Jorge David Alguiar Bellido

**ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ZrO_2
MODIFICADOS APLICADOS EM REAÇÕES DE REFORMA**

**Tese apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo,
para a obtenção do título de
Doutor em Ciências – Físico-
Química**

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete M. Assaf

**São Carlos
2008**

**Á minha esposa Lisbeth, ao meu filho Caio,
à minha mãe Flora e ao meu Pai Máximo**

AGRADECIMENTOS

À Deus, que eu acredito do meu jeito, agradeço pela vida.

À Profa. Dra. Elisabete M. Assaf pela orientação e pela paciência nestes 4 anos de doutorado.
Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko e ao Doutorando Ezequiel pelo apoio na realização e discussão dos resultados de condutividade elétrica.

Ao Prof. Dr. Martin Schmall pela orientação e por abrir as portas de seu laboratório, na UFRJ-NUCAT, para a realização das análises de RSTP, OTP, DTP-CO₂, além do apoio na discussão dos resultados.

Aos colegas do NUCAT, o técnico científico Marcos e às pesquisadoras Isabela e Débora pelo auxílio na execução e interpretação das análises descritas, além é claro, da amizade.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf e aos técnicos científicos, Espanhol e Rômulo, da UFSCar, pela execução das análises de RTP, DRX e B.E.T.

Ao técnico científico Mário Schutz, do laboratório de Inorgânica - IQSC pela realização da análise de RPE.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Filho pelo auxílio na discussão dos resultados de EPR e UV-Vis.

Aos técnicos científicos do CAQI-IQSC, Mauro, Silvana e Paulo pelo auxílio nas análises de UV-Vis, Análise de Carbono e análise dos efluentes líquidos da RVE.

À técnica científica Dra. Cecília Tavares pelo auxílio nestes 4 anos de doutorado, inclusive nos momentos de maior necessidade e também pela amizade.

Ao meu amigo Eurico pela amizade, apoio tanto nas horas de trabalho e nas de descontração.

À minha amiga Alessandra pela amizade, discussões científicas e momentos de sensatez.

Aos meus amigos de laboratório, Amanda, Camila, Filipe, Lidiane, Luciene, Orlando, Sílvia e Thaísa pela amizade e auxílio no meu período de doutorado.

Aos meus amigos, Adriano, Eduardo, Evandro, Fabiano, Haruo, Lafon, Thiago, Alessandra (bururu), Josy, Ana Paula e Tatiana pela amizade.

RESUMO

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material com características físicas e químicas que pode ser aplicado em vários campos, tanto de interesse industrial como acadêmico. Dentro da catálise, sistemas baseados em ZrO_2 estão ganhando um crescente interesse, seja como suportes ou como catalisadores, tendo em vista que é possível alterar suas propriedades pela adição de diversos cátions.

Este trabalho teve por objetivo o estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados com os cátions, Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} e Y^{3+} em diferentes proporções, e a aplicação dos mesmos nas reações de reforma seca de metano, reforma a vapor de metano, oxidação parcial de metano e reforma a vapor de etanol.

Os suportes foram sintetizados pelo método de polimerização para a diluição dos cátions dentro da rede cristalina do ZrO_2 . A adição do níquel foi feita via impregnação úmida em uma proporção de 5% em massa para todos os suportes.

Os suportes e catalisadores foram caracterizados por área superficial específica, pelo método B.E.T., difração de raios-X, redução a temperatura programada, espectroscopia UV-Vis, ressonância paramagnética eletrônica e condutividade elétrica.

A partir das caracterizações verificou-se que os suportes formaram soluções sólidas entre o ZrO_2 e os cátions adicionados, em todas as proporções utilizadas. Também se observa que houve a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 , acompanhado de um aumento na área superficial, quando comparado ao ZrO_2 puro, que apresentou uma mistura de fases tetragonal e monoclínica e uma baixa área superficial. As medidas de EPR mostraram a presença de radicais oxigênio cuja proporção aumentou em função do teor de aditivo utilizado no ZrO_2 , este efeito foi atribuído à presença de vacâncias de oxigênio. Nas medidas de RTP, observou-se uma variação no perfil de redução em função destas vacâncias, onde se identificou um efeito promotor na redução do NiO para menores temperaturas com o aumento do teor dos aditivos no ZrO_2 . Este efeito pode ser atribuído a interações entre as vacâncias de oxigênio nos suportes e espécies de níquel em contato com elas. Medidas de UV-Vis confirmaram a presença destas interações, que são dependentes tanto do cátion adicionado ao ZrO_2 , quanto do teor utilizado. As medidas de condutividade elétrica confirmaram a presença de vacâncias de oxigênio nos suportes.

Nos ensaios de reforma seca de metano observou-se uma relação entre o comportamento catalítico e a condutividade elétrica dos suportes, sugerindo, assim, a participação das vacâncias de oxigênio na ativação das moléculas oxigenadas. Nos ensaios de reforma a vapor de metano e oxidação parcial de metano esta relação direta não foi observada, o que sugere diferentes mecanismos de ativação das moléculas oxigenadas por parte das vacâncias de oxigênio, além da influência de outros fatores. Nos ensaios de reforma a vapor de etanol, observou-se semelhança entre o comportamento catalítico desta reação e das reações de reforma seca, indicando similaridade na influência das modificações catalíticas no comportamento destas reações.

ABSTRACT

Zirconium dioxide is a material with physics and chemical characteristics that can be applied in many fields, as academic as industrial. In the catalysis, the interest in systems based on zirconia (ZrO_2) are growing- up quickly, as a catalyst as a support, considering that ZrO_2 properties can be changed by the addition of different cations.

The objective of this work was the study of nickel catalyst supported on ZrO_2 , modified with the cations: Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} and Y^{3+} in different proportions and their performance on catalytic tests of dry reforming of methane, steam reforming of methane, partial oxidation of methane and steam reforming of ethanol.

The supports were prepared by the polymerization method for the dilution of the cations in the zirconia lattice. The nickel addition was made wet impregnation in a proportion of 5wt% for all the catalysts.

Supports and catalysts were characterized by specific surface area (B.E.T method), X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, UV-Vis spectroscopy, electronic paramagnetic resonance and electrical conductivity.

In the characterizations was observed the formation of solid solutions between the ZrO_2 and the cations added in all proportions used. Also, it was observed the stabilization of tetragonal phase of ZrO_2 , accompanied by an increase in the surface area when compared to the pure ZrO_2 , which is a mixture of tetragonal and monoclinic phases with low surface area. The EPR measurements showed the presence of oxygen radicals whose proportion increased in function of the additive content in ZrO_2 , this effect was attributed to the presence of oxygen vacancies. In the TPR measurements, a variation on reduction patterns was observed in function of the oxygen vacancy presence, where is possible to identify a promoter effect on NiO reduction to lower temperature with the additive load increase in ZrO_2 . This effect can be attributed to interactions between the oxygen vacancies of support and nickel species close to them. UV-Vis measurements confirmed these interactions presence that are dependent both of the cation added as well the load used. The electrical conductivity measurements confirm the presence of oxygen vacancies in the supports.

In the dry reforming of methane was observed a relation between the catalytic behavior and the electrical conductivity of the supports. This observation suggests the oxygen vacancies participation on oxygenates molecules activation. In the steam reforming of methane and the partial oxidation of methane this relation was not found, suggesting different ways for oxygenates molecules activation by the oxygen vacancies, besides other factors. In the steam reforming of ethanol, it was observed relation between the catalytic behavior of this reaction and the dry reforming of methane, indicating similarity on the influence of the catalyst modifications on the catalytic behavior of these reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas comprovadas de petróleo e gás (LUNSFORD, 2000).....	17
Figura 2. Gás natural como matéria-prima para síntese de compostos orgânicos (MOISEEV, 2001).....	18
Figura 3. Mecanismo da formação de CO e CO ₂ sobre ZrO ₂ modificada com Y ₂ O ₃ (STEGHUIS ET AL., 1998).....	26
Figura 4. Estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do (Ce,Zr)-O _x . ●=ânions; ○=cátions; a_f = unidade de dimensão de uma célula cúbica; a e c são parâmetros da célula tetragonal. (TROVARELLI ET AL., 2001).....	29
Figura 5. Vacância causada pela substituição do ion Zr ⁴⁺ por um ion Ca ²⁺ na rede cristalina do ZrO ₂ (SHRIVER ET AL., 2006).....	32
Figura 6. Estrutura fluorita (○, anion; ●, cátion; sitio intersticial, X).	35
Figura 7. Transporte aniônico por movimentação da vacância aniônica nas direções [100] e [110], respectivamente. (□, vacância; ●, íon migrante; X, direção do transporte).....	35
Figura 8. Par cátion aditivo-vacância em um óxido tipo fluorita.....	36
Figura 9. Difrátogramas de Raios-X dos suportes YZ (Y ₂ O ₃ -ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.....	54
Figura 10. Difrátogramas de Raios-X dos suportes LZ (La ₂ O ₃ -ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.....	56
Figura 11. Relaxação no cristal de átomos vizinhos a uma vacância isolada. Zr (circulo negro), O (circulo cinza), vacância (circulo branco) (FABRIS, PAXTON E FINNIS, 2002).....	57
Figura 12. Difrátogramas de Raios-X dos suportes CZ (CaO-ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.....	60
Figura 13. Difrátogramas de Raios-X dos suportes MZ (MgO-ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.	62
Figura 14. Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiYZ. (O) NiO.	64
Figura 15. Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiLZ. (O) NiO.	65
Figura 16. Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiCZ. (O) NiO.	65

Figura 17. Difratoogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiMZ. (O) NiO.....	66
Figura 18. Perfis de RTP dos suportes YZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e Y ₂ O ₃ (Y).....	67
Figura 19. Perfis de RTP dos suportes LZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e La ₂ O ₃ (L).....	71
Figura 20. Perfis de RTP dos suportes CZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e CaO (C).....	74
Figura 21. Perfis de RTP dos suportes MZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e MgO (M).....	78
Figura 22. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiYZ. Condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5%H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.	79
Figura 23. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiLZ. condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5%H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.	84
Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiCZ. condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5%H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.....	88
Figura 25. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiMZ. Condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5%H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.	90
Figura 26. Espectro de RPE dos suportes YZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.....	95
Figura 27. Esquema simplificado de níveis de energia para O ₂ molecular (a) e para o radical O ₂ ⁻ em ausência (b) e presença (c) de campo cristalino. (Dyrek et al., 1998).....	96
Figura 28. Espectro de RPE dos suportes LZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.	97
Figura 29. Espectro de RPE dos suportes CZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.....	98
Figura 30. Espectro de RPE dos suportes MZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.....	99
Figura 31. Espectro de UV-Vis dos suportes YZ.....	102
Figura 32. Espectro de UV-Vis dos suportes LZ.....	102
Figura 33. Espectro de UV-Vis dos suportes CZ.....	103
Figura 34. Espectro de UV-Vis dos suportes MZ.	103

Figura 35. Espectro UV-Vis entre o ZrO_2 monoclinico e com mistura de fases monoclinico e tetragonal.....	105
Figura 36. Espectro de UV-Vis do NiO puro experimental e o da literatura (DUFFY, 1990).....	107
Figura 37. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiYZ.....	109
Figura 38. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiLZ.....	110
Figura 39. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiCZ.....	111
Figura 40. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiMZ.....	113
Figura 41. (a) Polarização do oxigênio do NiO por causa da vacância de oxigênio nos catalisadores suportados em; YZ, LZ e CZ. (b) Polarização do oxigênio do NiO por causa da vacância de oxigênio nos catalisadores suportados em MZ.....	114
Figura 42. Diagramas de impedância dos suportes na forma de pós prensados ($800^\circ\text{C}/1\text{h}$): (a) CZ, (b) LZ, (c) MZ e (d) YZ medidos a 730°C	115
Figura 43. Diagrama de impedância do suporte prensado 14CZ ($800^\circ\text{C}/1\text{h}$) medido a 638°C e ilustração do ajuste. Os números indicam o logaritmo da frequência do sinal.....	116
Figura 44. Circuito equivalente usado para representar a resposta da impedância dos suportes prensados (sub-índices G, GB e E representam a contribuição da partícula, contornos entre as partículas e o eletrodo, respectivamente).....	116
Figura 45. Gráficos de Arrhenius da série de suportes, CZ, LZ, MZ e YZ. As condutividades foram determinadas desde o arco em maior frequência (arco do grão) nos diagramas de impedância.....	118
Figura 46. Condutividade comparativa em função do teor porcentual adicionado ao ZrO_2 nos suportes.....	119
Figura 47. Sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com associação de defeitos. Esquema baseado segundo Chiou, Daí e Duh (1990).....	123
Figura 48. Representação da variação da energia do par Vacância de oxigênio-cátion aditivo em função ao raio iônico do aditivo (Kilner, 1983).....	124
Figura 49. Perfis comparativos dos valores de condutividade elétrica a 800°C em função ao teor de cátion aditivo utilizado na série de suportes MZ, LZ, YZ e CZ.....	124
Figura 50. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ. (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).....	125
Figura 51. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ (condições de reação: $T = 800^\circ\text{C}$; alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).....	126

Figura 52. relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ (condições: $T=800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).....	127
Figura 53. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ. (condições: $T=800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).132	
Figura 54. Produção em mols de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ (condições de reação: $T=800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).....	132
Figura 55. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ (condições: $T=800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).....	133
Figura 56. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ. (condições: $T=800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).136	
Figure 57. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ (condições: $T=800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).....	136
Figura 58. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ (condições de reação: $T=800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$)137	
Figura 59. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ. (condições: $T=800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$)..	139
Figura 60. relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ (condições: $T=800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).....	139
Figura 61. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ (condições de reação: $T=800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).....	140
Figura 62. Perfis de RSTP para os catalisadores 5NiYZ (condições de operação, razão em mols $CH_4:CO_2$ de 1:1, fluxo de CH_4 e CO_2 de $60 mL \cdot min^{-1}$).	143
Figura 63. Perfis de OTP após os ensaios de RSTP sobre os catalisadores 5NiYZ.....	144
Figura 64. Perfis de DTP- CO_2 sobre catalisadores 5NiYZ.	148
Figura 65. Curvas de RSTP para os catalisadores 5Ni8YZ, 5Ni8CZ, 5Ni8LZ e 5Ni8MZ..	149
Figura 66. Perfis de OTP para os catalisadores 5Ni8YZ, 5Ni8CZ, 5Ni8LZ e 5Ni8MZ.	150
Figura 67. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiYZ.	151
Figura 68. Produção H_2 , CO e CO_2 na RVM sobre os de catalisadores 5NiYZ.	153
Figura 69. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiLZ.	155

Figura 70. Produção H_2 , CO e CO_2 na RVM sobre os catalisadores 5NiLZ.	156
Figura 71. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiCZ.	157
Figura 72. Conversão de CH_4 na OPM sobre os catalisadores 5NiYZ.	158
Figura 73. Produção de H_2 , CO e CO_2 na OPM sobre os catalisadores 5NiYZ.	159
Figura 74. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiYZ.	159
Figura 75. Conversão de CH_4 na OPM sobre os catalisadores 5NiLZ.	163
Figura 76. Produção de H_2 , CO e CO_2 na OPM sobre os catalisadores 5NiLZ.	164
Figura 77. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiLZ.	164
Figura 78. Conversão de CH_4 sobre os catalisadores 5NiMZ.	166
Figura 79. Produção de H_2 e CO e CO_2 sobre os catalisadores 5NiMZ.....	167
Figura 80. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiMZ.	167
Figura 81. Conversão de CH_4 na OPM sobre os catalisadores 5NiMZ.....	169
Figura 82. Produção de H_2 , CO e CO_2 na OPM sobre os catalisadores 5NiCZ.....	170
Figura 83. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiCZ.....	170
Figura 84. Mecanismos de reação de reforma a vapor de etanol.....	172
Figura 85. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ.....	173
Figura 86. Produção de H_2 na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ.	174
Figura 87. Energias de ligação aproximadas para o etanol (IDRISS, 2004).....	175
Figura 88. Interação da molécula do etóxido com a vacância de oxigênio do suporte.....	175
Figura 89. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ.....	178
Figura 90. Produção de H_2 na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ.	179
Figura 91. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiCZ.....	180
Figura 92. Produção de H_2 na RVE dos catalisadores 5NiCZ.	181
Figura 93. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiMZ.....	183
Figura 94. Produção de H_2 na RVE dos catalisadores 5NiCZ.....	184

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Nomenclatura Kröger-Vink para tipos de defeitos iônicos.....	31
Tabela 2- Percentagens molares de óxidos aditivos utilizados na síntese dos suportes.....	39
Tabela 3- Nomenclatura utilizada para os suportes sintetizados.....	40
Tabela 4 - Área superficial dos suportes.....	51
Tabela 5 - FWHM e diâmetro meio das partículas dos suportes YZ.....	55
Tabela 6 - FWHM e diâmetro meio das partículas dos suportes LZ.....	58
Tabela 7 - FWHM e diâmetro meio das partículas dos suportes CZ.....	59
Tabela 8 - FWHM e diâmetro meio das partículas dos suportes MZ.....	62
Tabela 9 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes YZ e de seus óxidos precursores.....	67
Tabela 10 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes LZ e de seus óxidos precursores....	71
Tabela 11 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes CZ e de seus óxidos precursores.....	74
Tabela 12 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes MZ e de seus óxidos precursores.....	78
Tabela 13 - Consumo de hidrogênio relativa às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiYZ.....	80
Tabela 14 - Consumo de hidrogênio relativa às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiLZ.....	84
Tabela 15 - Consumo de hidrogênio relativo às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiCZ.	88
Tabela 16 - Consumo de hidrogênio relativa às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiMZ.	90
Tabela 17 - Bandas de absorção do NiO em diferentes compostos (Duffy, 1990).....	108
Tabela 18 - Valores experimentais dos suportes de massa e espessura e valores calculados de volume, densidade e o fator geométrico (K).	117

Tabela 19 - Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NIYZ (6h de reação).....	173
Tabela 20 - Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NILZ (6h de reação).....	179
Tabela 21 – Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NICZ (6h de reação).....	180
Tabela 22 – Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NIMZ (6h de reação).....	183

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1 Introdução.....	15
2 Revisão Bibliográfica.....	17
2.1 Produção de hidrogênio.....	17
2.2 Catalisadores.....	21
2.3 Química do óxido de zircônio (ZrO_2)	28
2.4 Óxidos não estequiométricos.....	31
2.5 Condutividade Elétrica.....	33
3 Objetivos.....	37
4 Materiais e métodos.....	38
4.1 Reagentes utilizados.....	38
4.2 Preparação dos catalisadores.....	39
4.2.1 Síntese dos suportes.....	39
4.2.2 Síntese dos catalisadores.....	40
4.3 Caracterização.....	41
4.3.1 Difração de Raios X.....	41
4.3.2 Determinação da área superficial específica – Método B.E.T.....	42
4.3.3 Redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP).....	42
4.3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	43
4.3.5 Espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	44
4.3.6 Condutividade elétrica.....	45
4.3.7 Reação superficial a temperatura programada (RSTP).....	46
4.3.8 Oxidação a temperatura programada (OTP).....	47
4.3.9 Dessorção a temperatura programada com CO_2 (DTP- CO_2).....	47
4.4 Ensaios Catalíticos.....	48
4.4.1 Reforma a vapor de metano.....	49
4.4.2 Reforma seca de metano.....	49
4.4.3 Oxidação parcial de metano.....	49
4.4.4 Reforma a vapor de etanol.....	50
5 Resultados e discussões	51
5.1 Área superficial específica (B.E.T.).....	51
5.2 Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX).....	53

5.2.1 Difração de Raios-X dos suportes.....	53
5.2.2 Difração de Raios-X dos catalisadores.....	63
5.3 Redução a temperatura programada (RTP).....	66
5.3.1 TPR dos suportes.....	66
5.3.2 TPR dos catalisadores.....	78
5.4 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	93
5.5 Espectroscopia UV-Vis.....	101
5.5.1 Espectroscopia UV-Vis dos suportes.....	101
5.5.2 Espectroscopia UV-Vis dos catalisadores.....	107
5.6 Condutividade elétrica	114
5.7 Testes catalíticos.....	125
5.7.1 Reforma seca de metano (RSM)	125
5.7.2 Reforma a vapor de metano (RVM)	150
5.7.3 Oxidação parcial de metano (OPM)	157
5.7.4 Reforma a vapor de etanol (RVE)	171
 6 Conclusões	 185
 7 Sugestões.....	 190
 8 Bibliografia.....	 191

1 Introdução

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material que apresenta características singulares, apesar de não ser classificado como terra rara. Suas propriedades físicas e químicas favorecem a aplicação em vários campos de interesse, tanto industrial, como acadêmico.

Dentre suas propriedades, destaca-se a estabilidade térmica, que é um fator chave para manter sua porosidade e área superficial quando submetido a altas temperaturas. O ponto de fusão é elevado (2700°C), apresenta baixa condutividade térmica e é resistente à corrosão, sendo utilizado para pigmentos, cerâmicos, materiais piezos-eletrônicos e sensores de oxigênio.

O ZrO_2 possui três estruturas cristalinas conhecidas: a monoclínica estável até 1200°C , a tetragonal estável desde 1200°C até 1900°C e a cúbica estável acima de 1900°C , sendo que as duas últimas estruturas podem ser estabilizadas a temperatura ambiente pela presença de aditivos como Y^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A inclusão destes cátions aditivos origina um desbalanço da carga elétrica da rede pela substituição do cátion Zr^{4+} , que é compensada pela criação de vacâncias de oxigênio. Estas modificações no ZrO_2 alteram suas propriedades como: aumento na estabilização de fases cristalinas, aumento da basicidade e de sua condutividade iônica, propriedade esta que tem sido bastante estudada tendo muitos trabalhos que demonstram sua vantagem principalmente em cerâmicas e eletrólitos sólidos (TSOGA, NAOUMIDIS e STÖVER, 2000; KIMPTON, RANDLE e DRENNAN, 2002; KILNER, 1983; CHIODELLI, FLOR e SCAGLIOTTI, 1996).

Dentro da catálise, estudos de sistemas baseados em ZrO_2 estão crescendo rapidamente, seja como suporte ou como catalisador. O ZrO_2 apresenta caráter ácido e básico, sendo este anfoterismo muito interessante no seu uso como catalisador, como por exemplo, em síntese de olefinas (YAMAGUCHI, SASAKI e TANABE, 1973) e cetonas (WANG, HATTORI e TANABE, 1983).

Catalisadores metálicos suportados em ZrO_2 e ZrO_2 modificados tem mostrado resultados promissores dentro das reações de reforma de metano (DONG et al., 2002a; TAKEGUCHI et al., 2003, WEI et al., 2000). A modificação do ZrO_2 com aditivos origina vacâncias de oxigênio com carga efetiva positiva, que podem atuar como centros eletrofílicos, podendo ativar moléculas oxigenadas (TAKEGUCHI et al., 2003, DOW e HUANG, 1996; SILVER, HOU e EKERDT, 1989). A ativação destas moléculas pode facilitar a remoção do carbono, sendo que esta etapa é limitante dentro do mecanismo que rege as reações de reforma de metano (KROLL et al., 1997). O papel que pode desempenhar as vacâncias de oxigênio dentro dos processos catalíticos tem sido mostrado por Huang, Lin e Yu (2005); Wang et al. (2005), Labaki et al. (2003), Steghuis, Van Ommen e Lercher (1998).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é investigar o papel que desempenham as modificações físicas e químicas feitas no ZrO_2 , pela adição de cátions metálicos, sobre o comportamento dos catalisadores de níquel suportados nestes óxidos de zircônio, aplicados às reações de conversão de metano, assim como à reação de reforma a vapor de etanol.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de hidrogênio

As grandes reservas de metano, encontradas em diferentes lugares do mundo, podem ser utilizadas como matéria-prima para a geração de produtos químicos e como uma fonte energética, sendo uma alternativa real ao petróleo, visto que suas reservas crescem em maior proporção, como apresentado na Figura 1 (LUNSFORD, 2000).

Figura 1. Reservas comprovadas de petróleo e gás (LUNSFORD, 2000).

De uma forma geral, o gás natural e seu principal componente (metano) é utilizado como combustível, ou seja, de 20 a 25% é consumido para produção direta de energia, pela queima, aproximadamente 40% é utilizado como combustível na indústria e 40% são destinados a usos domésticos. O metano utilizado como combustível representa 20% de todas as fontes de energia. Até o ano de 2050 espera-se que essa contribuição alcance 30%. Só aproximadamente 5% são consumidos para a manufatura de produtos químicos, embora o metano seja uma valiosa fonte de carbono e possa ser utilizado na síntese de diferentes produtos nos setores químicos e petroquímicos. A Figura 2 apresenta um esquema do uso do gás natural (MOISEEV, 2001).

