fuel Process Technol 4 (1995) 109
- J. R. ROSTRUP-NIELSEN, P. B. TOTTRUP, In Symposium on Science of Catalysis and its Applications in Industry, FPDIL. Sindri. 380. 1979
- J. R. ROSTRUP-NIELSEN, Steam Reforming, in Catalysis, Science and Technology. New York. Eds. J.R. Anderson and M. Boudart. Springer-Verlag. 1984
- 34. W. CHU, W. YAN, L. LIN, Appl. Catal: A Gen.
- 35. A. T. ASHCROFT, A. K. CHEETHAM, J. S. FOORD. Nature 34 (1990) 319
- A. ANUMAKONDA, I. YAMANIS, J. FERRAL, Catalytic Oxidation of Hidrocarbons fuels to Hydrogen and carbon Monoxide. US6. 221, 280. April 24. 2001
- 37. W. S. DONG, K.W. JUN, H. S. ROT, Z. W. LIU, S. E. PARK. Catal. Lett 78 (2002) 215
- 38. P. PANTU, K. KIM, G. R. GAVALAS, Appl. Catal: A Gen. 193(2000) 203
- 39. A. TROVARELLI, catal ver. Sci. Eng 38 (1996) 439
- 40. H. E. CURRY- HYDE, M. S. WAINWRIGTH, D.J YOUNG, Appl. Catal 77 (1991) 75
- 41. R. G. HERNAN, Classical and non-classical Routes for Alcohol Síntesis, in New Trends in CO activation. New York. Ed. L. Guczi. Elsevier. 1991
- 42. A. Y. RYNDIN, R. F. HICKS, A. T. BELL, I. Y. YERMAKOV, J. Catal 70 (1981) 287
- 43. Y. KIKUZONO, S. KAGANI, S. NAITO, T. ONISHI, K. TAMARU, Faraday Discuss. Chem. Soc 72 (1982) 135
- 44. K. P. KELLY, T. TATSUMI, T. UEMATSU, D. J. DRISCOLL, J. H. LUNSFORD, J Catal 101 (1986) 396

- 45. M. E. DRY, Catal. Today 71 (2002) 227
- 46. M.E. DRY Appl. Catal. A: Gen. 138 (1996) 319
- 47. N.V. KUL'KOVA AND M.I. TEMKIN, Zh Fiz Chim 23 (1949) 695
- 48. H.M. HULBURT AND C.D.S. VASAN, AIChE. J 7 (1961) 143
- 49. M. E. DRY, The Fischer-Trpsch Synthesis, New York. Academic Press. 1984
- 50. R. OUKACI, A.H. SINGLETON AND J.G. GOODWIN, Appl. Catal. A: Gen. 186 (1999) 129
- 51. W.F. PODOLSKI AND Y.G. KIM, Ind, Engn, Chem, Proc. Des. Dev 13 (1974) 415
- P. FOTT, J. VOSOLSOBE AND V. GLASER, Coll. Czech. Chem. Commun 44 (1979)
 652
- 53. G.C. CHINCHEN, R.H. LOGAN AND M.S. SPENCER. Appl Catal 12 (1984) 97
- J. L. AYASTUY, M. A. GUTIERREZ, J. A. GONZALEZ, A. ARANZABAL.J. R. GONZALEZ. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 41-50
- E.F. ARMSTRONG AND T.P. HILDITCH. In: (3rd Edition ed.),Proc. Roy. Soc. A97 (1920)
- C. DIAGNE, P.J. VOS, A. KEINNEMAN, M.J. PEREZ AND F.M. PORTELLA. React. Kinet. Catal. Lett. 42 1 (1990) 25
- 57. F. GARBASSI, G. PETRINi. J. Catal. 90 (1984) 106
- 58. T. SALMI, R. HAKKARAINEN. Appl. Catal. 49 (1989) 285
- 59. Y. NOTO, K. FUKADA, T. ONISHI AND K. TAMARU, Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 2300
- 60. G.J. MILLAR, C.H. ROCHESTER AND K.C. WAUGH. J. Catal. 142 (1993) 263
- 61. T. SALMI, S. BOSTROM AND L.-E. LINDFORS. J. Catal. 112 (1988) 345
- 62. M. LEVENT, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 551
- C. N. SATTERFIEL, Heterogeneous Catalysis in Practice. New York. Ed. Mc Graw-Hill. Book Company
- 64. T. SHIDO AND Y. IWASAWA. J. Catal. 129 (1991) 343.
- 65. T. SHIDO AND Y. IWASAWA. J. Catal. 129 (1991) 343
- 66. T. SHIDO AND Y. IWASAWA. J. Catal. 140 (1993) 575
- 67. G. GHIOTTI AND F. BOCUZZI. Cat. Rev. Sci. Eng. 29 (1987) 151
- 68. A. UENO, T. ONOSHI, K. TAMARU. Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 756
- R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO. J. Catal. 56 (1979) 407
- 70. G.C. BOND, Heterogeneous Catalysis. Oxford. 2 ed, Clarendon Press (1986) 94