Figura 2. Gás natural como matéria-prima para síntese de compostos orgânicos (MOISEEV, 2001).

Diferentes aplicações de uso do metano, podem ser realizadas através de métodos diretos e indiretos. Entre os métodos diretos encontram-se processos como síntese de formaldeído, acoplamento oxidativo (“oxydative coupling”) para a formação de etano, formação de aromáticos, entre outros. Entre os métodos indiretos encontram-se sínteses de metanol, reações de Fischer-Tropsch e a produção de gás de síntese (“Syngas”), sendo este último uma tecnologia já consolidada, mas, que ainda apresenta desafios a serem superados, como resistência à formação de depósitos de carbono sobre catalisadores utilizados no processo e a conversão estequiométrica do CH_4 .

A produção de gás de síntese requer razões entre CO e H_2 adequadas para os diferentes fins que sejam requeridos nas próximas etapas industriais, como síntese de Fischer-Tropsch, produção de metanol, etc. Estas diferentes razões de CO/ H_2 são obtidas através de três principais processos ou combinações deles, sendo que cada um destes processos oferece vantagens e desvantagens:

1. Reforma a vapor de metano (RVM)
2. Reforma seca de metano (RSM)
3. Oxidação parcial de metano (OPM)

A RVM tem sido estabelecida e amplamente industrializada para gerar hidrogênio ou gás de síntese, sendo esta reação altamente endotérmica, como é apresentada na reação 3, a qual é a soma das reações 1 e 2. O maior inconveniente desta reação é a formação de carbono sobre os catalisadores.

A RSM (reação 4) é um dos processos alternativos à RVM que tem sido estudado ultimamente com muita ênfase. Este processo é atrativo por levar à baixa razão H_2/CO , a qual é desejável para processos subsequentes do tipo Fischer-Tropsch, pois altas razões H_2/CO favorecem a metanação, suprimindo o crescimento das cadeias (BRADFORD E VANNICE, 1996). Além disso, algumas fontes de gás natural contêm quantidades significativas de dióxido de carbono, o que favorece a reação de reforma seca e ainda reduz as emissões de CO_2 e CH_4 , gases que contribuem com o efeito estufa (DELMON, 1992). Porém, é necessário um equivalente molar de CH_4 para que esta reação seja efetiva na diminuição do CO_2 .

A OPM, outro processo de produção de gás de síntese, é uma reação de combustão sub estequiométrica do CH_4 , apresentada na reação 5.

Esta reação é ligeiramente exotérmica, e, sobre a maioria dos catalisadores, envolve a total combustão de parte do CH_4 , seguida pela reforma do CH_4 remanescente com CO_2 e H_2O (DISSANAYAKE ET AL., 1991).

De Groote e Froment (1996) sugerem que a oxidação parcial (OPM) pode acontecer mediante uma catálise bifuncional (combustão/reforma a vapor). Neste caso, este processo

combina a combustão do gás natural (reação 6) com as reações endotérmicas 1 e 3 da RVM e simultaneamente ocorrem as reações 2 e 4, de deslocamento gás-água (WGSR) e a RSM, respectivamente, para obter o “syngas” com a composição desejada.

Por outro lado, um dos principais problemas que enfrenta o processo de RVM é a rápida formação de coque, principalmente sobre os catalisadores baseados em níquel. O coque pode ser formado pelas reações de Boudouard (reação 7) e reação de decomposição do CH_4 (reação 8).

Entretanto, este coque pode ser removido da superfície catalítica durante a reação de RVM pela reação 9, ou pela reação com oxigênio (reação 10), no caso da OPM, ou pela inversa da reação de Boudouard (reação 7), no caso da RSM.

A procura de fontes alternativas de energia tem encontrando no etanol um possível substituto renovável ao petróleo e ao metano e seu estudo tem aumentado intensamente na última década, sendo a primeira publicação a este respeito feita por Garcia e Laborde (1991). Os processos que envolvem a reforma a vapor de etanol (RVE) são similares aos de reforma de CH_4 , gerando praticamente os mesmos produtos gerados como H_2 , CO_2 e CO , de modo que as reações envolvidas podem ser analisadas considerando os mesmos fundamentos que regem as reações de reforma de CH_4 .

De uma forma geral, no processo de reforma a vapor de etanol podem ser consideradas as reações 11 a 15 (CAVALLARO MONDELLO e FRENI, 2001):

Entre os requisitos exigidos por estas tecnologias catalíticas, o critério de uma alta taxa de conversão tem que ser atingido, assim como uma alta seletividade para os produtos desejados. Como a deposição de coque e a desativação que a acompanha é um problema geral, a minimização da formação do coque durante a reação catalítica é um importante elemento para manter altas taxas de reação.

Outras considerações que devem ser levadas em conta são os baixos custos na preparação dos catalisadores. Fatores chave que promovem velocidades reacionais rápidas incluem estruturas porosas que permitam uma rápida transferência de massa de produtos e reagentes. Entre outros fatores que podem ser considerados, encontra-se o uso de propriedades como o efeito *spillover* do hidrogênio, o qual pode conservar a superfície do catalisador em um estado altamente reduzido, prevenindo a deposição do coque e maximizando o rendimento da reação. Uma sintonia entre os diferentes fatores envolvidos nos processos de reforma é desejável e deve conjugar critérios de viabilidade econômica e disponibilidade de matéria-prima.

2.2 Catalisadores

Nos processos industriais, os catalisadores usados são aqueles baseados em níquel, porém estes apresentam as desvantagens já citadas anteriormente, razão pela qual o

desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, que ajudem a resolver ou minimizar estas desvantagens, são objetivos procurados por centros de pesquisas industriais e acadêmicos.

Entre os diferentes catalisadores que têm sido testados para as reações de reforma encontram-se aqueles baseados em metais nobres, como Pt, Ir, Rh, Pd, Ru e também aqueles baseados em metais não nobres como Ni, Co e Fe. Porém, o elevado custo e a baixa disponibilidade dos primeiros levam a pesquisa científica à procura de novos sistemas baseados em metais não nobres assim como à compreensão dos fenômenos que acontecem sobre estes catalisadores.

Os catalisadores baseados em níquel têm demonstrado sua aplicação prática nas reações de reforma e, nos últimos anos, foram testados sobre diferentes suportes, como o ZrO_2 , em substituição aos suportes clássicos como Al_2O_3 e SiO_2 . Entre as vantagens que apresenta o ZrO_2 encontram-se sua alta condutividade iônica, estabilidade térmica, baixa acidez, etc. Estas propriedades têm flexibilidade e podem ser alteradas em função da adição de cátions lantanídeos e alcalinos terrosos.

Especificamente os catalisadores baseados em ZrO_2 para reações de reforma de CH_4 tem apresentado resultados promissores comparados a outros suportes. Bitter et al. (1996) em estudos de RSM sobre catalisadores de platina em diferentes suportes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 e ZrO_2) relatam que as melhores atividades para a reação, assim como a melhor resistência à coqueificação, foi obtida quando ZrO_2 foi usado como suporte. Hegarty, O'Connor e Ross (1998) fizeram um estudo de diferentes catalisadores metálicos baseados em ZrO_2 , onde o catalisador Ni/ZrO_2 foi o que apresentou ser mais promissor entre os metais de transição, com atividade para a conversão de CH_4 comparável aos catalisadores de metais nobres suportados em ZrO_2 para reações de RSM. Wei et al. (2000) também citam, em estudo sobre produção de “syngas” via RSM, que Ni/ZrO_2 é um catalisador altamente estável e ativo, dependendo do método de preparação utilizado. As partículas de suporte ZrO_2 na escala nanométrica (6nm),

possibilitam à ativação da molécula do CO_2 com conseqüente eliminação do carbono depositado no níquel. Chen, Liaw e Lai (2002) sugerem que catalisadores de níquel dispersos em matrizes $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ se beneficiam do caráter básico do ZrO_2 na ativação do CO_2 , evitando a deposição do carbono e mantendo a reação de RSM estável.

Catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados também foram citados para as reações de reforma. Dong et al. (2002b) fizeram estudos de RSM e OPM sobre catalisadores de Ni/Ce-ZrO_2 e mostraram que a alta estabilidade e atividade destes catalisadores são devido à presença de dois sítios ativos, um para a ativação do CH_4 e outro para o oxigênio ou vapor. Roh et al. (2004) estudaram a RSM e apresentaram resultados similares com catalisadores de 15% $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, atribuindo esta melhora à capacidade de estocagem de oxigênio, assim como à presença de vacâncias aniônicas, que melhoram o desempenho. O mesmo comportamento é confirmado para reações de reforma oxidativa e a vapor de CH_4 em catalisadores $\text{Ni/Ce-ZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ROH, JUN e PARK, 2003).

Takeguchi et al. (2003) avaliaram a reforma autotérmica de CH_4 sobre catalisadores $\text{Ni/CaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e indicam efeitos benéficos de redução do carbono durante a reação, pela adição do alcalino terroso, assim como uma alta atividade das espécies de níquel com forte interação com o suporte.

Este comportamento, de catalisadores contendo vacâncias de oxigênio no suporte, foi também observado para outros sistemas com estruturas similares. Wang, Hsiao e Huang (2003), em catalisadores $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ aplicados na RSM, observaram características no suporte, como o decréscimo da área BET com o aumento da temperatura de calcinação e do número de vacâncias, afetando a atividade e a resistência à coqueificação. Comparando este catalisador com $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os autores observaram que o catalisador baseado na solução sólida é mais ativo devido ao efeito sinérgico entre o níquel e as vacâncias de oxigênio. O mecanismo proposto para este tipo de catalisadores está representado pelas reações 16 a 20.

A adsorção dissociativa da molécula do CO_2 representadas nas reações 17 e 18, é atribuída à influência das vacâncias de oxigênio. Huang, Lin e Yu. (2005) mencionam também o benefício das vacâncias de oxigênio em catalisadores de níquel suportados em óxidos de cério dopadas com samário (SDC) e gadolínio (GDC). Eles mostram que a ativação, via vacâncias de oxigênio, dos reagentes oxigenados (CO_2 e H_2O) nas reações de reforma acontecem por diferentes mecanismos, porém ambas as ativações se vêem beneficiadas pelas características das vacâncias. Eles mostram que uma das etapas intermediárias da reação de reforma (reação 21) ocorre na presença de oxigênio e este oxigênio é fornecido pela reação 22.

onde $*$ denota uma vacância de oxigênio ou um sítio ativo no níquel e o O^* indica um oxigênio adsorvido sobre o níquel ou sobre uma vacância de oxigênio. Para a reação de RVM o oxigênio é fornecido pela ativação das moléculas de H_2O , conforme as reações 23 e 24.

onde $*$ é um sítio ativo metálico (níquel) e o oxigênio produzido promove a dissociação autocatalítica da molécula de H_2O .

Chen et al. (2001) apresentam mecanismos para reações sobre catalisadores de Pt/YSZ aplicados na RSM, representados pelas reações 25-36:

O CO_2 pode ser adsorvido e ativado pelo YSZ via afinidade das vacâncias de oxigênio ao dipolo negativo da molécula de CO_2 , ou através de formação de carbonatos sobre o YSZ, facilitando a reação do $\text{CH}_{x(a)}$ e do $\text{CO}_{2(a)}$ (reação 33). Similarmente, a dissociação do CO_2 pode ser promovida para formar $\text{O}_{(a)}$ (reação 26), o qual reage com o $\text{C}_{(a)}$ (reação 31) e $\text{CH}_{x(a)}$ (reação 32) minimizando a formação de depósitos carbonáceos e a sucessiva dissociação do $\text{CH}_{x(a)}$ (reação 30).

Vantagens do uso de soluções sólidas também são apresentadas para reação de OPM. Wang et al. (2004) mostraram, para catalisadores de Pt/ ZrO_2 , que a adição do CeO_2 no ZrO_2 formando solução sólida ($\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_2$) melhorou sua atividade e seletividade. A estabilidade

deste catalisador foi atribuída à capacidade de estocagem de oxigênio, facilitando a remoção do carbono que origina a desativação dos catalisadores. Resultados positivos na OPM e na RSM também são apresentados por Pompeo et al. (2005), que indicam melhorias no comportamento destas reações em catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃, após a adição do ZrO₂ no suporte, devido à capacidade deste último óxido em ativar a adsorção do CO₂. A capacidade de suportes baseados em ZrO₂ de influenciar a OPM tem sido demonstrada por Steghuis, Van Ommen e Lercher (1998), onde eles mencionam que espécies ativas O⁻ podem ser formadas a partir do oxigênio em fase gasosa e vacâncias de oxigênio de acordo com $O_{2(g)} + V_{O(s)} + e^- \leftrightarrow O_{2(s)}^-$, $O_{2(s)}^- + e^- \leftrightarrow O_{2(s)}^{2-}$ seguido por $O_{2(s)}^{2-} + V_{O(s)} \leftrightarrow 2O_{(s)}^-$. Eventualmente, a maioria dos sítios O⁻_(s) formam sítios O²⁻_(s); $O_{(s)}^- + e^- \leftrightarrow O_{(s)}^{2-}$.

Um mecanismo proposto da formação de CO e CO₂ sobre ZrO₂ modificada com Y₂O₃ é apresentado na Figura 3.

Figura 3. Mecanismo da formação de CO e CO₂ sobre ZrO₂ modificada com Y₂O₃ (STEGHUIS, VAN OMMEN e LERCHER, 1998).

Laosiripojana e Assabumrungrat (2005) sugerem, para a RVM sobre catalisadores de Ni/Ce-ZrO₂, que o CH₄ reage mediante mecanismos redox com o oxigênio da rede do Ce-ZrO₂, sendo que o vapor recobre novamente a superfície do Ce-ZrO₂ com oxigênio. Este

comportamento geralmente é atribuído à capacidade que estes tipos de suportes têm de estocar oxigênio (BEDRANE, DESCORME e DUPREZ, 2002; LAMONIER et al., 1999; HORI et al., 1999).

Por outro lado, a adição de óxidos metálicos com características básicas tem se mostrado capaz de evitar ou reduzir o problema da coqueificação, como apresentado por Horiuchi et al. (1996) em estudos feitos sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃ em reação de RSM. A adição de metais alcalinos (Na, K, Mg e Ca) oferece condições favoráveis para a supressão da deposição de carbono, porém reduz a habilidade do catalisador para a desidrogenação do CH₄. As etapas propostas neste processo são as mostradas pelas reações 37 a 39.

As equações 37 e 38 representam a ativação do CH₄ e CO₂, sendo que a desidrogenação do CH₄, por etapas, leva à formação de carbono segundo a reação 40.

Resultados similares são apresentados por Miao et al. (1997) para catalisadores de níquel do tipo ANiBO_x/Al₂O₃ (A = Li, Na, K; B = La, Sm, Ce, Y) aplicados na OPM.

A reação de RVE, como já apresentado, é uma rota alternativa para a produção de hidrogênio para diferentes fins industriais. Os catalisadores utilizados nesta reação são aqueles que geralmente são aplicados na reforma de CH₄, principalmente os baseados em metais nobres (CAVALLARO et al., 2003; LIGURAS, KONARIDES e VERYKIOS, 2003), níquel (FATSIKOSTAS, KONARIDES e VERYKIOS, 2002; KUGAI et al., 2006) e cobalto. (HAGA et al., 1997; BATISTA et al., 2004).

Catalisadores suportados em soluções sólidas de óxidos tipo fluorita foram pouco estudados ainda. Srinivas et al. (2003) encontraram, em estudos com catalisadores de NiO-CeO₂-ZrO₂, alta estabilidade e atividade para a reforma a vapor de etanol, atribuídas às propriedades redox do suporte. Os autores caracterizaram as amostras mediante RPE, Espectroscopia UV-Vis e XPS. As análises de RPE mostraram a existência de pequenas e grandes partículas de níquel incorporadas à rede, assim como identificaram centros de defeitos com elétrons “presos” em vacâncias aniônicas, sendo estes os responsáveis pela capacidade de estocagem de oxigênio. Diange et al. (2004) fizeram um estudo da adição do ZrO₂ no CeO₂, utilizado como suporte, em catalisadores de ródio, encontrando que o melhor catalisador é aquele suportado sobre CeO₂-ZrO₂ e que a razão CO₂/CO é sensível à razão Ce/Zr.

2.3 Química do óxido de zircônio (ZrO₂)

O ZrO₂ tem recebido considerável atenção como um novo catalisador para várias reações, como hidrogenação de hidrocarbonetos, craqueamento, deshidrogenação, hidrodesulfuração, entre outras. O comportamento diferenciado do ZrO₂ nestas reações é devido à sua peculiar combinação de propriedades superficiais, preservação de sítios ácidos e básicos e, por outro lado, às suas propriedades oxidativas e redutoras. Porém, o ZrO₂ tem uma baixa área superficial e seu custo é maior que outros suportes clássicos e comerciais (DAMYANOVA, GRANGE e DELMON, 1997).

O ZrO₂ é um óxido metálico que tem a estrutura da fluorita. Os compostos com estrutura da fluorita (fluoretos como: CaF₂, SrF₂, PbF₂ e óxidos como: ThO₂, UO₂, ZrO₂), caracterizam-se por ter defeitos de Frenkel aniônicos, onde os ânions têm uma carga elétrica menor que os cátions e apresentam maior facilidade para aproximação. A estrutura da fluorita

(e, portanto, do ZrO_2) pode ser considerada como *ecc* (empacotamento cúbico compacto) dos cátions de Ca^{2+} com todos os espaços tetraédricos ocupados pelos íons F^- . Isto deixa todos os espaços octaédricos desocupados (que são maiores), dando lugar a uma estrutura mais aberta (SMART e MOORE, 1995).

O polimorfismo do ZrO_2 não é muito bem conhecido, exibindo três fases cristalinas relativas à estrutura da fluorita. A fase monoclinica é termodinamicamente estável até os 1100°C . A fase tetragonal existe em uma faixa de temperatura de 1100°C a 2370°C e a fase cúbica é encontrada acima dos 2370°C . A fragmentação da zircônia é principalmente devido a uma mudança de volume de aproximadamente 9% que acompanha a transição de monoclinica para tetragonal (WOLD e DWIGHT, 1993). O polimorfismo do ZrO_2 , ou seja, a propriedade de passar de uma fase para outra, é fortemente influenciado pelo tamanho das partículas assim como pelo método de preparação. A formação da fase tetragonal tem como característica o deslocamento dos átomos de oxigênio de suas posições ideais, o qual induz a uma distorção do oxigênio na subcamada. A Figura 4 apresenta um esquema da estrutura fluorita e tetragonal para esta classe de óxidos (TROVARELLI et al., 2001).

Figura 4. Estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do $(\text{Ce,Zr})\text{-O}_x$. ●=ânions; ○=cátions; a_f = unidade de dimensão de uma célula cúbica; a e c são parâmetros da célula tetragonal (TROVARELLI et al., 2001).

Outra característica importante do ZrO_2 é que ele é parte dos chamados eletrólitos sólidos. Estes compostos têm propriedades intermediárias entre os sólidos cristalinos normais, com estruturas tridimensionais regulares, e átomos ou íons imóveis, e líquidos eletrolíticos, os quais não têm estrutura regular, mas apresentam mobilidade iônica. Por outro lado, estes sólidos eletrolíticos são estáveis só em altas temperaturas, é devido a essa propriedade que o ZrO_2 apresenta-se como um bom óxido condutor a alta temperatura (WEST, 1988).

O ZrO_2 ainda apresenta facilidade para combinar-se com outros óxidos, como CaO , Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , La_2O_3 , para formar soluções sólidas. As modificações estruturais originadas pela diluição destes óxidos na rede do ZrO_2 resultam em melhora na condutividade iônica e estabilidade térmica. Esta última característica está relacionada com sua estabilidade cristalina a temperatura ambiente. Por outro lado, a adição de cátions substituintes de menor estado de oxidação (Ca^{2+} , Y^{3+} , Mg^{2+}) que o cátion Zr^{4+} induz a geração de vacâncias de oxigênio para compensar a deficiência de carga positiva na rede do ZrO_2 , sendo estas vacâncias de oxigênio as responsáveis nas soluções sólidas do ZrO_2 , pela condutividade iônica. Estas soluções sólidas encontram aplicações como sensores de oxigênio (FLEMING, 1977) e em células combustíveis de alta temperatura (ROHR, 1978). A quantidade necessária para estabilizar a fase tetragonal ou cúbica é grande, assim para soluções do tipo $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, é necessário de 8 a 40% mol de Y_2O_3 . Em altas concentrações de aditivos, a interação entre os defeitos conduz a uma maior complexidade da estrutura, assim como a aparição de agregados de defeitos, tendo uma forte influência na condutividade iônica das soluções baseadas em ZrO_2 (STAPPER et al., 1999). Por outro lado, ainda não está claro o estado agregado destes defeitos, assim como as interações defeito-defeito. Outro tipo de interação, também considerada por outros autores, refere-se àquelas do tipo cátion aditivo-vacância (STAPPER et al., 1999; SAKIB KHAN, SAIFUL ISLAM e BATES, 1998).

2.4 Óxidos não estequiométricos

Os óxidos com estrutura tipo fluorita (ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , PrO_2 , ThO_2 , UO_2 , etc) tem a facilidade de se combinar com óxidos alcalino-terrosos e de terras raras formando soluções sólidas em uma ampla faixa de composições. No ZrO_2 a incorporação destes cátions de terras raras e alcalino-terrosos originam a estabilização da fase tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente. Visto que nesta condição o ZrO_2 puro existe na fase monoclinica, assim, estes ZrO_2 modificados recebem o nome de zircônios estabilizados.

A substituição do cátion Zr^{4+} por cátions como o Ca^{2+} e o Y^{3+} leva à geração de vacâncias de oxigênio dentro da solução sólida formada para manter a eletroneutralidade da rede cristalina. As vacâncias de oxigênio pertencem a um grupo maior de defeitos cristalinos que possibilitam os processos de difusão nos sólidos iônicos, sendo uma propriedade dependente da condutividade elétrica, cuja característica depende da existência de defeitos iônicos. A literatura relativa a este tipo de estrutura tem utilizado a nomenclatura Kröger-Vink para representar reações e equações envolvendo defeitos, sendo só algumas delas apresentadas na Tabela 1 (referentes às vacâncias de oxigênio).

Tabela 1- Nomenclatura Kröger-Vink para tipos de defeitos iônicos.

Símbolo	Definição
M_M	Cátion em um sitio regular da rede (Ni_{Ni})
X_X	Ânion em um sitio regular da rede (O_O)
V_X	Vacância aniônica
V_X''	Carga efetiva sobre uma vacância aniônica

A substituição química origina o defeito dentro da rede cristalina, por exemplo, com o CaO :

A Figura 5 mostra um esquema contendo uma vacância de oxigênio originada por substituição do cátion Zr^{4+} pelo cátion Ca^{2+} .

Figura 5. Vacância causada pela substituição do cátion Zr^{4+} por um cátion Ca^{2+} na rede cristalina do ZrO_2 (SHRIVER et al., 2006).

De uma forma geral, a reação não estequiométrica global para um óxido pode ser escrita conforme a reação 42.

A vacância de oxigênio é formada pela transferência de um átomo de oxigênio de um sítio normal dentro da rede para o estado gasoso, segundo a reação 43.

Como descrito anteriormente, a difusão na rede dos sólidos iônicos é efetuada pela presença dos defeitos pontuais na estrutura. Entre os diferentes mecanismos de difusão encontra-se o relativo à vacância, onde a difusão acontece quando um átomo ou íon da rede cristalina se movimenta dentro de um sítio da rede (ou vacância), sendo que a vacância se

move em direção contrária ao do átomo ativado. Por outro lado, as vacâncias carregam uma carga oposta ao do íon.

O processo de substituição do cátion Zr^{4+} pelo cátion aditivo pode ser representado pelas equações de defeitos 44 e 45.

onde M_{Zr}'' e M_{Zr}' representam os aditivos divalente (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e trivalente (Y^{3+} e La^{3+}) respectivamente. A substituição de uma quantidade x de um cátion divalente pelo Zr^{4+} gera uma quantidade x de vacâncias de oxigênio, enquanto que a substituição de um cátion trivalente gerará $x/2$ vacâncias de oxigênio.

2.5 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é uma propriedade relativa ao fluxo de corrente em um material por efeito de um campo elétrico. A expressão para a condutividade elétrica pode ser dada em termos de parâmetros possíveis de medição (equações 1 e 2).

$$\sigma = (l/R) (d/A) \quad (1)$$

$$l/\sigma = \rho = R (A/d) \quad (2)$$

onde ρ é a resistividade elétrica (Ω -m), R a resistência do material (ohms), A sua área (m^2) e d é sua espessura (m).

A carga elétrica é transferida de um ponto para outro mediante quatro mecanismos diferentes, em função do tipo de transportador de carga: ânions, cátions, elétrons e vazios eletrônicos (“electron holes”). Sendo a natureza dos suportes sintetizados neste trabalho de caráter iônico, será feita a descrição seguinte.