- 71. M.C. KUNG AND H.H. KUNG. Surf. Sci. 104 (1981) 253
- 72. R.L. KEISKI, T. SALMI. Appl. Catal. 87 (1992) 185
- 73. V. GLAVACHEK, M. MOREK AND M. KORZHINKOVA, Kinet Katal 9 (1968) 1107
- 74. G.G. SHCHIBRYA, N.M. MOROZOV, M.I. TEMKIN, Kinet Katal 6 (1965) 1057
- 75. T. UKATA, T. OKANISHI, T. TAGUEGUCHI, R. KIKUCHI, K. EGUCHI, Appl. Catal: A Gen 245 (2003) 343
- 76. X. QI, M FLYTZANI-STEPHANOPOULOS Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004), 3055-3062
- 77. G. CARNEIRO, M. C RANGEL, Catal Today 62 (2000) 201–207.
- I. LIMA , J. M. MILLET, M. AOUINE, M. C RANGEL. Appl Catal A: General 283 (2005) 91–98
- 79. J. L RANGEL, G. S MARCHETTI, M. C RANGEL. Catal Today 77 (2002) 205–213.
- T. TABAKOVA, F. BOCCUZZI, M. MANZOLI, J. W. SOBCZAK, Appl. Catal: B Enviromen 49 (2004) 73
- 81. A. VENUGOPAL, J. ALUHA, M. S. SCURRELL, Catal Lett 90 (2003) 1
- 82. Q. FU, H. SALTBURG, M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, Science 30 (15)(2003) 935
- G. JACOBS, L. WILLIAMS, U. GRAHAM, D. SPARKS, B. H. DAVIS, J. Phys. Chem. B. 107 (2003). 10398-10404.
- 84. P. PANAGIOPOTOPOULOU, D. I. KONDARIDES, J. Catal 225 (2002) 327.
- 85. L. WANG, K. MURATA, AND M. INABA, Ind. Eng. Chem. Res. , 43 (2004), 3228-3232.
- S.A. EL-HAKAM. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 157(1999) 157-166
- M. DIGNE, P.SAUTET, P. RAYBAUD, H.TOULHOAT, E. ARTACHO, J. Phys Chem. B. 106 (2002) 5155-5162
- 88. T. EI-NABARAWY, A.A. ATTIA, M.N. ALAYA, Mater. Lett. 24 (1995) 319-325
- 89. R. ACHARYA, T.SUBBIAH, S. ANAND, R.P DAS, Mater. Lett. 57 (2003) 3089-3095
- 90. T. SUBBAIAH, R. MAHAPATRA, S. MALLICK, K.G. MISTRA, P.SINGH, R.P. DAS, Hydrometallurgy 68 (2003) 151-157
- 91. J. CHEM, D. H. BRADHURST, S. DOU, H.K. LIU, J. Electrochem. Soc 146 (1999) 3606
- J. SANCHEZ-VALENTE, X. BOKHIMI, J.A. TOLEDO, Appl. Catal: A Gen 264 (2004) 175-181
- Z. ZHANG, R.W. HICKS, T.R. PAULY, T. J. PINNAVAIA, J.Am.Chem.Soc 124 (2002) 1592
- P.H. BOLT, F.H.P.M. HARAKEN, J.W. GEUS, J. of Solid State Chemistry, 135 (1998) 59-69

- 95. R. MARTINEZ, E. ROMERO, C. GUIMON, R. BILBAO, Appl. Catal: A Gen 274 (2004) 139-149
- 96. S. XU, R. ZHAO, X. WANG, Fuel Processing Technology 86 (2004) 123-133
- 97. J. LIF , M. SKOGLUNDH , L. LÖWENDAHL, Applied Catalysis A: General 274 (2004) 61–69
- L. XIANG, Y.L. GONG, J.C. LI, Z.W. WANG, 90 Applied Surface Science 239 (2004) 94–100
- 99. M. JITIANU, M.BALASOIU, R. MARCHIDAN, M. ZAHARESCU, D. CRISAN, M. CRAIU, International Journal of Inorganic Materials, 2 (2000) 267-300
- 100.D. A .SKOOG, F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN, Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. Madrid. Mc Graw Hill. 2001.
- 101.W. LU, G. LU, X. LIU, G. GUO, J. WANG, Y. GUO, Materials Chemistry and Physics, 82 (2003) 120-127
- 102.B. SCHEFFER, P. MOLHOEK, J.A. MOULLIN, Appl. Catal, 46 (1989) 11-30
- 103.B. W. HOFFER, A. DICK VAN LANGEVELD, J.P. JANSSENS, R.L.C. BONNÉ, C. MARTINLOK, J. A. MOULIJN, J. Catal 192 (2000) 432-440.
- 104.O. DEWAELE, G. F. FROMENT J. Catal 184 (1999) 499-513.
- 105.B. de BARROS, I. SPACINO, R. EDWARD, Como Fazer Experimentos Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Industria. Campinas. Ed. Unicamp. 2001.