Condução iônica: a condutividade iônica é igual ao produto da densidade de carga, nq , pela mobilidade iônica μ_i :

$$\sigma_i = n q \mu_i \quad (3)$$

A densidade de carga inclui o número n de transportadores de carga por unidade de volume, enquanto q é a carga por transportador expressa como $(1,6 \times 10^{-19}) \cdot z$ Coulomb, onde z é a valência do íon.

Em sólidos iônicos, existe uma pequena interferência sobre os movimentos dos íons, assim, a mobilidade e a condutividade dos íons nessas substâncias, são baixas, sendo que a mobilidade de um íon está relacionada com suas características de difusão da seguinte forma (equação 4) :

$$\mu_i = qD_i/kT \quad (4)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão iônica.

Em óxidos não estequiométricos, como é o caso dos materiais sintetizados neste trabalho, o vazio do ânion gerado pela substituição de um cátion de menor valência, será um transportador de carga. Assim para soluções sólidas do tipo $Zr_{1-x}M_xO_{2-x}$ assumindo uma célula unitária cúbica, os vazios de O^{2-} por célula unitária serão $8 - 4(2-x)$. Entre as vantagens que apresentam estes compostos não estequiométricos em relação aos compostos estequiométricos, estão que estes últimos necessitam de uma maior temperatura para obter uma condução iônica comparável.

A Figura 6 apresenta uma estrutura tipo fluorita, que para nossos propósitos é representada por um arranjo cúbico de ânions com os centros dos cubos ocupados por cátions. Como dito anteriormente, o transporte iônico nas estruturas tipo fluorita acontece principalmente pela migração dos íons através das vacâncias, sendo que uma alta concentração delas ($V_O^{\bullet\bullet}$) permite uma maior facilidade para a difusão dos íons O^{2-} . Esta alta mobilidade de vacâncias aniônicas é o fator mais importante que leva a uma rápida

condutividade iônica neste tipo de estrutura. Na Figura 7 é apresentado um esquema ilustrativo do transporte iônico.

Figura 6. Estrutura fluorita (•, ânion; ●, cátion; sitio intersticial, X).

Figura 7. Transporte aniônico por movimentação da vacância aniônica nas direções (a) [100] e (b) [110], respectivamente (□, vacância; ●, íon migrante; X, direção do transporte).

Tem sido estabelecido que a condutividade iônica aumenta com o aumento no número de defeitos, mas alcança um máximo e depois decresce com o aumento da concentração do aditivo. A diminuição na condutividade elétrica acontece devido à associação de vacâncias ou formação de pares com os defeitos (Figura 8). Como a carga efetiva da $V_o^{\bullet\bullet}$ é $2+$, esta tende a se associar com o cátion substitucional (por exemplo, Ca_{Zr}'' ou Y_{Zr}') os quais tem carga efetiva negativa. Para baixas concentrações de aditivos, as vacâncias estão distribuídas randomicamente e as interações coulombométricas entre as cargas dos defeitos e dos aditivos não é tão efetiva como quando existe uma alta concentração de aditivos, onde a distância entre os defeitos e os aditivos chega a ser pequena. As associações entre aditivos e defeitos podem ser consideradas como tendo certa ordem, devido às vacâncias estarem localizadas, por exemplo, perto do cátion aditivo na rede cristalina. No caso de uma concentração crítica de pares cátion aditivo-vacância de oxigênio, o cristal, como um todo, chega a ter uma maior

ordem estrutural, a qual dificulta o movimento do O^{2-} decrescendo a condutividade elétrica. Esta formação de associações entre as vacâncias e cátions aditivos tem sido sugerida por vários autores (KILNER, 1983; BUTLER et al., 1983; DE SOUSA et al., 2007).

Figura 8. Par cátion aditivo-vacância em um óxido tipo fluorita.

3 Objetivos

Tendo em vista que, os processos de reforma de CH_4 são tecnologias viáveis para a obtenção de gás de síntese com alta demanda industrial, porém que ainda apresenta desafios a serem resolvidos, a possibilidade de utilizar etanol como matéria prima alternativa ao metano e ao petróleo e aproveitando as características positivas descritas para o óxido de zircônio como suporte alternativo aos suportes clássicos, o objetivo de este trabalho visa:

Desenvolver catalisadores de níquel suportados em óxidos de zircônio modificados e estudar o papel de como as modificações no óxido de zircônio afetam sua resposta catalítica frente às reações de RSM, RVM, OPM e RVE.

Estudar as características dos suportes de óxidos de zircônio modificados com diferentes cátions metálicos, assim como suas interações com o níquel já como catalisador.

4 Materiais e métodos

4.1 Reagentes utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes para a preparação dos suportes e catalisadores, bem como gases de reação.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Aldrich)
$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	(Aldrich)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Mallinckrodt)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(VETEC)
$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(VETEC)
$\text{Y}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Aldrich)
Ar sintético	(AGA)
Mistura H_2/N_2 (94,4%)	(AGA)
H_2 (99,997%)	(AGA)
N_2 (99,995%)	(AGA)
He (99,995%)	(AGA)
CH_4 (99,95%)	(AGA)
CO_2 (99,99%)	(AGA)
Acido cítrico	(NUCLEAR)
Etilenoglicol	(Synth)
Etanol	(Synth)
Ácido Nítrico (65%)	(VETEC)

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Síntese dos suportes

Os suportes foram sintetizados pelo método de polimerização. Foi preparada uma solução de $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ em ácido nítrico concentrado. A proporção de etileno glicol e ácido cítrico utilizado foi de 1 mol do cátion Zr^{4+} para 3 mols de ácido cítrico e uma relação de massa de 60:40 entre o ácido cítrico e o etileno glicol para a formação da resina polimérica. A solução ácida contendo os cátions Zr^{4+} foi incorporada à mistura de etileno glicol/ácido cítrico gerando uma resina translúcida. A inclusão do aditivo foi feita na etapa anterior à polimerização. Neste caso, adicionaram-se diferentes soluções aquosas dos sais dos aditivos (sais de magnésio, lantânio, cálcio e ítrio). Foram utilizadas diferentes proporções molares de cada aditivo catiônico com relação ao ZrO_2 , que estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Percentagens em mols dos óxidos aditivos utilizados na síntese dos suportes.

Aditivo	Percentagem (%)*		
MgO	2,0	4,0	8,0
CaO	4,0	8,0	14,0
Y_2O_3	4,0	8,0	12,0
La_2O_3	4,0	8,0	12,0

* percentagens relativo ao ZrO_2

Estas porcentagens de aditivos foram utilizadas considerando atingir uma total diluição dos aditivos dentro da rede cristalina do ZrO_2 , evitando a formação de fases cristalinas diferentes das soluções sólidas procuradas.

A resina com a solução de ZrO_2 e dos aditivos foi mantida em agitação a 60°C por 15 minutos para a homogeneização da resina. Posteriormente, foi aquecida a 120°C sob um banho de areia, por 24 horas, para iniciar o processo de polimerização. O polímero formado

foi levado à estufa para a total eliminação da água remanescente, por 12h a 80°C. A decomposição química do polímero foi feita a 500°C por 3h, com uma rampa de 2°C.min⁻¹, e, finalmente, a 700°C por 3h com a mesma velocidade de aquecimento, para a estabilização do cristal formado.

4.2.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de níquel foram preparados mediante o método de impregnação, onde foram utilizados 5% em massa de níquel relativo à massa total do catalisador. A impregnação ocorreu a partir de uma solução aquosa de Ni(NO₃)₂.6H₂O que foi colocada em um balão de fundo redondo juntamente com o suporte sintetizado na etapa anterior. Este balão foi conectado a um rota-evaporador em vácuo com agitação e mantido a 70°C por 3h até total evaporação da água. Posteriormente, foi colocada em uma estufa a 80°C por 12h para a eliminação da água remanescente, e em seguida, foi submetido à calcinação a 650°C por 2h sob fluxo de ar sintético de 3mL.min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para a decomposição dos nitratos e a formação do óxido de níquel.

Foram preparados 13 suportes e 13 catalisadores, sendo os suportes nomeados segundo o teor de aditivo adicionado no ZrO₂ resumido na Tabela 3:

Tabela 3- Nomenclatura utilizada para os suportes sintetizados.

<u>Aditivo</u>	<u>Percentagem (%mol)</u>	<u>Suporte</u>
---	---	Z
MgO	2,0	2MZ
	4,0	4MZ
	8,0	8MZ
CaO	4,0	4CZ
	8,0	8CZ
	14,0	14CZ
Y ₂ O ₃	4,0	4YZ
	8,0	8YZ
	12,0	12YZ
La ₂ O ₃	4,0	4LZ
	8,0	8LZ
	12,0	12LZ

Os catalisadores contendo 5 % em massa de níquel foram nomeados colocando o prefixo 5Ni em frente aos nomes dos suportes. Assim, por exemplo, 5Ni4CZ representa o catalisador com 5% em massa de níquel suportado na matriz 4CZ.

A série de suportes contendo MgO foi nomeada como MZ, da mesma forma, em função ao aditivo utilizado, cada série de suportes foi nomeada como LZ, YZ e CZ para as séries de suportes contendo La₂O₃, Y₂O₃ e CaO, respectivamente. A série de catalisadores contendo níquel foi nomeada como 5NiMZ, 5NiYZ, 5NiLZ e 5NiCZ em função à série de suportes utilizados.

4.3 Caracterização

4.3.1 Difração de Raios X

Medidas de difração de Raios X foram realizadas para determinar as diferentes fases cristalinas presentes, tanto nos suportes, como nos catalisadores. Foi utilizada um difratômetro Rigaku miniflex (30kV- 10mA) com varredura de 3° a 80°, a 2°.min⁻¹, utilizando CuK- α com filtro de níquel. Os compostos formados foram identificados por comparação com a base de dados JCPDS – International Center of Difraccction Data (JCPDS, 1994) e com dados da literatura. O tamanho do cristalito foi determinado pela largura da linha à meia altura do pico principal usando a equação de Scherrer (equação 5).

$$D_{(111)} = K * \lambda / \beta * \cos (\theta) \quad (5)$$

Onde: θ é o angulo de Bragg considerado;

β é a largura da linha a meia altura, correspondente ao pico principal (FWHM);

K é um valor constante igual a 0,9;

λ é a radiação (1.5406 Å).

4.3.2 Determinação da área superficial específica – Método B.E.T.

A área superficial específica dos suportes foi determinada pelo método B.E.T. em um equipamento Quantachrome Nova modelo 1200, baseado na equação 6.

$$\frac{1}{n_m^a \cdot (1 - P/Po)} = \frac{1}{c \cdot n_m^a} * \frac{(1 - P/Po)}{Po} + \frac{1}{n_m^a} \quad (6)$$

Onde n_m^a = quantidade de gás adsorvido na superfície como uma monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

P = pressão de saturação do nitrogênio

Po = pressão de saturação

c = constante relativa às entalpias de adsorção e condensação do gás;

V_m é o volume da monocamada de adsorção.

A área específica será (equação 7):

$$S = n_m^a N a_m \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (7)$$

Onde: a_m = área ocupada por uma molécula adsorvida

N = número de Avogadro; $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

4.3.3 Redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP)

Os ensaios de RTP foram efetuados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemsorb 2075. As medidas de consumo de hidrogênio foram feitas com ajuda de um detector de condutividade térmica (TCD). Para a obtenção dos perfis de redução foram utilizadas 10 mg de amostra para os catalisadores e 50mg de amostra para os suportes. Foi utilizada uma mistura de composição gasosa 5% H_2 –95% He (v/v) a $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até uma temperatura de 1000°C .

Um padrão de CuO foi utilizado para calcular o consumo de hidrogênio, tanto nos suportes como nos catalisadores, onde existe um consumo equimolar de óxido de cobre e hidrogênio, segundo a reação 46.

Foram feitas duas séries de análises de RTP, a primeira referente aos suportes, onde foi utilizada uma massa de 50mg de amostra nas condições já apresentadas utilizando um aumento na intensidade em 10 vezes, devido à baixa redução dos óxidos que compõem os suportes sintetizados. A segunda série refere-se aos catalisadores e foi realizada nas mesmas condições apresentadas previamente, porém, neste caso utilizou-se uma massa de 10 mg de amostra com uma intensidade de 1 vez.

Os picos de redução dos perfis de RTP foram integrados e relacionados ao consumo de hidrogênio relativo à redução dos diferentes óxidos, sejam suportes ou óxidos impregnados (NiO).

4.3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As análises de RPE foram feitas em um espectrômetro Bruker EMX operando em uma frequência de banda de $\nu \approx 9.4$ GHz e um campo modulado de 100 kHz. As amostras, em forma de pó, foram colocadas em uma célula de quartzo de 2 mm de diâmetro interno e as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

A principal aplicação do RPE é o estudo das espécies paramagnéticas, as quais contêm um ou mais elétrons desemparelhados, que podem localizar-se sobre as superfícies catalíticas. A natureza das informações obtidas com o RPE pode variar desde a simples confirmação de espécies paramagnéticas presentes em um sistema catalítico, à mais sofisticada e detalhada descrição de um intermediário ou da esfera de coordenação de um particular íon paramagnético suportado. O RPE é muito mais sensível que outras técnicas espectroscópicas, o que permite pesquisar os sítios catalíticos ativos sobre um catalisador, além de estados de oxidação anômalos presentes nas amostras.

4.3.5 Espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Foram feitas medidas de espectroscopia UV-Vis em um espectrofotômetro Cary 5G, na região de 200 a 900 nm, tanto dos suportes como dos catalisadores com o níquel na sua forma precursora, para o qual foi feita uma diluição de 30mg de amostra em 80mg de BaSO₄. O branco foi feito com uma amostra de BaSO₄.

A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições os elétrons são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é de 10^{-8} s, sendo que, em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radioativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radioativa (decréscimo térmico). Quando falamos de espectroscopia de absorção (transmissão) UV-Vis, estamos nos referindo a este tipo de relaxação, isto é, sem reemissão de luz. No caso de um metal de transição *d*, este é rodeado por seis grupos dipolares (ligantes), estes grupos podem ocupar os vértices de um octaedro. Uma escolha adequada dos eixos permite a descrição de cinco orbitais degenerados para o íon livre: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 e $d_x^2 - y^2$. Com a aproximação dos ligantes ocorre a quebra de degenerescência, dando-se o desdobramento de dois tipos de conjunto de orbitais: o primeiro triplamente degenerado, constituído pelos orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (**t_{2g}**) e o segundo, duplamente degenerado, formado pelos orbitais d_z^2 e $d_x^2 - y^2$ (**e_g**).

Dado o fato de que os orbitais **t_{2g}** possuem energia mais baixa do que os orbitais **e_g**, os orbitais **t_{2g}** têm preferência quando do preenchimento dos orbitais com os elétrons *d*. O emparelhamento depende da natureza e da magnitude da interação do ligante com o metal.

4.3.6 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos suportes foi medida usando a técnica de espectroscopia de impedância. Visando manter as condições nas quais serão utilizadas as amostras nos testes catalíticos, os suportes tiveram um tratamento térmico à 800°C. Os suportes foram prensados a 80 kgf.cm⁻² por 60 segundos. Foram obtidas pastilhas de 6 mm de diâmetro com uma espessura de 1,0 a 1,4 mm. As amostras foram submetidas novamente a um tratamento térmico a 800°C por 60 minutos, visando melhorar sua estabilidade mecânica. O contato elétrico foi feito colocando-se as amostras entre dois discos de platina lisos. As medidas de impedância foram realizadas em uma faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, com um potencial aplicado de 1 Volt, utilizando um Solartron 1260 Impedance Analyzer controlado por um computador. As medidas de AC foram realizadas isotermicamente, na faixa de temperatura de 400°C a 750°C e os resultados foram analisados com auxílio do software comercial Zview.

O modelo “brick-layer” (MACDONALD, 1987) foi utilizado para representar a resposta elétrica das amostras. Nestes materiais, as impedâncias de duas diferentes regiões microestruturais são comparadas com as duas regiões dos materiais cerâmicos sinterizados, o grão (alta frequência) e a borda de grão. Assim, as propriedades elétricas foram determinadas por uma série de combinações de tais impedâncias. Nos dados experimentais, o eletrodo foi considerado como um elemento de fase constante (“constant phase element”, CPE).

O CPE é uma função de impedância empírica com importância no tratamento dos dados, substituindo unicamente o elemento capacitivo para considerar a depressão dos semicírculos quando as amostras não apresentam um comportamento de Debye. Quando a capacitância é substituída por um elemento CPE, a impedância é expressa pela equação 8 (COLE e COLE, 1941).

$$Z = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\Psi} \quad (8)$$

onde Z = impedância, R = resistividade (Ω), i = corrente elétrica (A), R = resistividade (Ω), ω = frequência (Hz), $0 \leq \Psi \leq 1$ e $i = \sqrt{-1}$. O parâmetro Ψ depende da amplitude da distribuição do tempo de relaxação ao redor de um valor médio $\tau_0 = RC$. Quando $\Psi = 1$, a equação 8 se reduz a uma simples combinação RC em paralelo.

Os valores de condutividade elétrica serão estimados seguindo a lei de Arrhenius (equação 9).

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (9)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial e E_a , k_B e T representam a energia de ativação aparente para o processo de condução, a constante de Boltzman e a temperatura absoluta respectivamente.

4.3.7 Reação superficial a temperatura programada (RSTP)

Foram realizados ensaios de RSTP sobre os catalisadores para avaliar o perfil da RSM. Os ensaios foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers (Quadstar 422) com quadrupolo Prisma QMS200, onde foi possível detectar as massas dos produtos da reação e dos reagentes não consumidos. Os testes foram realizados no intervalo desde temperatura ambiente até 800°C, com fluxos de alimentação para o CH₄ e o CO₂ de 60 mL.min⁻¹, com uma razão em mols de alimentação CH₄:CO₂, 1:1. Previamente aos ensaios de RSTP, os catalisadores foram reduzidos em fluxo de H₂ puro a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 700°C por 1h. A massa de catalisador utilizada em todos os ensaios de RSTP foi de 100 mg.

4.3.8 Oxidação a temperatura programada (OTP)

Ensaio de OTP foram realizados após os ensaios de RSTP, para avaliar as características da formação de coque na mesma unidade multipropósito. Ao término dos ensaios de RSTP, os catalisadores foram resfriados até temperatura ambiente sob fluxo de He puro a uma taxa de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Após, foi alimentado a um fluxo de 5% O_2/He a uma taxa de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de temperatura ambiente até 800°C .

4.3.9 Dessorção a temperatura programada com CO_2 (DTP- CO_2)

Foram realizados ensaios de DTP- CO_2 sobre a série de catalisadores 5NiYZ para verificar a interação desta série de catalisadores com a molécula de CO_2 . Os ensaios foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers (Quadstar 422), com um quadrupolo Prisma QMS 200. Previamente à exposição do CO_2 , as amostras foram reduzidas com H_2 puro a uma vazão de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ até 650°C por 1h, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, foi realizada uma limpeza do catalisador com He puro por 30 minutos a uma vazão de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Posteriormente, foi alimentado CO_2 puro a uma vazão de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 30 minutos a temperatura ambiente. A limpeza das amostras, após a adsorção do CO_2 a temperatura ambiente, foi realizada mediante um fluxo de He a uma vazão de $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura ambiente por 1h. Finalmente, foi realizado o DTP- CO_2 em fluxo de He a uma vazão de $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, até 750°C , utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa usada para os ensaios de DTP- CO_2 foi de 0,2g para todas as amostras (exceto para a amostra 5ni8YZ, cuja massa foi de 0,15g).

4.4 Ensaios Catalíticos

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados em uma unidade de testes catalíticos. O catalisador é colocado dentro de um reator tubular de quartzo de 13mm de diâmetro interno com um leito de lã de quartzo, sobre o qual é colocado o catalisador. Em seguida, o reator com o catalisador é colocado dentro de um forno equipado com um controlador de temperatura. Este controle é realizado mediante um termopar inserido sobre o leito catalítico. Os gases reagentes (O_2 , CH_4 , CO_2), assim como os gases de tratamento (H_2 , N_2), são alimentados pelo topo do reator, sendo seus fluxos controlados por um controlador de massa (Allborg, quatro canais). Também, pelo topo do reator, é alimentado o vapor de água, no caso da RVM, e da mistura etanol/água, no caso da reforma a vapor de etanol, mediante o uso de uma bomba dosadora de micro-injeção. Tanto a água quanto a mistura etanol/água são vaporizadas em um vaporizador colocado em linha antes do reator.

Os produtos gasosos, assim como os reagentes não convertidos, saem pelo fundo do reator. A água e a mistura etanol/água não reagida, assim como os sub-produtos condensáveis (no caso da reforma a vapor de etanol) são coletados em um condensador localizado após o reator, para posterior análise. Alíquotas dos produtos gasosos, assim como dos reagentes não reagidos, são coletadas e alimentadas a um cromatógrafo para gases (Varian, modelo 3800), colocado em linha com a unidade catalítica, mediante uma válvula de injeção automática. A amostra enviada ao cromatógrafo é dividida em duas alíquotas, uma delas é utilizada para a análise, do hidrogênio produzido, em uma coluna empacotada do tipo peneira molecular 13X com nitrogênio como gás de arraste. A outra alíquota, para analisar os demais gases (CH_4 , CO_2 e CO), tendo Hélio como o gás de arraste, é separada através do uso de colunas empacotadas em série, uma peneira molecular 13X seguida de uma coluna Porapak N. Os cromatogramas foram integrados com a ajuda de um Software próprio do cromatógrafo.

Antes do início dos testes catalíticos, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 700°C sob fluxo de hidrogênio por 1h, com uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, independente da reação.

Os testes catalíticos foram realizados durante 6h. Dados mais específicos a respeito de cada ensaio catalítico serão descritos nos itens seguintes.

4.4.1 Reforma a vapor de metano (RVM)

Foram feitos ensaios de RVM utilizando-se uma razão H₂O:CH₄ = 4:1 a uma temperatura de 800°C para avaliar a atividade catalítica, a distribuição dos produtos e a formação de coque dos catalisadores neste tipo de reação. A água foi alimentada mediante o uso da bomba dosadora, sendo vaporizada a 180°C. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg e a alimentação do CH₄ de 40 mL.min⁻¹.

4.4.2 Reforma seca de metano (RSM)

Foram feitos ensaios de RSM utilizando-se uma razão CO₂:CH₄ = 1:1 a uma temperatura de 800°C e 100mg de catalisador. Uma alimentação de CH₄ e CO₂ de 60mL.min⁻¹ foram utilizados.

4.4.3 Oxidação parcial de metano (OPM)

Os ensaios de OPM foram feitos utilizando-se uma razão estequiométrica de O₂:CH₄ = 1:2, temperatura de 700°C, 100mg de catalisador e uma alimentação de CH₄ de 40mL.min⁻¹. Cabe ressaltar que a alimentação do O₂ foi feita através de ar sintético.

4.4.4 Reforma a vapor de etanol (RVE)

Os ensaios de RVE foram realizados utilizando-se uma razão em mols de alimentação água:etanol = 3:1, temperatura de 700°C, utilizando-se 150mg de catalisador com uma taxa de alimentação da mistura água:etanol de 2,5mL.h⁻¹

5 Resultados e discussões

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

5.1 Área superficial específica (B.E.T.)

Os resultados das medidas de área superficial específica dos suportes sintetizados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Área superficial dos suportes.

<u>Suporte</u>	<u>Área superficial específica</u> (m ² .g ⁻¹)
Z	16,9
2MZ	47,89
4MZ	47,56
8MZ	46,28
4CZ	79,95
8CZ	69,83
14CZ	58,79
4YZ	55,48
8YZ	30,01
12YZ	25,30
4LZ	64,73
8LZ	46,41
12LZ	27,21

A partir dos dados da Tabela 4 pode-se observar claramente um aumento da área superficial específica da ZrO₂ com a adição de outros óxidos. Como foi explicada na seção 4.2.1, a síntese via polimerização dos óxidos foi escolhida com o objetivo de formar soluções sólidas entre a ZrO₂ e os óxidos aditivos (La₂O₃, MgO, CaO, Y₂O₃). O aumento da área superficial com a adição dos cátions indica que a densificação do ZrO₂ não ocorreu. A estabilização do ZrO₂ com a adição de Y, Ce, Mg, Ca e outros cátions acontece com a

conseqüente formação de defeitos, devido à eletroneutralidade que a rede cristalina deve manter, sendo que no processo de formação da solução sólida pode acontecer um encolhimento por densificação devido ao gradiente de potencial químico, com uma alta concentração de defeitos (MARCOS e GOUVÊA, 2004).

Resultados de área superficial foram apresentados por Laberty-Robert et al. (2001) para síntese de $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ via método de polimerização, sendo que as áreas variam em função da temperatura de calcinação desde 55 até $4\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para uma calcinação a 1000°C . Zhang et al. (2004) também relatam áreas de 12 a $31\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para condições de síntese similares e temperaturas de calcinação de 800°C para amostras de ZrO_2 estabilizadas com Y_2O_3 e Sc_2O_3 . As condições de síntese utilizadas nos trabalhos de Laberty-Robert et al. (2001) e Zhang et al. (2004) são semelhantes às utilizadas neste trabalho, porém, as condições de tratamento térmico são diferentes.

Para a série de suportes MZ observa-se uma tendência diferente da verificada para as outras séries de suportes, ou seja, os valores das áreas superficiais na série MZ têm uma menor variação quando comparados aos valores obtidos para as outras séries, onde tendem a diminuir sua área superficial conforme aumenta o teor do aditivo na rede do ZrO_2 .

Uma diferença entre a série MZ e as outras séries de suportes é que o tamanho do raio iônico do Mg^{2+} (0,65 Å) é menor do que o valor do cátion Zr^{4+} (0,84 Å), enquanto os outros cátions apresentam valores de raio iônico maiores (0,92 Å; 0,99 Å e 1,18 Å para o Y^{3+} , Ca^{2+} e La^{3+} , respectivamente). Hunter, Howard e Kim (1999) para estudos de ligações em ZrO_2 tetragonal, explicam que o cátion é coordenado por dois tetraedros de oxigênio, implicando em dois diferentes comprimentos nas ligações cátion-oxigênio. Eles demonstram que para aditivos com raios iônicos menores do que o do Zr^{4+} existe uma contração no comprimento da menor ligação cátion-oxigênio com uma conseqüente expansão da maior ligação, levando a uma área superficial praticamente constante. Por outro lado, com a adição de cátion de maior

raio iônico (por exemplo, Ce^{4+}) ocorre que o menor comprimento de ligação aumenta e, portanto, o maior comprimento de ligação deveria diminuir, mas isto acontece em menor intensidade que no caso do cátion com menor raio iônico, provocando uma redução na área superficial.

5.2 Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX)

5.2.1 Difração de Raios-X dos suportes

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas de raios-X da série de suportes YZ sintetizados. Pode-se observar no DRX do ZrO_2 puro (Z) a presença de duas fases cristalinas, a fase tetragonal identificada pelos picos em $2\theta = 30,1; 50,1; 62,6; 34,9$ e $59,7^\circ$ (JCPDS 82-1242) e a fase monoclinica que apresenta picos característicos em $2\theta = 24,4; 28,2$ e $31,5^\circ$ (JCPDS 37-1484). A presença da fase monoclinica é decorrente da estabilidade térmica do ZrO_2 puro em temperaturas de até 1200°C . Resultados similares são apresentados por Tichit, Alami e Figueras (1996) em estudos de evolução das diferentes fases do ZrO_2 (monoclinica e tetragonal) em função do tratamento térmico aplicado ao óxido. Quando os suportes YZ são sintetizados, observa-se que aparece unicamente a fase tetragonal, o que indica uma estabilização desta fase possivelmente pela formação de uma solução sólida entre o Y_2O_3 e o ZrO_2 . Esta idéia é corroborada pelo contínuo deslocamento do pico referente ao plano (1 1 1) para menores ângulos de Bragg conforme se aumenta o teor de Y_2O_3 no ZrO_2 , mostrando que a substituição do cátion Zr^{4+} (raio 0,84 Å) pelo cátion Y^{3+} (raio 0,93 Å) aumenta a distância interplanar na rede cristalina do ZrO_2 . Um resultado similar é apresentado por Labaki et al. (2003), também para sistemas de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 .

A diluição do Y_2O_3 na rede do ZrO_2 , com a conseqüente formação de vacâncias de oxigênio, é apresentada na reação 47.

Não foram detectadas fases correspondentes ao Y_2O_3 puro ou à fase monoclinica do ZrO_2 . Wang, et al. (2001a) e Ratnasamy et al. (2004) também obtiveram estes resultados. Porém, há a possibilidade da existência de micro-cristais de Y_2O_3 dispersos na superfície do Y_2O_3 - ZrO_2 que não é possível ser detectado pelo DRX, mas a ausência da fase monoclinica sugere a formação de uma solução sólida ZrO_2 - Y_2O_3 em todas as proporções de Y_2O_3 utilizadas nas sínteses destas amostras. Na Figura 9 observa-se que com o aumento do teor de Y_2O_3 os picos dos difratogramas tornam-se mais largos e menos intensos, indicando uma diminuição no tamanho de partículas dos cristalitos. O tamanho médio dos cristais (D), determinado pela equação de Scherrer e calculado a partir do pico de reflexão (111), é apresentado na Tabela 5. Nesta tabela também estão apresentadas as larguras da meia altura dos picos.

Figura 9. Difratogramas de Raios-X dos suportes YZ (Y_2O_3 - ZrO_2). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.

Tabela 5 - FWHM e diâmetro médio das partículas dos suportes YZ.

Suporte	FWHM	D (nm)
Z	0,015	9,7
4YZ	0,021	6,6
8YZ	0,026	5,5
12YZ	0,027	5,3

Os diâmetros de partículas calculados mostram cristalitos menores do que 30nm, sendo que para valores acima deste a fase tetragonal não pode existir em baixas temperaturas (LEE et al., 1997) devido, possivelmente, ao mecanismo de estabilização da fase tetragonal pela adição do Y^{3+} que retarda o crescimento do cristal sob condições oxidantes, pela interferência do Y^{3+} na cristalização do ZrO_2 . Isto pode ser observado nos perfis de DRX dos suportes YZ e do ZrO_2 puro, sendo que o ZrO_2 apresentou maior cristalinidade (KASCEPAR, FORNASIERO e GRAZIANI, 1999; ROY e GHOSE, 2000). Valores similares de tamanho de partícula (10-20nm) foram apresentados por Laberty-Robert et al. (2001) para o sistema ZrO_2 -8% Y_2O_3 , em condições de síntese similares. A presença de picos de difração largos é consistente com os pequenos tamanhos de partícula, assim como com as grandes áreas BET.

A Figura 10 mostra os difratogramas de DRX da série de suportes LZ. Para os suportes LZ é novamente observada a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 sugerindo a formação de uma solução sólida entre o La_2O_3 e o ZrO_2 . Como no caso da série de suportes YZ, nos suportes LZ observa-se o deslocamento para menores ângulos de Bragg do pico relativo ao plano (111), indicando a formação de uma solução sólida La_2O_3 - ZrO_2 para todos os teores do La_2O_3 adicionados na rede cristalina do ZrO_2 . Como no caso do Y^{3+} , o cátion La^{3+} (1,18 Å) apresenta um raio iônico maior que o do Zr^{4+} , conduzindo a um aumento na distância interplanar na rede do ZrO_2 , originando o deslocamento do pico principal para a

esquerda. Um comportamento similar é apresentado por Thangadurai et al. (2004) para sistemas $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com variações no teor de La_2O_3 de 3 a 30% mol com deslocamentos do pico relativo ao plano (111) para menores valores de ângulo de Bragg com o aumento do teor de La_2O_3 . Entretanto, nos difratogramas apresentados por eles foram observados picos referentes à fase monoclinica do ZrO_2 e, para alguns teores de La_2O_3 e temperaturas de calcinação de 900°C , há misturas de fases cúbica e tetragonal.

As condições de síntese das soluções sólidas LZ, via polimerização, utilizadas neste trabalho, permitiram obter uma fase tetragonal estável para a faixa de porcentagem de La_2O_3 (4-12% mol) utilizada. Não foram encontradas fases segregadas de La_2O_3 , o que indica uma maior diluição do La_2O_3 na rede do ZrO_2 .

A diluição do La_2O_3 na rede do ZrO_2 ocorre segundo a reação 48.

Figura 10. Difratogramas de Raios-X dos suportes LZ ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.

A presença de vacâncias de oxigênio pode originar uma alta distorção no poliedro de coordenação. Fuertes e Porto Lopez (2004) explicam que as vacâncias encontram-se concentradas nas vizinhanças imediatas do cátion Zr^{4+} , sendo que o poliedro de coordenação pode ser descrito como LaO_8 e ZrO_{8-x} . Por outro lado, as distorções na estrutura da rede cristalina originadas pela adição de cátions com diferentes valências podem ser devido aos diferentes raios iônicos como também pela presença das vacâncias de oxigênio, originadas para manter a eletro-neutralidade da rede.

Fabris, Paxton e Finnis (2002) mostraram que a presença de vacâncias de oxigênio origina a distorção do cristal, tendo um deslocamento radial dos cátions Zr^{4+} presentes nas vizinhanças da vacância para a superfície do cristal e a camada de ânions nas vizinhanças da vacância contrai-se. Este comportamento também foi apresentado por Cohen, Morigana e Faber Jr. (1981). Estas distorções têm um padrão eletrostático mostrado na Figura 11. Em teoria, os autores mostram que as estabilizações do ZrO_2 em fase cúbica ou tetragonal podem ser alcançadas unicamente pela presença de vacâncias de oxigênio, indicando que as propriedades estruturais e eletrônicas nos ZrO_2 estabilizados são influenciadas pela desordem estrutural ao redor das vacâncias de oxigênio mais do que pela espécie catiônica envolvida.

Figura 11. Relaxação no cristal de átomos vizinhos a uma vacância isolada. Zr (circulo negro), O (circulo cinza), vacância (circulo branco) (FABRIS, PAXTON E FINNIS, 2002).

Outros trabalhos sugerem interações entre as vacâncias e os cátions adicionados no ZrO_2 , sendo que estas interações também afetam os parâmetros da rede do ZrO_2 . Assim, em função da concentração do cátion aditivo, existe a formação de associações de defeitos tipo aglomerados na forma $(M'_{\text{Zr}}:V'_{\text{O}})^\bullet$, (carga efetiva 1-), e $(2M'_{\text{Zr}}:V'_{\text{O}})^\times$, (carga efetiva neutra), sendo que as grandezas destas interações são dependentes da energia de ligação cátion aditivo-vacância de oxigênio (KILNER et al., 1983; BUTLER et al., 1983; ZACATE et al., 2000).

Estas considerações indicam que não só as características dos cátions utilizados como aditivos exercem influência na estrutura da rede cristalina, mas também a presença das vacâncias de oxigênio formadas e suas interações com o Zr^{4+} ou com os cátions aditivos. Porém, como discutido anteriormente, ainda não é claro como acontecem estes fenômenos.

O tamanho do cristal e os valores da largura a meia altura do pico principal estão apresentados na Tabela 6 e seguem a mesma tendência da série YZ, com a contínua diminuição do tamanho do cristal conforme cresce o teor do La_2O_3 .

Tabela 6 - FWHM e diâmetro médio das partículas dos suportes LZ.

Suporte	FWHM	D (nm)
Z	0,015	9,7
4LZ	0,033	4,3
8LZ	0,038	3,7
12LZ	0,046	3,1

A Figura 12 mostra os difratogramas de DRX da série de suportes CZ. Os difratogramas referidos nesta série apresentam o mesmo comportamento observado nas duas

séries de suportes anteriores (YZ e LZ). O resultado apresentado nos DRX das soluções sólidas CZ também foi observado por Takeguchi et al. (2003) que apresentaram perfis de DRX para soluções sólidas de CaO–ZrO₂ com várias proporções de CaO calcinadas a 400°C e 800°C, onde eles indicam a estabilização da fase tetragonal para as amostras submetidas à temperatura de calcinação de 800°C com o correspondente aumento da largura a meia altura do pico relativo ao plano (111). Isto indica que a formação da solução sólida desfavorece o crescimento dos cristalitos do suporte. O deslocamento do pico relativo ao plano (111) para menores ângulos de Bragg também é observado, como nos casos anteriores, mostrando que a substituição do cátion Zr⁴⁺ (0,84 Å) pelo cátion Ca²⁺ (0,99 Å) aumenta a distância interplanar na rede do ZrO₂. Não foram detectados sinais relativos ao CaO puro.

Um comportamento similar é apresentado por Wang et al. (2006), onde para altas concentrações de CaO na rede do ZrO₂ existe uma maior concentração de cátions Ca²⁺ na superfície do que no “bulk”. O aumento no teor de CaO origina o alargamento e menor intensidade nos picos dos suportes CZ, indicando uma diminuição do tamanho dos cristalitos. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados a partir do pico relativo ao plano (111) são apresentados na Tabela 7. Pyda e Haberkö (1987) mostram tamanhos de cristalitos ligeiramente maiores, da ordem de 10nm para a fase tetragonal e 15nm para a fase monoclinica.

Tabela 7 - FWHM e diâmetro meio das partículas dos suportes CZ.

Suporte	FWHM	D (nm)
Z	0,015	9,7
4CZ	0,026	5,5
8CZ	0,032	4,4
14CZ	0,033	4,4

Como apresentado na Tabela 7, para adição superior a 8% mol de CaO na rede do ZrO_2 , o tamanho do cristalito permanece constante. A presença de picos alargados no DRX é coerente com os pequenos tamanhos dos cristalitos e das áreas BET.

Figura 12. Difrátogramas de Raios-X dos suportes CZ (CaO-ZrO_2). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.

São apresentadas na Figura 13 as análises de DRX dos suportes de ZrO_2 estabilizada com MgO . Os teores de MgO foram escolhidos para garantir a diluição total deste óxido na matriz de ZrO_2 na temperatura em que foram preparados (MARCOS e GOUVÊA, 2004).

Todos os suportes de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ apresentaram praticamente o mesmo perfil de DRX que pertence à fase tetragonal do ZrO_2 . Porém, verifica-se o deslocamento do pico referente ao plano (111) para ângulos de Bragg maiores, contrariamente ao que acontece nas outras séries de suportes. O deslocamento relativo deste pico pode ser devido à contração da rede cristalina da ZrO_2 pela substituição de um cátion Zr^{4+} por um Mg^{2+} , que tem um menor raio iônico (0,84 Å e 0,65 Å, respectivamente), originando a distorção da rede. O deslocamento do pico referente ao plano (111) indica a formação da solução sólida referente a estes óxidos.

Resultados similares na estabilização da fase tetragonal em contraposição à fase monoclinica também são apresentados por Wen et al. (1986) para a mesma faixa de teor de MgO utilizada neste estudo. Não foram observados picos relativos ao MgO ($2\theta = 36,9; 46,9; 62,3; 78,6^\circ$ - JCPDS 4-829), o que indica que ele não se encontra formando outra fase cristalina, mas solubilizado na rede cristalina da ZrO_2 , ou possivelmente na forma de microcristalitos não detectáveis pelo DRX. Nesta solubilização há a geração de vacâncias de oxigênio, originadas para compensar a diferença de valência entre os cátions Zr^{4+} e Mg^{2+} . A Tabela 8 apresenta os tamanhos médios dos cristalitos, onde se observa que eles praticamente não sofrem variação. Por outro lado, estas séries de soluções sólidas exibem um maior tamanho de cristalito que as séries anteriores. A invariabilidade dos tamanhos dos cristalitos na série MZ corrobora com os resultados de área superficial BET, onde também não ocorreu variação significativa. MARCOS e GOUVÊA (2004) fizeram um estudo detalhado deste sistema MgO- ZrO_2 apresentando resultados similares no deslocamento do pico relativo ao plano (111) para maiores ângulos de Bragg, e eles apresentam um limite de solubilidade para o MgO no ZrO_2 de 8,6% mol (onde indicam a obtenção de uma energia livre suficiente para estabilizar os cátions Mg^{2+} sem necessidade de formar uma segunda fase), limite a partir do qual existe um aumento da área superficial específica atribuído à segregação de microcristais de MgO na superfície da solução sólida MgO- ZrO_2 formada. De acordo com o sugerido por Marcos e Gouvêa (2004), o constante valor da área BET em nosso estudo, indicaria que não existe fase de MgO segregada em uma concentração significativa para que aumente a área superficial. Em outro estudo realizado por Gocmez e Fujimori (2007), para sistemas MgO- ZrO_2 sintetizados em condições próximas às nossas, ocorrem sinais de DRX de MgO para teores acima de 15% mol, tendo seus valores de tamanho de cristalito entre 24 a 29nm. Todos estes estudos estão de acordo com os resultados apresentados para a série de suportes MZ.

Tabela 8 - FWHM e diâmetro médio das partículas dos suportes MZ.

Suporte	FWHM	D (nm)
Z	0,015	9,7
2MZ	0,017	8,2
4MZ	0,017	8,2
8MZ	0,017	8,2

Figura 13. Difrátogramas de Raios-X dos suportes MZ (MgO-ZrO₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.

De uma forma geral, todos os suportes apresentaram tamanhos de partículas na escala nanométrica entre 6,7 e 3,1nm. O aumento na concentração dos aditivos no ZrO₂ diminuiu tanto o tamanho do cristalito quanto a área superficial, indicando que os aditivos reduzem a

energia livre superficial das partículas de ZrO_2 , decrescendo o tamanho das partículas acompanhado de uma melhor estabilização da fase tetragonal. Para todas as séries de suportes, os menores teores de aditivos utilizados foram suficientes para estabilizar a fase tetragonal (QUINELATO et al., 2000).

5.2.2 Difração de Raios-X dos catalisadores

As Figuras 14-17 apresentam os padrões dos catalisadores de níquel impregnados sobre os suportes aqui sintetizados. Além dos picos referidos aos suportes, discutidos anteriormente, observam-se picos em ângulo de Bragg localizados em $2\theta = 37,3$ e $43,3^\circ$, os quais foram identificados como os picos de difração da fase NiO (JCPDS 44-1159). A presença de outros compostos relativos ao níquel poderia ser esperada, assim como a possibilidade da formação de estruturas tipo perovskitas com o lantânio (LaNiO_3), como mostrado por Barbero et al. (2003), ou a formação de soluções sólidas com o MgO ($\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$), as quais apresentam picos de difração nas mesmas posições do MgO (PDF- 04-0829), como apresentado por Prabhu et al. (1999). Porém, nenhuma destas estruturas foi detectada pela técnica de DRX, possivelmente porque os aditivos La_2O_3 e MgO encontram-se fortemente interagidos e estáveis dentro da rede do ZrO_2 , sobre a qual foi impregnada o níquel, tendo este pouca interação com o “bulk” do suporte. Por outro lado, existe a possibilidade de que o níquel esteja interagindo com os cátions La^{3+} e Mg^{2+} localizados na superfície das soluções sólidas formadas nas séries de suportes LZ e MZ, porém pela concentração dos aditivos, esperava-se que estas fases aparecessem em uma maior proporção nos suportes que contêm os maiores teores de aditivos (12LZ e 8MZ), mas tais espécies não foram observadas. Entretanto, é possível a existência em baixa proporção, não detectável pelo DRX.

Interações entre o NiO e as soluções sólidas do tipo YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) foram mostradas por Mori et al. (2003), para condições muito drásticas de calcinação, 1500°C , porém a solubilidade do NiO dentro da solução sólida YSZ é muito baixa ($<1\%$ mol). Chen, Deng e Shen (1994) fizeram estudos de solubilidade de NiO em YSZ na faixa de 5-15% mol de NiO, e mostraram solubilidades do NiO na rede do YSZ. Resultados similares são apresentados por Kuzjukevics e Linderroth (1997) para amostras calcinadas a 1500°C onde mostram solubilidades do NiO $< 1,5\%$ mol. Estes estudos demonstram a possibilidade do Ni^{2+} solubilizar-se na rede do YSZ em altas temperaturas de calcinação, mas em baixa proporção o que indica que nas condições aqui utilizadas, o NiO não se encontra solubilizado nas soluções sólidas de ZrO_2 sintetizadas.

Figura 14. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiYZ. (O) NiO.

Figura 15. Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiLZ. (O) NiO.

Figura 16. Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiCZ. (O) NiO.

Figura 17. Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiMZ. (O) NiO.

5.3 Redução a temperatura programada (RTP)

5.3.1 RTP dos suportes

As Figuras 18-21 mostram as análises de RTP dos suportes sintetizados, assim como dos óxidos puros dos quais derivam. Para todas as medidas, após ter alcançado a temperatura de redução de 1000°C, esta foi mantida constante. Para as análises quantitativas de consumo de hidrogênio, todos os picos foram deconvoluídos e integrados.

A Figura 18 apresenta as curvas de RTP da série de suportes YZ, assim como dos óxidos Y_2O_3 (Y) e ZrO_2 (Z). Os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 9.

Figura 18. Perfis de RTP dos suportes YZ e de seus óxidos precursores ZrO_2 (Z) e Y_2O_3 (Y).

Para as amostras de ZrO_2 (Z) e Y_2O_3 (Y) foi utilizada uma massa de 50mg de óxido que corresponde a valores de $40,6 \times 10^{-5}$ e $15,4 \times 10^{-5}$ mol, respectivamente, sendo os consumos de hidrogênio para a ZrO_2 de $1,83 \times 10^{-5}$ mol e para a Y_2O_3 de $0,16 \times 10^{-5}$ mol. Estes valores correspondem a 2,25% e 0,24% da redução total esperada para a ZrO_2 e a Y_2O_3 , respectivamente. Estes baixos valores de redução são característicos destes tipos de óxidos. A redução da ZrO_2 é restrita à redução do cátion Zr^{4+} para Zr^{3+} , acontecendo unicamente na superfície e/ou na subcamada superficial da ZrO_2 (DOW, WANG e HUANG, 1996; SHIMOKAWABE, ASAKAWA e TAKESAWA, 1990).

Tabela 9 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes YZ e de seus óxidos precursores.

Suporte	Consumo de H_2 (mol) $\times 10^{+5}$ *				
		ρ	θ	ω	total
Y	0,16	----	----	----	0,16
Z	1,83	----	----	----	1,83
4YZ	----	0,36	----	----	0,36
8YZ	----	0,85	0,76	0,51	2,12
12YZ	----	0,88	1,42	1,22	3,52

* Massa de amostra: 50mg de suporte.

Considerando os perfis de RTP dos suportes YZ, observa-se que eles têm um comportamento redutivo diferente se for considerada a contribuição individual em mols dos óxidos que os compõem (ZrO_2 e a Y_2O_3), de modo que outros fatores devem estar influenciando o comportamento redutivo destes suportes. Assim, deveria ser esperado em função dos mols de ZrO_2 nos suportes 4YZ, 8YZ e 12YZ, um consumo em mols de hidrogênio de $1,72 \times 10^{-5}$; $1,61 \times 10^{-5}$ e $1,51 \times 10^{-5}$, respectivamente, sendo que estes valores não correspondem aos valores experimentais de consumo dos mols de hidrogênio obtidos para o 4YZ, 8YZ e 12YZ de $0,36 \times 10^{-5}$; $2,12 \times 10^{-5}$ e $3,52 \times 10^{-5}$, respectivamente. Ao contrário do que poderia se esperar, o consumo de hidrogênio aumenta com o aumento do teor de Y_2O_3 presente em cada suporte YZ. Na Figura 18 observa-se a presença de três picos de redução; “ ρ ”, “ θ ” e “ ω ”, sendo que os picos θ e ω aparecem quando o teor de Y_2O_3 nos suportes YZ alcança 8%mol.

Considerando os valores numéricos de consumo de hidrogênio do pico ρ , ele praticamente duplica (de $0,36 \times 10^{-5}$ mol para $0,85 \times 10^{-5}$ mol) quando o teor de Y_2O_3 aumenta de 4% para 8%, sendo este valor mantido constante quando o teor de Y_2O_3 alcança a proporção de 12%mol.

Por outro lado, os valores de consumo de hidrogênio do suporte 8YZ (com 8%mol de Y_2O_3) para o pico θ e o pico ω são $0,76 \times 10^{-5}$ mol e $0,51 \times 10^{-5}$, respectivamente. Quando se aumenta o teor de Y_2O_3 no suporte 12YZ (com 12%mol de Y_2O_3), os valores de consumo de hidrogênio do pico θ e o pico ω praticamente duplicam-se para $1,42 \times 10^{-5}$ e $1,22 \times 10^{-5}$ mol, respectivamente.

Das observações feitas acima é destacável que com o aumento do teor de Y_2O_3 nos suportes, sempre se aumenta o consumo de hidrogênio para cada pico, mas para o pico ρ o consumo de hidrogênio estabiliza-se quando o teor de Y_2O_3 alcança 8%mol (8YZ). Este comportamento sugere que as espécies envolvidas na redução do pico ρ são limitadas,

enquanto que as espécies que originam os picos θ e ω continuam aumentando. Cabe destacar que na literatura há estudos utilizando suportes baseados em ZrO_2 , porém estudos de RTP feitos para os suportes aqui sintetizados não têm sido encontrados (CHEN et al., 2001; WANG et al., 2001a; DONG et al., 2002b; MORI et al., 2003; DONGARE et al., 2004).

Dow, Wang e Huang (1996), em estudos de catalisadores de cobre suportados em YSZ (ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3), apresentam um perfil de redução do suporte YSZ, onde este perfil apresenta bastante concordância com os perfis de redução da série de suportes YZ aqui preparados, porém os autores utilizaram o suporte YSZ com só um teor de Y_2O_3 (8%mol). Eles mostraram a presença de um pico de redução ao redor de 650°C , sendo seu consumo de hidrogênio de $9,5\text{-}10 \times 10^{-6}$ mol. Este consumo foi atribuído à redução do oxigênio superficial localizado nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio do YSZ, e apresenta valores similares ao consumo experimental de hidrogênio relativo ao pico ρ do suporte 8YZ, (aqui preparado). Similarmente, o suporte 4YZ apresenta aproximadamente a metade do consumo de hidrogênio do catalisador 8YZ, este fato indica que a quantidade de Y_2O_3 inserido dentro da rede cristalina da ZrO_2 , na síntese dos suportes YZ, afeta o comportamento redutivo destes suportes. A natureza do pico ρ foi explicada por Dow, Wang e Huang (1996) por meio das reações 49 e 50:

onde $V_o^{\cdot\cdot}$ é uma vacância de oxigênio superficial e O_c^{2-} é um íon oxigênio superficial.

Seguindo o mesmo raciocínio, a presença do pico ρ , encontrado neste trabalho, pode ser atribuída ao consumo de hidrogênio pelos íons oxigênio na superfície do suporte localizados na vizinhança das vacâncias de oxigênio superficiais, sendo que estas vacâncias de oxigênio são responsáveis pela ativação da molécula de hidrogênio. Comportamentos redutivos similares foram apresentados para o CeO_2 (WANG et al., 2001a; BERNAL et al.,

1997; SASIKALA et al., 2001), o qual tem características semelhantes com relação à estrutura e à presença de vacâncias de oxigênio superficiais.

A natureza dos picos θ e ω não foi mostrada até agora, mas como foi mencionado anteriormente, seu comportamento está relacionado à quantidade de Y_2O_3 dentro da rede cristalina da ZrO_2 . A introdução do cátion Y^{3+} substituindo o cátion Zr^{4+} , não só estabiliza a estrutura cristalina da ZrO_2 , mas também possibilita a existência de vacâncias de oxigênio para preservar a eletroneutralidade da rede cristalina da ZrO_2 . Comparando o suporte 8YZ aqui preparado com o suporte YSZ apresentado por Dow, Wang e Huang (1996), com o mesmo teor de Y_2O_3 , a presença dos picos θ e ω , pode ser devida ao método de síntese utilizado, o que provoca uma grande diferença na área BET, $30,01m^2.g^{-1}$ para o suporte 8YZ enquanto que o YSZ preparado por Dow, Wang e Huang (1996) foi de $10m^2.g^{-1}$. Esta maior área, no suporte 8YZ, permite uma maior exposição de vacâncias de oxigênio na superfície, permitindo uma maior ativação da molécula de hidrogênio segundo as reações 49 e 50. Os picos θ e ω sugerem que outros ambientes na superfície podem estar envolvendo outros mecanismos de redução. A duplicação no consumo de hidrogênio para estes picos, quando o teor de Y_2O_3 incrementa-se de 8%mol (8YZ) para 12%mol (12YZ), sugere que as vacâncias de oxigênio superficiais aumentam aproximadamente na mesma proporção, indicando a possível participação das vacâncias superficiais de oxigênio beneficiando o mecanismo de redução dos suportes.

A Figura 19 apresenta os perfis de RTP da série de suportes LZ, assim como dos óxidos La_2O_3 e ZrO_2 . Os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 10.

Figura 19. Perfis de RTP dos suportes LZ e de seus óxidos precursores ZrO_2 (Z) e La_2O_3 (L).

Similarmente aos perfis de redução da série YZ, a série de suportes LZ apresenta picos com o mesmo perfil de redução, porém observam-se diferenças que serão discutidas a seguir.

Tabela 10 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes LZ e de seus óxidos precursores.

Suporte	Consumo de H_2 (mol) $\times 10^{+5}$ *			
		θ	ω	total
L	1,09	----	----	1,09
Z	1,83	----	----	1,83
4LZ	----	1,1	----	1,1
8LZ	----	2,29	0,81	3,1
12LZ	----	2,45	2,23	4,69

* Massa de amostra: 50mg de suporte.

Na Figura 19, para a série de suportes LZ, observam-se dois picos de redução θ e ω , cujas intensidades aumentam conforme se aumenta o teor de La_2O_3 no suporte. Observa-se no pico θ que este apresenta um ombro ao redor de 775°C cuja área não foi possível de integrar, de modo que para efeito de consumo de hidrogênio, o pico será considerado aqui como um só. Os mols correspondentes à massa de 50mg utilizada para a análise de RTP do óxido La_2O_3

correspondem a $15,35 \times 10^{-5}$ mols, e o consumo em mols de hidrogênio experimental foi de $1,09 \times 10^{-5}$ mol indicando um baixo nível de redução, característico deste óxido (Bernal et al., 1997). Considerando os mols do ZrO_2 ($40,6 \times 10^{-5}$ mol), a porcentagem de redução da La_2O_3 é aproximadamente 50% maior que a do ZrO_2 . Como no caso da série YZ, o consumo de hidrogênio na série LZ, não é proporcional com a contribuição individual de cada óxido. Se isto ocorresse, se esperaria um consumo em mols de hidrogênio de $1,76 \times 10^{-5}$; $1,68 \times 10^{-5}$ e $2,4 \times 10^{-5}$ para o 4LZ, 8LZ e 12LZ, respectivamente, sendo que quando comparados com os valores experimentais mostrados na Tabela 10 diferem marcadamente, indicando que as interações do La_2O_3 , quando inserido na rede cristalina do ZrO_2 , modificam seu comportamento redutivo na ordem crescente: $4\text{LZ} < 8\text{LZ} < 12\text{LZ}$. Este fato pode estar relacionado ao aumento da presença de vacâncias de oxigênio, principalmente na superfície dos suportes, quando é incrementado o teor de La_2O_3 e este aumento na complexidade do processo redutivo leva ao surgimento de um pico adicional de redução (ω) para os suportes 8LZ e 12LZ, como mostrado na Figura 19.

Em relação ao pico θ , seu consumo de hidrogênio é aproximadamente duplicado de $1,1 \times 10^{-5}$ para $2,29 \times 10^{-5}$ mol quando o teor da La_2O_3 , nos suportes LZ, é também duplicado de 4% para 8% (4LZ e 8LZ, respectivamente). Para o suporte 12LZ o valor correspondente ao consumo de hidrogênio do pico ω foi de $2,45 \times 10^{-5}$ mol, sendo este valor mantido praticamente constante quando comparado ao consumo de hidrogênio do mesmo pico no suporte 8LZ, o que indica que as espécies que originam este pico são limitadas. Os valores de consumo de hidrogênio obtidos na série LZ também se encontram dentro da ordem de grandeza apresentadas na literatura (DOW, WANG e HUANG, 1996).

Por outro lado, como foi mencionado anteriormente, o nível de substituição do cátion Zr^{4+} pelo cátion La^{3+} , origina uma maior presença de vacâncias de oxigênio para compensar a deficiência de carga positiva na rede e esta maior presença de vacâncias de oxigênio

possibilita uma maior ativação do hidrogênio para a redução. Segundo a discussão apresentada sobre a redução das espécies presentes nos suportes YZ, se pode afirmar que concorda com os níveis de redução na série LZ.

As vacâncias de oxigênio se encontram tanto no “bulk”, quanto na superfície dos suportes LZ, de forma que a concentração de vacâncias de oxigênio superficial pode ser afetada pela área superficial do suporte, sendo que a diminuição da área superficial e o aumento na concentração do aditivo La^{3+} originam uma maior concentração de vacâncias na superfície. Segundo os valores apresentados na Tabela 4, a área BET foi de 64,13; 46,11 e $27.21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para os suportes 4LZ, 8LZ e 12LZ respectivamente, o decréscimo nas áreas superficiais pode explicar o aumento no nível de redução na série de suportes LZ por efeito das vacâncias seguindo os mecanismos das reações 49 e 50.

A respeito do pico ω , este não foi detectado no suporte 4LZ e aparece só quando o teor de La_2O_3 é 8%mol (8LZ) ou maior. Observa-se que o consumo de hidrogênio aumenta de $0,81 \times 10^{-5}$ para $2,23 \times 10^{-5}$ mol para os suportes 8LZ e 12LZ, respectivamente, onde o aumento deste pico com o aumento do teor de La_2O_3 , pode estar indicando a aparição de outros ambientes, como aglomerados de vacâncias de oxigênio que poderiam conduzir a uma maior polarização das moléculas de hidrogênio, facilitando a redução dos suportes. Como foi apresentado por Bernal et al. (1997), as análises de RTP da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ mostram uma melhor redução desta quando comparada ao CeO_2 puro, sendo a redução atribuída ao cátion Ce^{4+} e não ao cátion La^{3+} . Chen e Yan (1997) também mostram uma baixa redução para a La_2O_3 a 650°C . Estes fatos justificam uma maior contribuição na redução por parte do cátion Zr^{4+} para Zr^{3+} pelo mecanismo explicado por Dow, Wang e Huang (1996).

A Figura 20 apresenta os perfis de RTP da série de suportes CZ, assim como dos óxidos CaO e ZrO_2 . Os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 11. As massas de 50mg dos óxidos da ZrO_2 (Z) e CaO (C) correspondem a $40,6 \times 10^{-5}$

mol e $89,3 \times 10^{-5}$ mol, respectivamente, sendo os valores de consumo de hidrogênio correspondentes a $1,83 \times 10^{-5}$ mol e $1,1 \times 10^{-5}$ mol. Estes valores correspondem a 2,25% e 1,23% dos mols totais do ZrO_2 e o CaO submetidos a redução. Na Figura 20 pode-se observar que, como no caso dos suportes YZ e LZ, o incremento do teor de CaO nas soluções sólidas CZ origina um aumento no nível de redução destes.

Figura 20. Perfis de RTP dos suportes CZ e de seus óxidos precursores ZrO_2 (Z) e CaO (C).

Tabela 11 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes CZ e de seus óxidos precursores.

Suporte	Consumo de H_2 (mol) $\times 10^{+5}$ *		
	α	β	total
C	--	--	1,10
Z	--	--	1,83
4CZ	0,34	--	0,34
8CZ	0,35	0,05	0,40
14CZ	1,84	0,34	2,18

* Massa de amostra: 50mg de suporte.

Estudos de RTP relacionados a soluções sólidas de CaO- ZrO_2 são poucos e pode-se citar o trabalho de Takeguchi et al. (2003) em sistemas Ni/CaO- ZrO_2 que apresentam perfis de RTP onde mostram um pico de redução em temperaturas menores do que 300°C para o

suporte CaO-ZrO_2 . Este valor difere dos valores encontrados neste trabalho, devido à diferença na temperatura de síntese das soluções sólidas, sendo que Takeguchi et al. (2003) utilizaram uma temperatura de calcinação de 400°C por 4h e no trabalho aqui realizado foi de 750°C por 3h, como apresentado no capítulo de síntese dos suportes.

Os argumentos utilizados para explicar o comportamento redutivo das soluções sólidas YZ e LZ são também válidos para esta série de suportes CZ. Na série de suportes CZ, observa-se a aparição de um pico a aproximadamente 873°C com consumo de hidrogênio proporcional ao aumento do teor de CaO nos suportes. O pico (α) a uma menor temperatura, 789°C , tem um consumo de hidrogênio praticamente constante de $0,34\text{-}0,35 \times 10^{-5}$ mol para os suportes 4CZ e 8CZ, sendo que com o aumento no teor de CaO no suporte 14CZ este comportamento é alterado drasticamente. Os difratogramas de DRX destes suportes não apresentam diferenças significativas, porém com o incremento do teor de CaO as áreas superficiais diminuem em valores aproximados de $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (79,9; 69,8 e $58,8\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para os suportes 4CZ, 8CZ e 14CZ respectivamente). Este decréscimo na área superficial, assim como o aumento no teor de Ca^{2+} conduzem a um incremento no número de vacâncias de oxigênio na superfície (como acontece nas séries de suportes YZ e LZ).

Como explicado anteriormente, a maior concentração de vacâncias de oxigênio superficiais, produto da diminuição da área BET com o incremento do teor de CaO nos suportes CZ, são as que originam estes aumentos de consumo de hidrogênio, conforme observado no perfis de RTP. O grande valor de consumo de hidrogênio no suporte 14CZ sugere uma grande concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, comparada aos outros suportes com menores teores de CaO . A natureza do comportamento redutivo do suporte 14CZ não é clara, devido possivelmente à aparição de novas interações como associações de defeitos entre o cátion adicionado e as vacâncias de oxigênio ou aglomerados

de vacâncias, que surgem como resultado da grande concentração do cátion Ca^{2+} na rede cristalina da ZrO_2 (LEE e YOSHIMURA, 2001; YAMAMURA et al., 1998).

Li e Hafskjold (1995), mediante estudos de condutividade elétrica para sistemas de ZrO_2 estabilizada com Y, sugerem que com o aumento na concentração do aditivo na rede cristalina da ZrO_2 , o ambiente dos cátions Y^{3+} encontra-se mais desordenado que o dos cátions Zr^{4+} , sendo que as vacâncias de oxigênio formadas nesta solução sólida encontram-se mais perto das vizinhanças dos cátions Y^{3+} devido ao seu aumento, sendo que nas vizinhanças dos aglomerados de Y^{3+} - Y^{3+} ocorre “captura” de mais vacâncias de oxigênio que nas espécies de Y^{3+} isoladas, sendo que esta tendência cresce com o aumento da concentração de Y_2O_3 no ZrO_2 .

Por outro lado, o número de vacâncias superficiais relativas à área BET de cada suporte CZ apresenta valores de 5,12; 6,9 e $44,66 \times 10^{18}$ vacâncias. m^{-2} para o suporte 4CZ, 8CZ e 14CZ, respectivamente, estes valores estão de acordo com valores similares apresentados por Dow, Wang e Huang (1996) e Silver, Hou e Ekerdt (1989).

A Figura 21 apresenta os perfis de RTP da série de suportes MZ, assim como dos óxidos MgO e ZrO_2 e os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 12. Os mols correspondentes a 50mg de amostra de MgO correspondem a $124,03 \times 10^{-5}$ mols, sendo que a percentagem do MgO reduzido correspondente a 1,95% do total do MgO submetido a redução.

Estes suportes apresentam um só pico de redução, que em função do incremento na carga de MgO , na solução sólida ZrO_2 - MgO (MZ), desloca-se de 705°C até 770°C . Estes suportes MZ apresentam picos de redução com máximos em temperaturas inferiores às das outras séries de suportes. Em relação aos óxidos puros (M e Z) estes têm um maior consumo de H_2 comparados aos suportes MZ, devido possivelmente a uma maior estabilidade térmica

da solução sólida MZ. Diferenças estruturais podem ser notadas nos DRX da série MZ quando comparada aos outros resultados de DRX das séries YZ, LZ e CZ.

A inclusão de um cátion com menor raio iônico ($0,65\text{\AA}$) em relação ao raio iônico do Zr^{4+} conduz a uma contração da rede cristalina que leva à diminuição da distância interplanar na rede cristalina do ZrO_2 , o que pode estar dificultando a mobilidade do oxigênio no processo de redução. Com o aumento do teor de MgO deveria existir um aumento no número de vacâncias de oxigênio superficiais, que permitiriam um maior grau de redução, mas como se pode observar nos resultados das áreas BET, estas permanecem praticamente constantes com o incremento do MgO, contrariamente ao que acontece com os outros aditivos (La^{3+} , Y^{3+} e Ca^{2+}), onde suas áreas BET diminuem com o aumento no teor dos aditivos deixando uma maior concentração superficial de vacâncias de oxigênio, que beneficiam os processos redutivos.

Considerando os resultados das áreas BET, a série MZ apresenta uma menor concentração superficial de vacâncias o que não permite uma melhora na redutibilidade quando comparada às outras séries de suportes. Por outro lado, o deslocamento para menores temperaturas dos picos de redução indica que o efeito das vacâncias de oxigênio superficial disponíveis ainda beneficia a redução dos suportes, mas em menor intensidade que nas outras séries pelas razões já discutidas.

Em relação ao consumo de H_2 , observa-se um aumento no consumo de H_2 do suporte 2MZ para o 4MZ, seguida de uma diminuição para o suporte 8MZ, este fato pode ser devido ao suporte com 8%mol de MgO encontrar-se no limite de solubilidade do MgO no ZrO_2 , como citado anteriormente no trabalho de Marcos e Gouvêa (2004). Ainda pode existir a possibilidade de formar-se uma segunda fase micro dispersa de MgO fora da solução sólida MgO- ZrO_2 e esta fase não pode ser detectada por DRX devido possivelmente a sua alta dispersão e baixa concentração.

Figura 21. Perfis de RTP dos suportes MZ e de seus óxidos precursores ZrO_2 (Z) e MgO (M).

Tabela 12 - Valores de consumo de hidrogênio dos suportes MZ e de seus óxidos precursores.

Suporte	Consumo de H_2 (mol) $\times 10^{+5}$ *		
	θ	total	
M	----	2,42	2,42
Z	----	1,83	1,83
2MZ	0,41	----	0,41
4MZ	0,63	----	0,63
8MZ	0,44	----	0,44

* Massa de amostra: 50 mg de suporte.

5.3.2 RTP dos catalisadores

As Figuras 22-25 mostram os perfis de RTP dos catalisadores sintetizados. Para todas as medidas, após ter alcançado a temperatura de redução de 1000°C , esta foi mantida constante. Para as análises quantitativas de consumo de hidrogênio, foi utilizado um padrão de CuO e todos os picos foram deconvoluídos e integrados.

A Figura 22 mostra as curvas de RTP da série de catalisadores 5NiYZ, assim como os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 13. A redução destes catalisadores de níquel tem sido estudada, sendo que, em geral, os perfis de redução apontam a presença de dois tipos de espécies de NiO : uma interagindo fortemente com o

suporte e outra mais fracamente. Mori et al. (2003) mostram uma detalhada investigação via RTP de interações entre o NiO e YSZ (ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃) onde as condições de pré-tratamento e procedimentos de preparação são avaliadas para uma composição do YSZ constante (sem especificar o teor de Y₂O₃). Porém, para as amostras aqui preparadas, foi investigado o comportamento redutivo de uma massa constante de NiO (5% em massa) com modificações na composição do suporte Y₂O₃-ZrO₂.

Nos perfis de RTP da Figura 22, podem ser observados três picos, sendo os dois primeiros, em menor temperatura de redução, atribuídos à redução de espécies de NiO (denominadas α e β) e um terceiro pico (γ) em maior temperatura, atribuído à redução do suporte. A quantidade de hidrogênio consumido por todos os catalisadores foi ao redor de 4×10^{-5} mol de hidrogênio, que é consistente com o consumo para uma amostra de 0,50mg de NiO puro de $4,2 \times 10^{-5}$ mol de hidrogênio.

Figura 22. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiYZ. Condições de operação: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 5% H₂ em Ar, fluxo total: $30\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Massa de amostra, 50mg.

Tabela 13 - Consumo de hidrogênio relativo às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiYZ.

Catalisador	Consumo de H ₂ (mol H ₂) x 10 ⁺⁵ *			
	α	β	Total NiO ($\alpha+\beta$)	(γ) Suporte
5NiZ	1,43	2,67	4,10	0,23
5Ni4YZ	0,40	3,60	4,00	0,29
5Ni8YZ	1,56	2,60	4,16	0,43
5Ni12YZ	1,60	2,47	4,07	2,42

* Massa da amostra: 50mg de catalisador.

Considerando o pico α , a primeira característica é um contínuo deslocamento do máximo do pico para menores temperaturas conforme se aumenta o teor de Y₂O₃ na matriz Y₂O₃-ZrO₂. Este comportamento na redução do NiO tem um precedente nos estudos de Dow, Wang e Huang (1996) e Chen et al. (2001) com óxidos de cobre e platina, respectivamente, suportados em YSZ mostrando deslocamentos dos respectivos picos de redução para menores temperaturas quando comparados com os mesmos óxidos suportados em γ -Al₂O₃. Este comportamento pode ser explicado pela influência das vacâncias de oxigênio presentes nos suportes YSZ que podem promover a redução dos óxidos suportados em menores temperaturas.

Para o sistema CuO/YSZ, Dow, Wang e Huang (1996) sugerem que quando o CuO é suportado sobre o YSZ muitos aglomerados de CuO podem existir, e na interface, um oxigênio terminal do CuO pode estar localizado sobre uma vacância de oxigênio superficial do suporte YSZ. A forte afinidade entre eles poderia enfraquecer a ligação Cu-O, resultando em um íon oxigênio facilmente removível pelo hidrogênio adsorvido no catalisador. Outro mecanismo pode ocorrer quando uma molécula de hidrogênio passa através do catalisador CuO/YSZ, esta pode ser influenciada pela vacância de oxigênio ativando-a para formar uma espécie polarizada, H⁻.....H⁺, onde o grupo básico H⁻ tenderá a ser inserido dentro da vacância de oxigênio, enquanto o grupo ácido H⁺, tende a atacar o íon O²⁻.

Chen et al. (2001) no sistema Pt/YSZ, propõem que o hidrogênio pode dissociar-se a um íon hidreto e a um próton sobre as vacâncias de oxigênio do YSZ facilitando a redução da platina nas vizinhanças destas. Adicionalmente os perfis de RTP destes catalisadores com diferentes composições de Y_2O_3 no ZrO_2 , mostram um máximo no consumo de hidrogênio que coincide com um ótimo número de vacâncias de oxigênio sobre a amostra YSZ (9.8). Em função destes resultados, a redução das espécies de NiO suportados na série de soluções sólidas YZ parece seguir o mesmo comportamento apresentado pelos processos redutivos dos óxidos de cobre e platina, sendo que as interações entre as vacâncias de oxigênio superficiais e as espécies de NiO em contato com elas conduziram a um deslocamento para menores temperaturas de redução para estas espécies e um aumento no teor de Y_2O_3 nos suportes YZ conduz a um incremento no número de vacâncias de oxigênio na rede do Y_2O_3 - ZrO_2 , assim como na sua superfície. O contínuo deslocamento do pico α para menores temperaturas, proporcional ao aumento do Y_2O_3 , como apresentando na Figura 22, sugere um aumento no número de espécies de NiO interagindo com as vacâncias de oxigênio superficiais do suporte. Além disso, este deslocamento está acompanhado por um aumento no consumo do hidrogênio, ou seja, conforme se aumenta o teor de Y_2O_3 o consumo de hidrogênio, referente ao pico α , também aumenta desde $0,40 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni4YZ até $1,56 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni8YZ, indicando que com o incremento das vacâncias de oxigênio incrementa-se o número de espécies de NiO interagindo com elas. O consumo de hidrogênio de $1,60 \times 10^{-5}$ mol para o pico α do catalisador 5Ni12YZ mostra que as espécies de NiO influenciadas pelas vacâncias de oxigênio superficiais são provavelmente limitadas, devido à formação de aglomerados de NiO em quantidades similares as formadas sobre o catalisador 5Ni8YZ.

Como já comentado, o pico de redução α , foi atribuído a espécies de NiO diretamente influenciadas pelas vacâncias de oxigênio. Considerando os mols de hidrogênio consumidos

no pico α , as concentrações destas espécies NiO reduzidas (número de NiO/m² x10¹⁸) são 0,87; 6,26 e 7,62 para os catalisadores 5Ni4YZ, 5Ni8YZ e 5Ni12YZ, respectivamente. Considerando o pico de redução ρ (Figura 18), atribuído à redução dos íons oxigênios superficiais dos suportes YZ, localizados nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio superficiais, a concentração destas últimas (número de vacâncias /m² x10¹⁸) responsáveis pela formação do pico ρ são 0,78; 6,74 e 4,20 para os suportes 4YZ, 8YZ e 12YZ respectivamente. Em relação ao número de vacâncias obtidas no cálculo aproximado acima, estes resultados são compatíveis com valores sugeridos na literatura (SILVER, HOU e EKERDT, 1989; DOW, WANG e HUANG, 1996). Pode-se observar que a concentração das espécies responsáveis pelo pico α dos catalisadores e pelo pico ρ dos suportes são diretamente correspondentes, sugerindo que as vacâncias de oxigênio que promovem a redução do NiO (pico α) nos catalisadores, são aquelas que permitem o aumento na redução do pico ρ dos suportes. Pode então ser sugerido que as espécies que conduzem a aparição dos picos θ e ω na redução dos suportes encontram-se no “bulk” da solução sólida Y₂O₃-ZrO₂ não participando do mecanismo que catalisa a redução das espécies de NiO que conduzem ao pico α . Similarmente a redução do catalisador 5NiZ, que segue o mesmo comportamento, o consumo de hidrogênio para seu pico de redução a menor temperatura (α) é 1,43x10⁻⁵ mol H₂, dando 8,7x10¹⁸ espécies NiO.m⁻², enquanto o pico de redução ρ do suporte Z tem um consumo de hidrogênio de 0,99x10⁻⁵ mol, correspondendo a 6,05x10¹⁸ vacâncias.m⁻² sendo estes valores aproximados.

Na Tabela 13, é observado que o consumo de hidrogênio correspondente ao pico α cresce juntamente com o decréscimo do pico β , conforme aumenta o teor de Y₂O₃, sendo que o consumo total de hidrogênio na redução das espécies NiO permanece ao redor de 4x10⁻⁵ mol. Este comportamento indica um aumento no número de vacâncias de oxigênio superficial interagindo com espécies NiO reduzidas (pico α), e um decréscimo nas espécies NiO com

menor ou nenhum contato com as vacâncias de oxigênio superficiais dos suportes YZ (pico β).

Era esperado que o comportamento redutivo das espécies NiO seguisse uma tendência linear com o aumento do teor de Y_2O_3 , mas isto não aconteceu, devido possivelmente a que a adição de maiores teores de Y_2O_3 pode gerar novos compostos com diferentes propriedades do ZrO_2 puro, como associações entre o cátion Y^{3+} e as vacâncias de oxigênio interferindo no mecanismo de redução do NiO.

Considerando o pico γ nos perfis da Figura 22, observa-se que no catalisador 5NiZ este pico tem uma contribuição muito pequena de consumo de hidrogênio quando comparado ao suporte Z (Figura 18). Para os demais catalisadores a diminuição do pico γ é menos pronunciada. Em outras palavras, a presença do pico relativo à redução do suporte é mantida nos catalisadores suportados nas soluções sólidas. Isto pode ser explicado pelo efeito do Y_2O_3 na rede cristalina do ZrO_2 , estabilizando as vacâncias de oxigênio derivadas do des-balanço da carga eletrônica global nos suportes Y_2O_3 - ZrO_2 . Esta característica não é encontrada no suporte ZrO_2 puro, o qual parece perder suas vacâncias durante o processo de síntese dos catalisadores.

A Figura 23 mostra as curvas de RTP da série de catalisadores 5NiLZ, assim como os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 14.

Figura 23. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiLZ. Condições de operação: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 5% H_2 em Ar, fluxo total: $30\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Massa de amostra, 50mg.

Tabela 14 - Consumo de hidrogênio relativa às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiLZ.

Catalisador	Consumo de H_2 (mol H_2) $\times 10^{+5}$ *					
	α_1	α_2	$(\alpha_1 + \alpha_2)$	β	Total NiO	γ (suporte)
5NiZ	---	1,43	1,43	2,67	4,10	0,23
5Ni4LZ	0,22	0,73	0,95	3,13	4,08	0,76
5Ni8LZ	0,29	1,42	1,71	2,50	4,20	2,22
5Ni12LZ	0,54	1,34	1,88	2,25	4,13	4,83

* Massa da amostra: 50mg de catalisador.

Mediante os perfis de RTP apresentados, pode ser visto a presença de quatro picos de redução, sendo os três primeiros relativos à redução de espécies de NiO (denominados α_1 , α_2 e β) e o último pico (γ) atribuído à redução dos suportes. Nestes perfis é observado um contínuo deslocamento dos picos α para menores temperaturas de redução conforme se aumenta o teor de La_2O_3 nos suportes.

Poderia-se esperar a ocorrência de interações entre o NiO e o La₂O₃, como apresentado por Slagtern et al. (1996) e Barbero et al. (2003) que indicam estruturas tipo perovskitas de LaNiO₃, mas os difratogramas de DRX dos catalisadores na série 5NiLZ eliminam esta possibilidade. Também se poderia esperar um efeito individual de cada componente do suporte (La₂O₃ e ZrO₂), mas comparando as análises de RTP apresentadas por Requies et al. (2005) para catalisadores Ni/La₂O₃, elas não correspondem aos perfis de RTP encontrados na série 5NiLZ. Como no caso da série de catalisadores 5NiYZ, existe um efeito diferenciado quando o NiO é suportado nos óxidos La₂O₃-ZrO₂ como solução sólida (LZ). Da Tabela 14, observa-se que o consumo em mols de hidrogênio encontra-se ao redor de 4×10^{-5} , similar ao encontrado nos catalisadores da série YZ e próximos ao consumo de hidrogênio experimental de $4,2 \times 10^{-5}$ mol para a amostra de NiO puro.

Os diferentes picos de redução atribuídos ao NiO tem um comportamento redutivo similar aos apresentados para a série de catalisadores 5NiYZ, de modo que as atribuições já apresentadas para estes catalisadores podem ser consideradas válidas também para os catalisadores 5NiLZ. Então, segundo apresentado nos perfis de RTP dos suportes LZ, existe um incremento no número de vacâncias conforme se aumenta o teor de La₂O₃, sendo que estas vacâncias de oxigênio superficiais podem estar promovendo uma maior reatividade do H₂. O deslocamento dos picos de redução do NiO para menores temperaturas (Figura 23), juntamente com o incremento no consumo de hidrogênio destes picos (Tabela 14) mostra que o pico α_1 cresce desde um valor de consumo de hidrogênio de $0,22 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni4LZ até $0,54 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni12LZ. Para o pico α_2 , o consumo de hidrogênio vai de $0,73 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni4LZ, $1,42 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni8LZ e $1,34 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni12LZ. Em relação a este pico, há um decréscimo no consumo de hidrogênio quando se atinge um teor de 12% mol de La₂O₃ (catalisador 5Ni12LZ), porém, este decréscimo é acompanhado por um maior consumo

relativo a seu pico α_1 . De um modo geral, a soma do consumo de hidrogênio referente aos picos α_1 e α_2 aumenta com o aumento do teor de La_2O_3 e este contínuo aumento no consumo de hidrogênio é acompanhado por um decréscimo nos seus correspondentes picos β para todos os catalisadores 5NiLZ. (Tabela 14). Cabe mencionar novamente que o catalisador 5NiZ não segue esta tendência no consumo de hidrogênio, sendo que as modificações ocorridas nas soluções sólidas LZ provocam diferentes interações entre o Ni e os suportes LZ quando se compara com o catalisador 5NiZ.

O aumento no consumo do pico α_1 pode indicar uma interação entre um maior número de espécies NiO com o maior número de vacâncias de oxigênio superficiais disponíveis para a ativação da molécula de hidrogênio, beneficiando esta redução a menores temperaturas. O aumento do pico α_1 com uma duplicação aproximada no seu consumo de hidrogênio no catalisador 5Ni12LZ, assim como o máximo consumo em relação ao pico α_2 , atingido no catalisador 5Ni8LZ, parece estar relacionado ao comportamento redutivo dos suportes (Tabela 10). Assim, observa-se para o pico α_2 que seu comportamento redutivo tem a mesma tendência apresentado pelo pico θ em seus respectivos suportes. Da mesma forma, o forte aumento no consumo de hidrogênio do pico α_1 do catalisador 5Ni8LZ para o catalisador 5Ni12LZ corresponde ao mesmo comportamento do pico ω nos seus respectivos suportes. Em resumo, parece que as espécies que originam o pico ω podem estar controlando o comportamento redutivo das espécies NiO que originam o pico α_1 nos catalisadores. Por outro lado, observando o perfil de redução do catalisador 5NiZ, este não apresenta um pico de redução ω relativo a seu suporte (Figura 19), sendo esta a possível razão pela qual não existe pico de redução das espécies NiO que geram o pico α_1 neste catalisador.

Estes resultados sugerem um importante papel no comportamento redutivo das espécies de NiO. A natureza destas diferentes interações pode ser explicada considerando que

os picos α_1 podem ser originados pela direta interação entre o oxigênio do NiO com a vacância de oxigênio superficial presente na solução sólida $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, usada como suporte, mediante a redução na força da ligação Ni – O e catalisando sua redução na presença de hidrogênio. Além disso, o aumento do teor de La_2O_3 dentro da rede do ZrO_2 aumenta a densidade superficial das vacâncias de oxigênio originando um aumento na ativação do hidrogênio para a redução, onde pode estar sendo favorecida a polarização das moléculas de hidrogênio por parte das vacâncias de oxigênio (sitio ácido de Lewis), favorecendo uma redução indireta do NiO presente nas vizinhanças destas vacâncias, originando o pico α_2 , sendo esta interação menos energética que o mecanismo que conduz à formação do pico α_1 . Estas considerações seguem os mecanismos redutivos propostos por Dow, Wang e Huang (1996).

Com relação ao pico γ presente nos catalisadores, estes foram identificados como relativos à redução dos suportes. Seu comportamento redutivo já foi discutido previamente e os valores de consumo de hidrogênio são coerentes tanto para a série de suportes LZ, quanto para os catalisadores 5NiLZ. Por outro lado, o consumo do pico γ do catalisador 5NiZ foi de $0,23 \times 10^{-5}$ mol H_2 , valor muito menor quando comparado com seu consumo de hidrogênio sobre o suporte Z puro ($1,83 \times 10^{-5}$ mol H_2), mostrando uma instabilidade de suas vacâncias de oxigênio superficiais quando comparadas com o mesmo pico γ sobre os catalisadores da série 5NiLZ.

A Figura 24 mostra as curvas de RTP da série de catalisadores 5NiCZ, assim como os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 15. Nos perfis de RTP observa-se a presença de dois picos de redução, o primeiro pico α , com máximos ao redor de 425-457°C e o segundo pico β , com máximos ao redor de 590°C-609°C, estes picos foram atribuídos à redução de espécies de NiO em diferentes ambientes.

Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiCZ. condições de operação: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 5% H_2 em Ar, fluxo total: $30\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Massa de amostra, 50mg.

Tabela 15 - Consumo de hidrogênio relativo às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiCZ.

Catalisador	Consumo de H_2 (mol H_2) $\times 10^{+5}$ *		
	α	β	Total
5NiZ	1,43	2,67	4,10
5Ni4CZ	0,43	4,13	4,56
5Ni8CZ	0,65	4,00	4,65
5Ni14CZ	1,17	5,27	6,44

* Massa da amostra: 50mg de catalisador.

Como na série de catalisadores 5NiYZ e 5NiLZ, novamente observa-se uma diminuição na temperatura de redução (pico α) conforme se aumenta o teor do aditivo na rede do ZrO_2 , sendo que as explicações já apresentadas e discutidas em relação a atribuição das espécies de NiO para cada pico de redução são validas neste caso também.

Observa-se que o deslocamento para menores temperaturas do pico α é acompanhado pelo incremento no consumo do hidrogênio conforme se adiciona maior teor de CaO no suporte. Segundo os valores de consumo de hidrogênio apresentados na Tabela 15, o pico α

aumenta de $0,43 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni4CZ até $1,17 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni14CZ, correspondendo ao incremento do número de espécies de NiO interagindo com as vacâncias de oxigênio, tendência esta evidenciada também nos perfis de RTP dos suportes CZ. Por outro lado, para o pico β há certa discordância no comportamento do consumo de hidrogênio em relação ao pico α , quando comparado aos resultados encontrados na redução dos catalisadores 5NiLZ e 5NiYZ. Esta discordância é observada no catalisador 5Ni14CZ, que apresenta um consumo de hidrogênio de $5,27 \times 10^{-5}$ mol (pico β). Esta diferença pode ser atribuída à contribuição do consumo de hidrogênio por parte do suporte, pois como se pode observar na Figura 24, este catalisador apresenta um ombro ao redor de 900°C , identificado como o pico β na Figura 20, relativo à redução do suporte.

Como mostrado na Tabela 11, o consumo de hidrogênio do suporte 14CZ é muito maior quando comparado ao consumo dos suportes 4CZ e 8CZ. Considerando a massa de suporte presente no catalisador 5Ni14CZ utilizada no análise de RTP (46,86mg relativo a massa total do catalisador, 50mg) o consumo de hidrogênio relativo a esta massa de suporte é de $2,04 \times 10^{-5}$ mol. Subtraindo este valor do consumo de hidrogênio do pico β resulta em um consumo de hidrogênio de $3,23 \times 10^{-5}$ mol, referente à contribuição do NiO no pico β . Considerando esta hipótese a soma do pico α e a contribuição do NiO no pico β , daria um consumo de hidrogênio total das espécies de NiO de $4,4 \times 10^{-5}$, valor este próximo ao valor do consumo experimental do NiO puro de $4,2 \times 10^{-5}$ mol para o mesmo número de mols presentes nos catalisadores, o que pode confirmar a redução simultânea do NiO e do suporte no pico β do catalisador 5Ni14CZ. Seguindo o mesmo critério para os outros catalisadores, o consumo relativo à redução do NiO no pico β seria de $3,62 \times 10^{-5}$ mol e $3,43 \times 10^{-5}$ mol para os catalisadores 5Ni4CZ e 5Ni8CZ, respectivamente, que somados a seus respectivos picos α apresentam valores de consumo total de hidrogênio de $4,05 \times 10^{-5}$ mol e $4,08 \times 10^{-5}$ mol, valores estes que também estão próximos ao valor experimental do NiO puro. Considerando estes

valores de consumo de hidrogênio do NiO relativos ao pico β , confirma-se a tendência à diminuição no consumo de NiO no pico β conforme se aumenta o consumo de hidrogênio no pico α , como acontece nos catalisadores 5NiLZ e 5NiYZ.

A Figura 25 mostra as curvas de RTP da série de catalisadores 5NiMZ, assim como os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 16.

Figura 25. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiMZ. Condições de operação: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 5% H_2 em Ar, fluxo total: $30\text{mL}.\text{min}^{-1}$, massa de amostra, 10mg.

Tabela 16 - Consumo de hidrogênio relativa às áreas integradas nos perfis de RTP dos catalisadores 5NiMZ.

Catalisador	Consumo de H_2 (mol H_2) $\times 10^{+5*}$			
	α	β	γ	Total
5NiZ	1,43	2,67	---	4,10
5Ni2MZ	0,75	3,22	0,48	4,45
5N4MZ	0,16	3,38	1,33	4,87
5Ni8MZ	0,06	2,05	1,57	3,68

* Massa da amostra: 50mg de catalisador.

Na Figura 25 pode-se observar a presença de três picos, sendo identificado o terceiro pico (γ) como um ombro do pico β . A diferença deste perfil em relação às outras séries de catalisadores (5NiYZ, 5NiLZ e 5NiCZ) é uma tendência ao aumento da temperatura de redução dos catalisadores conforme vai se aumentando o teor do aditivo MgO no suporte. Porém, com o catalisador com menor teor de MgO (5Ni2MZ) o deslocamento do pico de redução α a menores temperaturas relativo ao pico de redução do catalisador 5NiZ ainda acontece. Porém, conforme se aumenta o teor de MgO, a temperatura de redução dos picos aumenta em relação ao catalisador 5NiZ. Por outro lado, o consumo total de hidrogênio aumenta do catalisador 5Ni2MZ para o catalisador 5Ni4MZ, decrescendo no catalisador 5Ni8MZ.

Comparando o comportamento redutivo dos catalisadores 5NiMZ relativo ao consumo de hidrogênio, observa-se que conforme se aumenta o teor de MgO no suporte, o pico α tem um forte decréscimo de $0,75 \times 10^{-5}$ mol no catalisador 5Ni2MZ até $0,06 \times 10^{-5}$ mol para o catalisador 5Ni8MZ, por outro lado o consumo de hidrogênio do pico β apresenta-se praticamente constante do catalisador 5Ni2MZ para o catalisador 5Ni4MZ, diminuindo para o 5Ni8MZ, e em relação ao pico γ , este aumenta do catalisador 5Ni2MZ para o catalisador 5Ni4MZ conservando-se ligeiramente constante no catalisador 5Ni8MZ. Comparando-se separadamente os catalisadores 5Ni2MZ e 5Ni4MZ, observa-se a partir dos consumos de hidrogênio que a diminuição do pico α , do catalisador 5Ni2MZ para o catalisador 5Ni4MZ é compensada pelo aumento do γ . Quando se comparam os catalisadores 5Ni4MZ e 5Ni8MZ, observa-se um decréscimo dos picos α e β , aumentando ligeiramente o pico γ , mas considerando o consumo total de hidrogênio, o catalisador 5Ni8MZ tem um consumo abaixo do esperado.

Estes perfis redutivos dos catalisadores 5NiMZ, podem ser explicados da seguinte forma, o maior consumo de hidrogênio do catalisador 5Ni2MZ para o catalisador 5Ni4MZ

(pico α) pode estar relacionado com o maior número de vacâncias de oxigênio disponíveis para ativar o hidrogênio para a redução, como no caso das séries de catalisadores anteriores. Este aumento nas vacâncias de oxigênio pode ser observado na Figura 21. O posterior decréscimo no consumo de hidrogênio no catalisador 5Ni8MZ indica que quando o suporte atinge 8%mol de concentração de MgO, esteja-se atingindo o limite de solubilidade do MgO no ZrO₂. Assim, juntamente com a solução sólida MgO-ZrO₂, pode existir MgO em outra fase disperso nesta superfície, tal como sugerem Marcos e Gouvêa (2004). Este MgO disperso estaria interagindo fortemente com algumas espécies de níquel gerando espécies muito estáveis de solução sólida NiO-MgO de difícil redução. Muitos autores já mostraram a capacidade do NiO e do MgO de formarem soluções sólidas NiO-MgO (ROSTRUP-NIELSEN, CHRISTIANSEN e BAK HANSEN, 1988; RICHARDSON, TURK e TWIGG, 1996; CHOUDHARY,UPHADE e MAMMAN, 1997).

Por outro lado, o comportamento dos processos redutivos dos suportes MZ (ZrO₂-MgO) é similar ao comportamento redutivo das espécies óxidas de níquel depositadas nestes suportes, tanto em nível de consumo de H₂, quanto no deslocamento dos picos de redução dos óxidos de níquel para maiores temperaturas conforme se aumenta o teor de MgO nos suportes. O decréscimo das espécies de níquel, que originam o pico α , poderia indicar uma maior interação das espécies de níquel com o MgO conforme se aumenta o teor deste óxido, levando a um deslocamento deste pico para temperaturas maiores. Este comportamento indica que as interações do níquel com o MgO são mais fortes do que aquelas que sofrem influência das vacâncias de oxigênio no seu processo redutivo.

Pode-se observar também que o aumento do número de vacâncias no suporte 2MZ para o 4MZ aumenta a redutividade de algumas espécies óxidas de níquel, refletidas no aumento de consumo do pico β (Tabela 16), diminuindo posteriormente para o 5Ni8MZ. Em resumo, o deslocamento para maiores temperaturas de picos de redução do NiO com o

aumento do teor do MgO, sugere a possível formação de fortes interações entre o Mg^{2+} e o Ni^{2+} , tipo solução sólida, que dificulta a redução do níquel, tal como é observado pelo decréscimo no consumo de hidrogênio.

5.4 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A técnica de RPE foi aplicada para investigar a adsorção de oxigênio sobre os suportes sintetizados. Foi mostrado que em óxidos e soluções sólidas, a presença de cátions metálicos com propriedades magnéticas em diferentes concentrações, pode favorecer a quimissorção de oxigênio a temperatura ambiente na forma diamagnética O^{2-} . Ao longo da quimissorção de oxigênio sobre as soluções sólidas, sinais de RPE podem aparecer sendo atribuídas as espécies paramagnéticas O_2^- ou O^- adsorvidas na superfície.

Cátions metálicos nas camadas superficiais dos óxidos geralmente apresentam menor número de coordenação com respeito aos íons na superfície O^{2-} se comparado àqueles presentes dentro do “bulk”. A adsorção de moléculas, desde a fase gasosa, pode portanto ser considerada como um processo de “preenchimento” das deficiências presentes nas esferas de coordenação na superfície dos cátions metálicos, podendo estes atuar como centros de adsorção.

Portanto, o processo de quimissorção do oxigênio acontece com a formação de diferentes espécies adsorvidas podendo ser apresentadas de acordo com as reações 51-54.

Onde h é um defeito positivo (“positive hole”).

A quimissorção de oxigênio é desta forma acompanhada pela formação de espécies paramagnéticas (reação 51-53) ou diamagnéticas (reação 54). Cabe destacar que para o processo catalítico é de suma importância quais formas de oxigênio adsorvido estão presentes, sendo que estas diferem em sua atividade oxidativa (DIREK, 1973).

A Figura 26 apresenta os perfis de RPE da série de suportes YZ, onde se observa um aumento no sinal do RPE conforme se aumenta o teor de Y_2O_3 no suporte, sendo que nenhum sinal foi detectado para os suportes Z e 4YZ sob as condições experimentais utilizadas. Nos suportes 8YZ e 12YZ observam-se sinais com valores de g de 2,00675 e 2,01625, respectivamente. Estes valores de g foram atribuídos à presença de íons O_2^- , conforme sugerido por vários autores (DIREK, ADAMSKI e SOJKA, 1998; YANG, FENG e SHEN, 1994; MARKARYAN et al., 1999; ANPO et al., 1999; KAWAMURA et al., 2001). Martinez-Arias et al. (2000) em estudos de RPE para CeO_2 , ZrO_2 e misturas CeO_2 - ZrO_2 mostram vários sinais relativos a espécies O_2^- , classificados como centros de adsorção de oxigênio associadas a vacâncias aniônicas, sendo que o O_2 adsorvido inter-atua com elétrons desemparelhados nas vacâncias de oxigênio e centros F, como mostram as equações 55 e 56. (YANG, FENG e SHEN, 1994; ANPO et al., 1999).

Os espectros de RPE observados nesta série de suportes mostram apenas um sinal referente ao superóxido O_2^- , diferente dos outros sinais de RPE apresentados em sistemas similares tais como CeO_2 - ZrO_2 , onde o radical O_2^- chega a ter diferentes interações (YANG, FENG e SHEN, 1994; MARTINEZ-ARIAS et al., 2001; SRINIVAS et al., 2003).

Figura 26. Espectro de RPE dos suportes YZ a temperatura ambiente. Massa de amostra: 7mg.

Em vista das características dos suportes aqui sintetizados, esta interação deve ser devido à transferência eletrônica entre as vacâncias de oxigênio dos suportes e o oxigênio adsorvido com geração de radicais O_2^- . A atribuição feita para o sinal de RPE para este tipo de interação implica em um aumento no número de vacâncias de oxigênio com o teor de Y_2O_3 presente no ZrO_2 . Como as medidas foram feitas a temperatura ambiente e sem nenhum tratamento prévio, pode-se assumir que as vacâncias encontram-se presentes com estabilidade. Este resultado confirma as análises de DRX e de área BET, em relação da diluição do Y_2O_3 na matriz do ZrO_2 . De acordo com Zhao, Wang e Cai (2004), em temperatura ambiente, é improvável que o radical O_2^- migre desde a superfície do cristal do ZrO_2 para seu interior. Considerando isto, os sinais de RPE apresentados na Figura 26 deveriam ser proporcionais à concentração de vacâncias de oxigênio superficiais dos suportes, em aparente contradição com os resultados de RTP obtidos para os suportes Z e 4YZ, onde o nível de redução foi diretamente relacionado à influência das vacâncias de oxigênio superficiais, presentes nos suportes. Porém, a ausência de sinais de RPE nestes suportes não

necessariamente indica a ausência de vacâncias de oxigênio na superfície, visto que as medidas de RPE foram feitas sob as condições requeridas para comparar globalmente toda a série de suportes, sendo, portanto, possível que os suportes Z e 4YZ apresentem sinais de RPE sob outras condições experimentais de medição. O aumento na intensidade do sinal do RPE do suporte 8YZ para o suporte 12YZ indica uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio na promoção dos elétrons. O deslocamento do sinal g de 2,00675 para 2,01625, para os suportes 8YZ e 12YZ, respectivamente, indica que além das vacâncias de oxigênio superficiais, há a contribuição das vacâncias localizadas nas proximidades da superfície, que sofrem influência do campo cristalino. A influência do campo cristalino origina o desdobramento do orbital Π_{2p}^* em dois níveis com separação Δ (deslocamento relativo ao valor g de um elétron livre), como mostrado na Figura 27, sendo que o valor g será deslocado para valores mais positivos em função do valor do desdobramento Δ (DYREK et al., 1998).

Figura 27. Esquema simplificado de níveis de energia para O₂ molecular (a) e para o radical O₂⁻ em ausência (b) e presença (c) de campo cristalino. (Dyrek et al., 1998).

A Figura 28 apresenta os sinais de RPE dos suportes LZ, observando-se um comportamento similar ao apresentado nos espectros de RPE dos suportes YZ. Verifica-se um aumento no sinal de RPE conforme se incrementa o teor de La₂O₃ na matriz do ZrO₂.

O sinal observado aqui se encontra centrado em valores de g de 2,00638, o qual é atribuído, como no caso dos suportes YZ, à presença de íons O_2^- . Yang, Feng e Shen (1994), indicam a presença de radicais de O_2^- localizados na superfície do La_2O_3/CaO sendo estes formados pelas vacâncias de oxigênio, visto que o lantânio e o cálcio não são multivalentes, eles não podem promover os elétrons que permitem obter os sinais no RPE. Cabe mencionar que os óxidos individuais de ZrO_2 e La_2O_3 não apresentaram sinal nas condições utilizadas. Louis et al. (1993) descrevem a formação de radicais O_2^- no La_2O_3 , mas em condições diferentes de síntese do óxido, assim como de temperatura e pressão que as utilizadas nas medidas de RPE feitas neste estudo. Por outro lado, o cátion La^{3+} não tem múltiplas valências o que sugere que a formação do radical O_2^- seja devido à presença das vacâncias de oxigênio formadas durante o tratamento térmico. A presença destes sinais de RPE concorda com os resultados de formação de soluções sólidas $La_2O_3-ZrO_2$ obtido por DRX e área BET que sugerem a presença de formação de vacâncias de oxigênio.

Figura 28. Espectro de RPE dos suportes LZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.

Na Figura 29 apresentam-se os sinais de RPE dos suportes CZ, observando-se um comportamento similar ao apresentado nos espectros de RPE dos suportes YZ e LZ, onde também se verifica um aumento no sinal de RPE conforme se incrementa o teor de CaO na matriz do ZrO_2 . Como nos caso dos sinais no RPE dos suportes LZ, praticamente não foi encontrado na literatura nenhuma referência relativa a sinais de RPE de sistemas CaO-ZrO_2 , porém, a tendência observada nesta solução sólida é similar às séries aos suportes anteriores e permite confirmar que a natureza do sinal de RPE em soluções sólidas de ZrO_2 é devido principalmente à presença das vacâncias de oxigênio, comuns em todos os suportes.

Figura 29. Espectro de RPE dos suportes CZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.

Na Figura 30 apresentam-se os sinais de RPE relativo aos suportes MZ. Esta série MZ tem um comportamento diferente em relação aos outros suportes, onde se observa que, conforme o teor de MgO aumenta, vai ocorrendo uma maior definição do sinal em $g = 2,0080$, que foi atribuído ao radical O_2^- , tal como acontece nas outras séries anteriores de suportes.

Figura 30. Espectro de RPE dos suportes MZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.

Por outro lado, observa-se um sinal em todos os suportes ao redor de $g = 1,9752$, que foi atribuído à presença de cátions Zr^{3+} (MARKARYAN et al., 1999; MARTINEZ-ARIAS et al., 2000; ANPO et al., 1999). Liu et al. (1995) fizeram um estudo sobre as características do ZrO_2 usando RPE, e eles indicam a presença de dois sinais de RPE, sendo um sinal forte com $g = 2,003$ e outro com $g = 1,974$, onde este sinal vai aumentando com o aumento da temperatura de calcinação da amostra e com o correspondente decréscimo da área superficial. Foi determinado que estes sinais são relativos à presença de vacâncias de oxigênio na superfície ($g = 2,003$) e no “bulk” ($g = 1,974$). O sinal $g = 2,003$ é devido a formação de centros F na superfície do ZrO_2 quando o elétron é capturado pela vacância de oxigênio superficial e o sinal $g = 1,974$ devido à redução do cátion Zr^{4+} para Zr^{3+} de espécies de Zr^{4+} localizadas em sítios com simetria axial nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio no “bulk”. Esta atribuição também é apresentada por Dyrek et al. (1998) para soluções sólidas do tipo $V_2O_5-ZrO_2$, onde também há sinais paramagnéticos em $g = 1,97$ atribuídos a defeitos de Zr^{3+} na matriz do ZrO_2 , sendo que estes Zr^{3+} estão localizados no “bulk” e não estão afetados pelo contato com o ar atmosférico.

A atribuição do sinal $g = 1,9752$ à presença do cátion Zr^{3+} , pode explicar o fato pelo qual no suporte 8MZ exista a presença de só um pico de redução do Zr^{4+} em temperaturas inferiores a $800^{\circ}C$, conforme perfil de RTP (Figura 21). Este comportamento pode ser justificado pela presença de cátions Zr^{3+} a temperatura ambiente, como mostrado no seu perfil de RPE, o que indica a facilidade com que o cátion Zr^{4+} passa ao estado Zr^{3+} devido à influência das vacâncias de oxigênio no “bulk”, como sugerem Liu et al. (1995). Para os demais suportes (8YZ, 8LZ e 8CZ) os perfis de RTP apresentaram dois picos de redução e os perfis de RPE não mostraram o sinal do Zr^{3+} .

Por outro lado, a presença do cátion Zr^{3+} a temperatura ambiente poderia sugerir que algumas espécies de Zr^{4+} estariam já reduzidas, isto quando comparado ao consumo de hidrogênio no RTP dos catalisadores 8YZ e 8LZ ($2,12 \times 10^{-5} \text{ mol}$ e $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol}$, respectivamente) que, ao não apresentarem sinais de Zr^{3+} , teriam seus cátions Zr^{4+} em maior quantidade para poderem ser reduzidos. Por outro lado, comparando o suporte 8MZ com o suporte 8CZ, eles têm praticamente o mesmo consumo de hidrogênio no RTP ($0,44 \times 10^{-5} \text{ mol}$ e $0,4 \times 10^{-5} \text{ mol}$, respectivamente) sem que o suporte 8CZ apresente sinais de Zr^{3+} no RPE, de modo que outros fatores podem estar afetando este comportamento.

Como mostrado no DRX, as soluções sólidas formadas pela série de suportes MZ deslocam o pico relativo ao plano (1 1 1) para maiores valores de ângulo de Bragg e isto é devido a contração da rede cristalina, causada pelo menor raio iônico do cátion Mg^{2+} . A formação da solução sólida $MgO-ZrO_2$ mais compacta pode facilitar o intercâmbio do elétron do Zr^{4+} com a vacância de oxigênio produzindo os cátions Zr^{3+} . Liu et al. (1995), sugerem que as espécies Zr^{3+} aparecem nas amostras mais compactas de ZrO_2 de modo que é esperado que as vacâncias de oxigênio presentes tenham uma maior interação com os cátions Zr^{4+} .

Finalmente, a escolha da técnica do RPE para avaliar a presença de vacâncias de oxigênio é adequada, pois está diretamente relacionada à natureza e reatividade das vacâncias

aniônicas superficiais, que têm sido propostas como centros ativos para os processos catalíticos (WU et al., 1992; ORLANDO et al., 1997). As vacâncias aniônicas estão circundadas por um arranjo positivo de cátions que pode facilmente capturar elétrons formando centros de cores tipo F, como é sugerido por Paganini et al. (1999). A presença de tais centros é a única evidência experimental que prova satisfatoriamente a existência das vacâncias aniônicas nas superfícies cristalinas.

5.5 Espectroscopia UV-Vis

5.5.1 Espectroscopia UV-Vis dos suportes

As Figuras 31-34 mostram os espectros de UV-vis dos suportes sintetizados. De uma forma global, em todos os suportes observam-se bandas em comprimentos de onda menores do que 350nm, correspondentes a bandas de transferência de carga oxigênio-metal. A literatura mostra interbandas de transição para o ZrO_2 em fase monoclinica a 210nm (5,93eV) e 240nm (5.17eV) e para o ZrO_2 em fase tetragonal a 243nm (5.1eV) (RANGA RAO e RANJAN SAHU, 2001). Por outro lado, Scheithauer, Grasselli e Knözinger (1998) apresentam valores de 325nm (3.81 eV) e 240nm (5.17 eV), sendo que o segundo valor foi atribuído a bandas da fase tetragonal da ZrO_2 e o primeiro causado por transições de transferência de carga do tipo $\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$. Em outro trabalho, apresentado também por Ranjan Sahu e Ranga Rao (2000), eles mostram a presença de picos de ZrO_2 em fase monoclinica com máximo em 214nm.

Figura 31. Espectro de UV-Vis dos suportes YZ.

Figura 32. Espectro de UV-Vis dos suportes LZ.

Figura 33. Espectro de UV-Vis dos suportes CZ.

Figura 34. Espectro de UV-Vis dos suportes MZ.

O espectro de UV-Vis obtido para a amostra de ZrO_2 puro (Z) apresenta o mesmo perfil mostrado por Navio et al. (2001), que observaram para espécies de ZrO_2 em fase monoclinica e mistura de fases monoclinica e tetragonal, um pico a 230nm e outro próximo a 400nm.

Como é mostrado no DRX (Figura 9), o suporte Z também apresenta a mistura de fases monoclinica e tetragonal observadas neste espectro (quando comparado a todos os outros suportes) que apresenta intensidades de absorção a menores valores de energia. Este comportamento está relacionado à maior desordem cristalina do ZrO_2 (Z) comparado aos outros suportes. Como determinado no DRX, o suporte Z apresenta mistura de fases monoclinica e tetragonal e esta condição permite a existência de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução permitindo um decréscimo na energia (E_g). Pelo contrário, os outros suportes na forma de solução sólida apresentam uma maior homogeneidade cristalina (fase tetragonal), sendo a formação de estados intermediários diminuída.

A introdução de defeitos e impurezas geralmente permite uma diminuição nas energias das transições. Neste trabalho, a incorporação dos aditivos (Y_2O_3 , La_2O_3 , CaO , MgO) gera um efeito estabilizador na estrutura cristalina do ZrO_2 . Para verificar a existência de transições relativas a estados menos energéticos, foi feita uma comparação entre o perfil de um padrão UV-Vis de um ZrO_2 monoclinico comercial (segundo o DRX realizado), comparado ao suporte Z (ZrO_2 , com mistura de fases tetragonal e monoclinica), apresentada na Figura 35, onde se observa a presença de uma larga banda de absorção na região de 247nm a 400nm, indicando um maior número de estados intermediários relativos à transferência de carga.

Figura 35. Espectro UV-Vis entre o ZrO_2 monoclinico e com mistura de fases monoclinico e tetragonal.

Existe certa discrepância em relação aos valores das bandas atribuídas à ZrO_2 na literatura, o que pode ser devido à diferença de metodologia empregada para sintetizar os óxidos e o método de preparação das amostras, de forma que comparações dos espectros obtidos neste trabalho com os dados da literatura só podem ser feitas qualitativamente (NAVIO et al., 1993; ENACHE et al., 2004; CIUPARU, ENSUQUE e BOZON-VERDURAZ, 2007). Por outro lado, o decréscimo nas transições nos suportes com aditivo (YZ, CZ, MZ, LZ) é proporcional ao aumento do teor de aditivo utilizado e pode estar relacionado com o decréscimo das transferências de carga do tipo $\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ relativa à banda ao redor de 325nm, próprio da diminuição dos cátions Zr^{4+} nos suportes. Na série de suportes YZ e LZ, observa-se que existe um deslocamento da banda em 228nm da ZrO_2 (Z) para maiores valores de energia em 224nm e 223nm, respectivamente, para cada série devido às justificativas já apresentadas. Um comportamento similar é apresentado por Navio et al. (1993) para matrizes $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, onde mostram que com o aumento do SiO_2 existe um aumento nos valores de energia E_g , deslocando para banda a menores valores de comprimento de onda.

Com respeito as transferência de cargas, sabe-se que as bandas de absorção intensas desviam-se para comprimentos de onda mais largos à medida que o ligante (neste trabalho, o oxigênio da rede) é mais facilmente oxidável. Nestas transições eletrônicas, um elétron é removido do ligante e transferido para o cátion metálico, ou mais corretamente para um orbital molecular notavelmente localizado sobre o metal (ORGEL, 1970), isto pode explicar o ligeiro deslocamento destas bandas de transferência de carga para menores comprimentos de onda dos suportes YZ e LZ. A presença das vacâncias de oxigênio (ácido de Lewis, com carga positiva) pode originar interações do tipo $V^{\bullet\bullet}O^{\bullet\bullet}Zr^{4+}$, e isto origina transferência de elétrons do oxigênio associado a esta vacância na rede cristalina, este fato deixa o oxigênio com menor facilidade para efetuar a transferência eletrônica para o cátion Zr^{4+} , portanto, mais difícil de ser oxidado deslocando a banda de transferência para menores comprimentos de onda.

Por outro lado, as transições de transferência de carga são afetadas pelo poder oxidante dos cátions, onde as bandas de transferência de carga desviam-se para maiores comprimentos de onda quando aumenta o poder oxidante dos cátions metálicos (ORGEL, 1970). Este seria o caso da série de suportes CZ e MZ (com cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} respectivamente), que apresenta as transições ao redor de 228nm, de menor energia do que às obtidas nas séries YZ e LZ (com cátions Y^{3+} e La^{3+} respectivamente). Porém, observa-se também que para os suportes das séries MZ e CZ há uma diminuição na intensidade das bandas de transferência de carga quando comparadas às séries YZ e LZ. Os processos de transferência eletrônica ou absorção por transferência de carga envolvem elétrons transferindo-se da banda de valência à banda de condução que é função da eletronegatividade do ligante (maior eletronegatividade, maior será a energia requerida para transferir o elétron do ligante), conseqüentemente, a eletronegatividade do cátion central também influencia a facilidade com que o elétron é colocado no cátion central. A eletronegatividade dos cátions adicionados Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} e

La^{3+} é 1,2; 1,0; 1,2 e 1,1, respectivamente, sendo o Ca^{2+} o de menor eletronegatividade, logo a força que possui para “reter” os elétrons do oxigênio originaria o decréscimo na transições de transferência de carga do $\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$. A complexidade da natureza dos suportes e sua interação dificultam uma melhor atribuição dos fenômenos que regem este tipo de transições.

5.5.2 Espectroscopia UV-Vis dos catalisadores

Na Figura 36 é apresentado o espectro de absorção do NiO sintetizado nas mesmas condições a que foram submetidas os catalisadores. Pode-se observar a presença de bandas características das transições *d-d* do Ni^{2+} em campo octaédrico, que concordam com os dados apresentados na literatura (WANG et al., 2001b; LI, NISHIJIMA e MORRIS, 1999). Foram identificadas bandas de absorção características permitidas em 380nm e 418nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P)), 645nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ (D)) e 719nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F)).

Figura 36. Espectro de UV-Vis do NiO puro experimental e o da literatura (DUFFY, 1990).

A Tabela 17 apresenta valores de bandas de absorção para diferentes ambientes do NiO. Pode-se observar das transições do $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e do NiO (Tabela 17), que apresentam similares bandas de absorção, mostrando que o NiO se encontra em ambientes similares ao Ni^{2+} em solução aquosa e indica que este óxido tem um campo cristalino similar

ao hexa-aquo complexo. Por outro lado, a presença de bandas similares nas espécies NiCl_2 e $\text{Ni}^{2+}/\text{MgO}$ indica que a natureza cristalina do Ni^{2+} é mantida, porém o ambiente onde está hospedado influencia o comportamento do Ni^{2+} , originando deslocamentos nas bandas de absorção.

Tabela 17 - Bandas de absorção do NiO em diferentes compostos (DUFFY, 1990).

Amostra	Estereoquímica	Banda de absorção d-d do níquel em diferentes sistemas (nm)				
		${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g (D)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P)$	
NiO	Octaédrico	1389	870	806	457	
NiCl_2	Octaédrico	1136	719	658	418	
$\text{Ni}^{2+}/\text{MgO}$	Octaédrico	1163	741	671	407	
$[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Octaédrico	1180	725		395	
		${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1 (P)_j$		
$\text{Ni}^{2+}/\text{ZnO}$	Tetraédrico		1190	658	617	
$\text{Ni}^{2+}/\text{CdS}$	Tetraédrico	2381	1250	813	794	741

Nas Figuras 37-40 estão apresentados os espectros de UV-Vis dos catalisadores sintetizados. Na Figura 37 observa-se o espectro de UV-Vis dos catalisadores de níquel suportados em YZ, onde se pode observar as bandas de transição pertencentes ao NiO em campo octaédrico similares ao padrão de NiO apresentado na Figura 36, o que indica que a natureza cristalina do NiO não foi alterada. Resultados próximos são apresentados por Li Nishijima e Morris (1999) para valores de bandas de níquel suportado em zeolita em 400nm e 710nm atribuídos essencialmente a transições características do Ni^{2+} hexa-coordenado. Não foi detectada a presença de bandas relativas ao Ni^{2+} em coordenação tetraédrica com bandas características em 550nm, 680nm e 640nm (POMPEO et al., 2007).

Pode-se observar na Figura 37 que o espectro do catalisador 5NiZ apresenta valores de bandas em concordância com valores de transições *d-d* do níquel em campo octaédrico, similares aos resultados apresentados para níquel suportado em ZrO_2 por Pompeo et al.

(2007). Observa-se, por outro lado, que conforme se aumenta o teor de Y_2O_3 nos suportes, há um ligeiro deslocamento das bandas de absorção do Ni^{2+} para maiores valores de comprimento de onda, principalmente nas bandas a 380nm e 719nm, assim como o alargamento destas bandas nas regiões acima dos valores dos máximos das bandas principais, atribuídos ao aumento do número de transições eletrônicas a menores energias, promovendo elétrons mais facilmente do estado fundamental ao estado excitado.

Figura 37. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiYZ.

Os espectros UV-Vis dos catalisadores suportados em LZ e CZ são apresentados nas Figuras 38 e 39, respectivamente, tendo estes dois conjuntos de catalisadores o mesmo comportamento que o encontrado nos catalisadores suportados em YZ, quando é aumentado o teor dos aditivos nos suportes (La_2O_3 e CaO nos suportes). Pode-se sugerir a existência de espécies de Ni^{2+} em dois ambientes, a presença das bandas características do NiO nos catalisadores indica que existe a sua presença na forma de cristalitos, tal como mostrado nas análises de DRX, por outro lado, a aparição de bandas de transição para maiores

comprimentos de onda, indicam a existência de espécies de Ni^{2+} sofrendo algum tipo de influência que origina este comportamento.

A redução das energias de excitação destas últimas espécies de Ni^{2+} nas séries de catalisadores YZ, LZ e CZ, como mencionado anteriormente, pode ser originada pela diminuição da força da ligação $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$. Esta diminuição pode ser devida à interação das vacâncias de oxigênio do suporte e os átomos de oxigênio do NiO próximos a estas vacâncias, como observado nos ensaios de RTP destes catalisadores. A interação das vacâncias de oxigênio (ácidos de Lewis) com o oxigênio do NiO nas suas vizinhanças indica que a ligação Ni - O é enfraquecida, deixando os elétrons das transições d-d com maior facilidade para serem excitados, necessitando menos energia, como mostrado nos espectros de UV-Vis.

Figura 38. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiLZ.

Figura 39. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiCZ.

Este fato pode ser justificado devido a energia Δ do desdobramento total entre os orbitais ser inversamente proporcional à distância interatômica $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-}$. Como foi justificado nos análises de RTP, existe uma interação entre as vacâncias de oxigênio do suporte e o oxigênio do NiO localizado nas vizinhanças destas vacâncias; ($\text{V}'' - \text{O} - \text{Ni}^{2+}$). A interação $\text{V}'' - \text{O}$ pode originar uma polarização no átomo de oxigênio devido à carga positiva da vacância e esta interação origina o enfraquecimento da ligação $\text{O} - \text{Ni}^{2+}$ com o aumento de sua distância interatômica “ a ”, sendo que o valor de D_q é inversamente proporcional à distância interatômica, segundo a equação 10, originando o aparecimento de bandas de transição em maiores valores de comprimento de onda.

$$D_q = \frac{1}{6} Z e^2 \left(\frac{r^4}{a^5} \right) \quad (10)$$

onde Z é a carga do ligante, r é o raio médio do orbital d e a igual a distância de ligação entre o metal e o ligante.

Pode-se falar de um efeito de polarização da vacância de oxigênio sobre o oxigênio do NiO relacionado ao comportamento das transições do Ni^{2+} em campo octaédrico segundo a relação:

$$\text{Poder de polarização da vacância} \propto 1/\Delta E \propto \lambda/hc \propto 1/10Dq \propto a/r_{3d}$$

Um esquema deste fenômeno é apresentado na Figura 41a.

A Figura 40 apresenta os espectros UV-Vis dos catalisadores de níquel suportados em MZ, onde se aprecia um comportamento diferente no que se refere à tendência na diminuição na energia das transições do Ni^{2+} , seguida pelas séries dos catalisadores anteriores. Observa-se que com o aumento do teor de MgO no suporte 2MZ existe o deslocamento das bandas de absorção para menores comprimentos de onda, porém quando é adicionada uma maior quantidade de mols de MgO nos suportes (4MZ e 8MZ), as bandas de absorção deslocam-se novamente para os valores correspondentes ao Ni^{2+} suportado no ZrO_2 puro (Z). Este comportamento pode ser justificado devido às maiores concentrações de MgO possibilitando uma maior quantidade de cátions Mg^{2+} na superfície do suporte. O trabalho de Marcos e Gouvêa (2004) apresenta limites de solubilidade para o MgO no ZrO_2 de 8,6%mol, e para valores superiores existe uma segregação de microcristais de MgO na superfície da solução sólida MgO- ZrO_2 , não detectáveis por DRX. A solubilidade entre óxidos depende muito das condições de síntese, como tempo de calcinação, temperatura, sais precursores dos óxidos, etc, de modo que no suporte sintetizado 8MZ (com 8%mol de MgO) podem existir microcristais de MgO. Estas duas condições: presença de microcristais de MgO pela proximidade do limite de solubilidade (no caso do suporte 8MZ) e o aumento da presença de Mg^{2+} na superfície da solução sólida MgO- ZrO_2 , possibilitam a existência de interações do tipo Ni^{2+} -O- Mg^{2+} , que como é sabido, permitem a formação de soluções sólidas estabilizando o níquel contra sua sinterização (CHOUDHARY e MAMMAN, 1999), visto que ambos os

cátions têm raios iônicos próximos (0,078nm), a mesma estrutura e o mesmo estado de oxidação (PRABHU, RADHAKRISHNAN e TED OYAMA, 1999).

Esta estabilidade do cátion Ni^{2+} na presença do Mg^{2+} poderia estar influenciando a facilidade com que o cátion Ni^{2+} permite realizar suas transições eletrônicas. Neste caso, a promoção destas transições eletrônicas devido à formação de vacâncias de oxigênio nos suportes MZ parece estar competindo pela afinidade dos cátions Ni^{2+} e Mg^{2+} , fortalecendo suas ligações com o oxigênio. Esta característica pode também ser acompanhada pelos perfis de RTP na série de catalisadores suportados em MZ, onde o aumento do teor de MgO no suporte origina (suporte 2MZ) uma promoção na redução do NiO em menores temperaturas, aumentando a temperatura de redução com o aumento do MgO no suporte (suportes 4MZ e 8MZ). A Figura 41b apresenta um esquema destas possíveis interações.

Figura 40. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiMZ.

Figura 41. (a) Polarização do oxigênio do NiO por causa da vacância de oxigênio nos catalisadores suportados em; YZ, LZ e CZ. (b) Polarização do oxigênio do NiO por causa da vacância de oxigênio nos catalisadores suportados em MZ.

5.6 Condutividade elétrica

Espectros de impedância das séries de suportes YZ, CZ, LZ e MZ são apresentados na Figura 42 e, na Figura 43, um diagrama ilustrativo da impedância do suporte 14CZ a 638°C, mais a curva teórica e os arcos deconvoluidos, onde os números indicam o logaritmo da frequência do sinal. A curva do ajuste observada na Figura 43 indica que o modelo “Brick-Layer” se ajustou, com boa aproximação, aos dados experimentais obtidos em todas as medidas de impedância realizadas, indicando que o modelo proposto apresenta uma adequada representação das propriedades elétricas dos suportes. Para o suporte Z, foi obtido um diagrama similar, porém com um maior componente resistivo, sendo assim omitido da Figura 42. Destes espectros são resolvidos dois semicírculos, cada um deles correspondente à impedância de uma diferente região microestrutural dos suportes.

A resistividade de cada região é proporcional ao diâmetro do correspondente semicírculo normalizado. Os semicírculos observados na Figura 42 podem ser atribuídos às contribuições da partícula (alta frequência) e a borda do grão entre estas partículas (frequência intermediária).

A polarização do eletrodo produz uma ligeira contribuição em frequências menores que 10Hz. Os arcos de frequência intermediária na Figura 42 são achatados, indicando um desvio do comportamento Debye, mas em altas frequências os arcos se encontram praticamente centrados no eixo Real, mostrando um comportamento ordenado das partículas (MACDONALD, 1987; COLE e COLE, 1941).

O circuito elétrico equivalente proposto está na Figura 44, seguindo o modelo “Brick-layer”. Os dados experimentais que formam os arcos nos perfis de impedância foram modelados por uma combinação em paralelo de um resistor e um CPE e a interface amostra-eletrodo representada por um CPE o eletrodo representado também por um CPE.

Figura 42. Diagramas de impedância dos suportes na forma de pós prensados ($800^\circ\text{C}/1\text{h}$): (a) CZ, (b) LZ, (c) MZ e (d) YZ medidos a 730°C .

Figura 43. Diagrama de impedância do suporte prensado 14CZ (800°C/1h) medido a 638°C e ilustração do ajuste. Os números indicam o logaritmo da frequência do sinal.

Figura 44. Circuito equivalente usado para representar a resposta da impedância dos suportes prensados (sub-índices G, GB e E representam a contribuição da partícula, contornos entre as partículas e o eletrodo, respectivamente).

Neste estudo só foi analisada a condutividade elétrica relativa à partícula, já que os suportes utilizados para estes testes não foram sinterizados, desde que o tratamento dado a estas amostras foi feito mantendo as condições térmicas, as que finalmente foram utilizadas para sua aplicação nos testes catalíticos. Na literatura existem poucos estudos referidos à influência da condutividade elétrica em reações catalíticas (BI, LI e ZHEN, 1995; LING, CHEN e LEE, 1996; BORCHERT e BAERNSY, 1997; EL-AWAD, 2001, SALAZAR et al. 2006). Por outro lado, os dados de condutividade elétrica que geralmente aparecem na literatura são feitos sobre amostras altamente sinterizadas, pelo que as comparações da condutividade elétrica dos suportes estudados em este trabalho e a da literatura têm que ser feitas com estas considerações.

Como é usual em experimentos feitos em sólidos finamente divididos, os dados de condutividade elétrica não tem valores absolutos. Porém, suas variações relativas podem ser avaliadas, como a resistência (R), especialmente quando podem ser diretamente comparadas a mudanças simultâneas na atividade catalítica (BREYSSE et al., 1972).

Os valores de R das partículas foram obtidos pela deconvolução das curvas a cada temperatura e posteriormente normalizado pelo fator geométrico K, para a obtenção da condutividade elétrica. A Tabela 18 mostra os valores experimentais de massa e espessura das amostras, valores calculados de volume, densidade e o fator geométrico $K=1/A$, onde 1 é a espessura e A é a área circular.

Tabela 18 - Valores experimentais dos suportes de massa e espessura e valores calculados de volume, densidade e o fator geométrico (K).

Suporte	Massa (g)	Espessura (mm)	Volume (cm ³)	Densidade (g.cm ⁻³)	K (cm ⁻¹)
Z	0,0759	1,00	0,02827	2,6844	0,3537
4CZ	0,0917	1,30	0,03676	2,4948	0,4598
8CZ	0,0903	1,40	0,03958	2,2812	0,4951
14CZ	0,0807	1,21	0,03421	2,3588	0,4279
4LZ	0,0819	1,31	0,03704	2,2112	0,4633
8LZ	0,0581	0,90	0,02545	2,2832	0,3183
12LZ	0,0792	1,16	0,03280	2,4148	0,4103
2MZ	0,0586	0,84	0,02375	2,4673	0,2971
4MZ	0,0640	1,02	0,02884	2,2192	0,3608
8MZ	0,0574	1,00	0,02827	2,0301	0,3537
4YZ	0,0738	1,09	0,03082	2,3946	0,3855
8YZ	0,0793	1,24	0,03506	2,2618	0,4386
12YZ	0,0945	1,26	0,03563	2,6526	0,4456

Figura 45. Gráficos de Arrhenius da série de suportes, CZ (a), LZ (b), MZ (c) e YZ (d). As condutividades elétricas foram determinadas a partir do arco em maior frequência (arco do grão) nos diagramas de impedância.

A contribuição das partículas para a condutividade elétrica foi calculada a partir dos valores da resistividade. A Figura 45 apresenta o logaritmo da condutividade elétrica em função ao recíproco da temperatura, para a faixa de 500 a 750°C. O limite máximo da temperatura (750°C), ao qual as medidas foram feitas, foi menor que para a temperatura máxima na qual foram realizados os ensaios catalíticos de RSM e RVM. Porém, como mostrado na Figura 45, a tendência relativa aos valores da condutividade elétrica é mantida em toda a faixa de temperatura analisada e, portanto, se espera que continue em 800°C.

A Figura 46 apresenta gráficos comparativos do logaritmo da condutividade elétrica mostrando a tendência desta em função do teor dos aditivos nas diferentes séries de suportes, valores extrapolados a 800°C foram incluídos por ser esta a temperatura na qual foram submetidas as amostras na RSM e a RVM.

Figura 46. Condutividade elétrica comparativa dos suportes em função do teor porcentual adicionado ao ZrO_2 , CZ (a), LZ (b), MZ (c) e YZ (d).

Na faixa de temperatura analisada, de maneira geral, é possível observar para todas as séries de suportes, CZ, YZ, LZ e MZ, que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica quando comparadas ao suporte Z (ZrO_2 puro). Este incremento na condutividade elétrica, independente do teor e do tipo de aditivo utilizado é atribuído à formação das vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pela alta condutividade elétrica. A relação entre a concentração dos aditivos e a condutividade elétrica tem sido estudada para sistemas

baseados em ZrO_2 e em CeO_2 (GERHARDT-ANDERSON e NOWICK, 1981; CHIODELLI, FLOR e SCAGLIOTTI, 1996; TSOGA, NAOUMIDIS e STÖVER, 2000) e tem sido sugerido que dois fatores influenciam a condutividade elétrica; o tamanho do cátion aditivo e as possíveis associações entre o aditivo e a vacância de oxigênio.

A tendência da condutividade elétrica medidas para a série CZ, mostra em toda a faixa de temperatura um incremento na condutividade elétrica proporcional ao teor de CaO adicionado no ZrO_2 até 8% mol de CaO (8CZ), decrescendo posteriormente com o aumento do teor de CaO em 14% mol (14CZ). O incremento inicial na condutividade elétrica é atribuído ao aumento na concentração de vacâncias de oxigênio até o suporte 8CZ. O decréscimo na condutividade elétrica, após ter atingido uma determinada de concentração de vacâncias de oxigênio, tem sido apresentado por vários autores (STEELE e ALCOCK, 1965; MAYER, NICOLOSO e JAENISCH, 1997; STEELE, 2000). Esta queda na condutividade elétrica pode ser devido à aparição de associações tipo vacância- cátion aditivo $\{Ca_{Zr}'' V_O^{\bullet\bullet}\}$ ou aglomerados de vacâncias de oxigênio (BUTLER et al., 1983; KILNER, 1983).

A condutividade elétrica na série de suportes YZ mostra um perfil similar ao da série CZ, mostrando um máximo na condutividade elétrica com 8% mol de aditivo Y_2O_3 (suporte 8YZ). Yamamura, Kawasaki e Sakai (1999) calcularam a condutividade elétrica das soluções sólidas YSZ com concentrações de Y_2O_3 de 5,9; 8,0; 10,2 e 12,5 % mol mostrando o máximo na condutividade elétrica no mesmo teor de Y_2O_3 calculado neste trabalho, decaindo para teores maiores de Y_2O_3 . Este máximo nesta composição tem sido relatado por outros autores (YAMAMURA et al., 1998; GUO e YUAN, 1995).

Como mencionado no caso da série CZ, o decréscimo na condutividade elétrica pode ser devido à formação de interações das vacâncias de oxigênio com o cátion aditivo ou formação de aglomerados de vacâncias de oxigênio (BUTLER et al., 1983; KILNER, 1983). Catlow et al. (1986) sugerem que a vacância de oxigênio é aprisionada por um cátion Zr^{4+} ,

sendo uma possível causa no decréscimo do número de caminhos para a difusão do oxigênio com o incremento da concentração do Y_2O_3 , porém, a causa do decréscimo na condutividade elétrica de este tipo de compostos ainda não está clarificada.

Com respeito às associações que surgem entre as vacâncias de oxigênio e os cátions aditivos, Kilner (1983) sugere vários pontos que podem ser tomados em consideração, como a carga do cátion aditivo, onde por exemplo, o cátion Ca^{2+} formará um par neutro segundo $\{Ca_{Zr}''V_O^{\bullet\bullet}\}^x$, e cátions trivalentes formarão pares carregados como por exemplo, $\{Y_{Zr}'V_O^{\bullet\bullet}\}^{\bullet}$.

Por causa da natureza do par carregado nos cátions trivalentes, a energia de ligação deste par chega a ser dependente da concentração dos cátions aditivos devido a interações de Coulomb, mostrando um mínimo, tendo a minimização desta energia de ligação como um fator que aumenta a condução elétrica (KILNER e WATERS, 1982).

Sobre a série MZ, se observa que a condutividade elétrica aumenta conforme aumenta o teor de aditivo MgO, um comportamento similar é mostrado por Wen et al. (1986) para condutividades elétricas medidas na faixa de 4,7 a 12,7 %mol de MgO, eles mostraram um aumento nos valores da condutividade elétrica proporcional ao teor de MgO até uma concentração aproximada de 8,2%mol após o qual a condutividade elétrica decresce, este decréscimo foi atribuído à formação de interações do tipo $\{Mg_{Zr}''V_O^{\bullet\bullet}\}^x$, similares às atribuídas às interações das vacâncias com o cátion Ca^{2+} na série CZ. Estas interações se tornam importantes após 8,2%mol de MgO, assim como com o incremento no número de vacâncias de oxigênio podem aparecer repulsões entre as mesmas, diminuindo os sítios onde estas se podem difundir. Neste trabalho não foi observado o decréscimo na condutividade elétrica pois a faixa de aditivo MgO escolhida foi até um máximo de 8%mol de MgO, em acordo ao relatado por Marcos e Gouvêa (2004), o limite da solubilidade do MgO no ZrO_2 acontece próximo a 8,6%mol de MgO. este valor de 8%mol de MgO, foi escolhido deliberadamente

para evitar possíveis formações de MgO segregado na solução sólida formando outra fase cristalina.

No caso da série LZ, diferentemente das séries YZ e CZ, a condutividade elétrica apresentou um valor aproximadamente constante para todos os teores de La_2O_3 utilizados e em toda a faixa de temperatura medida, como apresentado na Figura 46. Este comportamento também é apresentado por Eguchi, Kunisaki e Arai (1986) para CeO_2 dopado com CaO, mostrando um valor constante na condutividade elétrica após alcançar um valor de 10% mol de CaO, sendo este fato inconsistente com os conceitos de associações de vacância de oxigênio-cátion aditivo apresentados previamente, no entanto, outras possíveis causas podem estar influenciando este comportamento (YAMAMURA et al., 1998). Thangadurai et al. (2004) mostraram para o sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ na faixa de 3 a 30% mol de La_2O_3 um incremento na condutividade elétrica até um teor de 10% decrescendo a partir desse valor. Este comportamento não foi observado na série LZ, provavelmente pela diferença na preparação das amostras, respeito ao tratamento térmico.

Chiou, Dai e Duh (1990) sugerem que a condução iônica acontece via deslocamento das vacâncias de oxigênio para os sítios onde se localizam os íons oxigênios vizinhos, através de canais formados pelos cátions, sendo que a velocidade da difusão do oxigênio é afetada pelo tamanho do caminho entre os cátions (Zr-Zr, Zr-cátion aditivo, cátion aditivo-cátion aditivo) disponível para que o íon oxigênio seja transportado a uma vacância aniônica como é mostrada na Figura 47. Este caminho é função da concentração e do raio do cátion aditivo e dos parâmetros da rede cristalina, sendo que, quanto conforme maior o caminho maior será a condutividade elétrica. Portanto, em função destas considerações, o valor quase constante na condutividade elétrica da série LZ pode ser devido a combinações destes fatores, sendo que o incremento do teor do cátion La^{3+} , porém gere maior quantidade de vacâncias de oxigênio, tem um raio iônico muito maior, comparado aos outros aditivos utilizados em este trabalho

(os raios iônicos são 0,80; 0,65; 0,93; 0,99 e 1,15 para os cátions Zr^{4+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Ca^{2+} e La^{3+} respectivamente). Assim, este maior raio iônico pode estar dificultando a difusão dos íons oxigênio pela diminuição dos caminhos entre os cátions $\text{Zr}^{4+}\text{-La}^{3+}$ e $\text{La}^{3+}\text{-La}^{3+}$ que pode ser acentuada em função do aumento na concentração do cátion La^{3+} . Na mesma forma, esta tendência também explicaria porque a condutividade elétrica aumenta na série MZ proporcional ao aumento do teor de MgO , desde que o cátion Mg^{2+} tem o menor raio iônico.

Figura 47. Sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com associação de defeitos. Esquema baseado segundo Chiou, Daí e Duh (1990).

Um fator importante que determina a energia de ligação das associações entre a vacância de oxigênio e o cátion aditivo é o raio iônico do cátion aditivo, mostrando um mínimo na condição: $r_{\text{aditivo}} \approx r_{\text{Zr}}$ (KILNER, 1983). Gerhart-Anderson e Nowick (1981) confirmaram esta hipótese para o CeO_2 dopado com cátions isovalentes (Sc^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} e La^{3+}).

A dependência do tamanho do cátion aditivo é muito maior para cátions aditivos com menor raio iônico que para aqueles maiores, seguindo a tendência mostrada na Figura 48. Devemos considerar que esta tendência, é para cátions aditivos isovalentes (em nosso caso: cátions divalentes, Ca^{2+} e Mg^{2+} e trivalentes, La^{3+} e Y^{3+}).

Figura 48. Representação da variação da energia da associação entre a vacância de oxigênio e o cátion aditivo em função ao raio iônico do cátion aditivo (KILNER,1983).

A Figura 49 apresenta os perfis de condutividade elétrica comparativos de todas as séries de suportes estudadas a 800°C, onde se observa que as melhores valores de condutividade elétrica ocorrem para teores de cátions aditivos em 8%mol (exceto para o suporte 8LZ).

Figura 49. Perfis comparativos dos valores de condutividade elétrica a 800°C em função ao teor de cátion aditivo utilizado na série de suportes MZ, LZ, YZ e CZ.

As razões $r_{\text{aditivo}}/r_{\text{Zr}}$, dos aditivos utilizados são, 0,81; 1,24; 1,16 e 1,44 para os cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} e La^{3+} , respectivamente. Segundo estes valores e considerando cátions com a mesma carga, se observa que para os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} , os valores de energia de ligação, entre a vacância de oxigênio e o cátion aditivo, encontram-se à direita e a esquerda do valor

$r_{\text{aditivo}}/r_{\text{Zr}} = 1$ na Figura 48, indicando uma maior tendência ao aumento desta energia de ligação para o cátion Mg^{2+} que para o cátion Ca^{2+} , esta atribuição se observa claramente nos perfis de condutividade elétrica respectivos, onde a condutividade elétrica da série MZ tende a ser menor que a da série CZ, similarmente comparando os valores $r_{\text{aditivo}}/r_{\text{Zr}}$, para os cátions Y^{3+} e La^{3+} , se observa que a tendência da energia de ligação é maior para o La^{3+} correspondendo a menores valores de condutividade elétrica, tal como mostrada na Figura 49, segundo estas observações e as mostradas previamente a condutividade elétrica depende de muitos fatores sendo assim, as atribuições que possam explicar estes comportamentos devem contemplar estas considerações.

5.7 Testes catalíticos

5.7.1 Reforma seca de metano (RSM)

As Figuras 50 e 51 apresentam as curvas de conversão de CH_4 e CO_2 com o tempo e a produção em mols de H_2 e CO na reação RSM para a série de catalisadores 5NiYZ, respectivamente.

Figura 50. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ. (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Na Figura 50 observa-se que a conversão de CH_4 decresce na ordem: $5\text{Ni}8\text{YZ} > 5\text{Ni}12\text{YZ} > 5\text{Ni}4\text{YZ} > 5\text{NiZ}$, ou seja, as conversões de CH_4 e CO_2 aumentam com o aumento do teor de Y_2O_3 até um valor de 8% mol (catalisador 5Ni8YZ) e depois sofrem um

decréscimo na conversão quando o teor de Y_2O_3 é aumentado a 12% mol (catalisador 5Ni12YZ).

Figura 51. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ (condições de reação: $T = 800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).

Os espectros de RPE (Figura 26) referentes à série de suportes YZ mostram o aumento das vacâncias superficiais nos suportes com o aumento no teor de Y_2O_3 e o mesmo comportamento é observado pelas análises de RTP destes suportes (Figura 18), como foi explicado anteriormente. Porém, os perfis de RTP dos catalisadores mostram que a interação entre o níquel e as vacâncias de oxigênio superficiais dos suportes acontece de uma forma mais complexa. Alguns autores (DOW, WANG e HUANG 1996, 2000; KAWAMURA et al., 2001; WANG et al., 2001a) têm mostrado, em sistemas catalíticos com suportes similares, que a incorporação de óxidos alcalinos e de terras raras leva à formação de vacâncias de oxigênio, as quais influenciam o comportamento dos metais suportados neles. Muitos estudos têm mostrado que em reações catalíticas, suportes com condução iônica de oxigênio e vacâncias de oxigênio influenciam os metais suportados neles ou também participam do fenômeno catalítico (DOW e HUANG 1996; DOW, WANG e HUANG, 2000; HUANG et

al., 1998; CHEN et al., 2001). Wang et al. (2001a) analisaram o efeito que as modificações de suportes de CeO_2 com Y_2O_3 originam no níquel impregnado, especificamente com referência às vacâncias de oxigênio superficiais. Este sistema tem características similares às apresentadas nos catalisadores 5NiYZ.

Considerando os resultados dos estudos apresentados pelos autores citados e os obtidos neste trabalho, sugere-se que a participação das vacâncias de oxigênio na reação tem um papel positivo, promovendo sítios que podem aumentar a conversão do CO_2 e do CH_4 .

A Figura 52 mostra a razão da produção em mols H_2/CO , a qual, em todos os casos, é menor que 1, indicando que o H_2 pode estar sendo consumido no decorrer da reação, como resultado da ocorrência simultânea da reversa da reação de deslocamento gás-água ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Esta hipótese é suportada pela presença da água após o término dos ensaios catalíticos para todos os catalisadores. A percentagem, em mols de CO_2 , envolvida na reversa da reação de deslocamento gás-água (WGSR) foi de 14,7%; 6,8%; 12,4% e 9% para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4YZ, 5Ni8YZ e 5Ni12YZ, respectivamente (calculados a partir da produção da água coletada no final das reações).

Figura 52. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

A queda no desempenho dos catalisadores com o tempo de reação, conforme mostra a Figura 42, pode ser atribuída à formação do coque sobre o níquel, pela decomposição do CH_4 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta G = -27.03 \text{ kJ.mol}^{-1}$, reação 8), onde a remoção do carbono pelo CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$, reação 7) é uma etapa mais lenta e, portanto, a limitante. A literatura sugere que o coque também pode ser formado pela desprotonação do CO ($2 \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$; $\Delta G = 18,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$), mas a 800°C a termodinâmica destas reações favorece a decomposição do CH_4 , por outro lado, as medidas de carbono após a reação mostram uma baixa taxa de deposição, menor do que $0,02 \text{ mmolh}^{-1}$.

Nos perfis de RTP dos catalisadores foi atribuído a existência de espécies de níquel em contato com as vacâncias superficiais do suporte (picos α e β) e os perfis de conversão de CO_2 e CH_4 dos catalisadores 5Ni8YZ e 5Ni12YZ são influenciados pelo aumento destas espécies de níquel α (Tabela 13), sugerindo que tais espécies têm um papel importante na conversão para esta série de catalisadores 5NiYZ.

Por outro lado, se as espécies de níquel α são as únicas responsáveis por melhorar o desempenho catalítico, então os catalisadores 5NiZ e 5Ni8YZ deveriam ter um comportamento catalítico aproximado, porém, como se pode observar na Figura 50, o catalisador 5NiZ é o menos efetivo, de modo que outros fenômenos devem estar envolvidos no comportamento catalítico.

Considerando agora a presença do pico γ nos perfis de RTP dos catalisadores (Figura 22), este praticamente desaparece no catalisador 5NiZ quando comparado ao mesmo pico no suporte ZrO_2 (Figura 18), indicando uma grande diminuição das vacâncias de oxigênio no ZrO_2 após a adição do níquel. Como já foi mencionado na discussão dos perfis de RTP, a diminuição do pico γ é menos acentuada nos catalisadores de níquel suportado nas soluções sólidas YZ. Em outras palavras, as vacâncias de oxigênio observadas nestas soluções são preservadas, devido possivelmente à estabilização do ZrO_2 com o Y_2O_3 .

Muitos autores (HALLER e RESASCO, 1989; VANNICE e SUDHAKAR, 1984; BURCH e FLAMBARD, 1982) têm proposto a participação de vacâncias de oxigênio na catálise dentro dos conceitos de SMSI (strong metal-support interaction), porém, a natureza das espécies de níquel α foi interpretada aqui como espécies interagidas com as vacâncias de oxigênio superficiais do suporte e espécies de níquel presentes nas suas vizinhanças.

A reação 7, $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$, é a que idealmente ocorre após a decomposição do CH_4 , como etapa final do processo de RSM. Como sugerido por Kroll et al. (1997), esta reação tem a seguinte sequência (reações 57 a 59):

onde * : é um sitio ativo

A reação 57 é composta pelas reações 58 e 59, a adsorção dissociativa do CO_2 em um sitio ativo conduz à liberação do CO e de oxigênio superficial. Os autores descrevem a reação 58 como altamente reversível e rápida, enquanto a reação 59 ocorre mais lentamente, sendo, portanto, a etapa limitante, visto que esta etapa necessita das espécies oxigênio e carbono migrando na superfície. Wei et al. (2000), em estudos sobre catalisadores de Ni/ ZrO_2 , sugerem que a ativação do CO_2 sobre o níquel metálico não é suficiente para suprimir a deposição do coque, sendo que a ativação do CO_2 pode ocorrer principalmente sobre o suporte próximo da interface Ni- ZrO_2 . Para suprimir a deposição de coque sobre a superfície metálica, átomos de oxigênio ativados do CO_2 podem estar migrando à superfície metálica para oxidar os átomos de carbono ou intermediários CH_x que provêm da decomposição do CH_4 .

Esta explicação concorda com os resultados das reações de RSM aqui apresentados, onde a interação metal suporte é mais evidente quando o ZrO_2 é modificado com Y_2O_3 ,

permitindo o conseqüente aumento no número de vacâncias de oxigênio superficiais, que por sua vez promovem a existência de espécies de níquel α . Estas vacâncias de oxigênio podem aumentar os sítios ativos necessários para obter radicais oxigênicos com maior facilidade e melhorar a cinética da reação 59, visto que as vacâncias de oxigênio podem ser consideradas como sítios ácidos de Lewis com fator eletrofílico, deste modo ativando um oxigênio do CO_2 .

A proximidade entre as espécies de níquel α e as vacâncias de oxigênio facilita a remoção do coque depositado sobre o níquel, visto que o radical O^* , da reação 58, é mais fácil de ser produzido, tendo sido ativado pela vacância de oxigênio. Portanto, a presença de mais espécies de níquel α que espécies de níquel β podem conduzir a uma melhor remoção do coque, assim como melhorar a atividade catalítica.

Esta explicação é consistente com os resultados dos testes catalíticos, como apresentados na Figura 50, onde o catalisador 5NiZ converte uma menor quantidade de CH_4 quando comparado aos outros catalisadores de níquel suportado nas soluções sólidas YZ. Entretanto, os catalisadores 5Ni8YZ e 5Ni12YZ mostraram uma gradual desativação, sugerindo que a deposição de coque não é totalmente suprimida durante a reação.

Huang, Lin e Yu (2005) sugerem que a influência das vacâncias de oxigênio pode ser tanto pela condutividade elétrica do íon oxigênio no “bulk” da solução sólida, quanto pela densidade de vacâncias de oxigênio na superfície; a condutividade elétrica do íon oxigênio é apreciável a altas temperaturas permitindo que o “bulk” da solução sólida do suporte participe produzindo espécies oxigênio a partir das moléculas de CO_2 na superfície. Neste caso, o aumento do número de vacâncias de oxigênio nos suportes YZ deveria favorecer a conversão do CO_2 e CH_4 , mas, como se observa nas Figuras 50 e 51, a conversão aumenta até que a concentração do Y_2O_3 no suporte seja 8% mol, decrescendo quando o teor é 12% mol, mostrando que o aumento no número de vacâncias de oxigênio tem uma contribuição limitada.

Este fato pode ser explicado pela capacidade das vacâncias de oxigênio do suporte para ativar o oxigênio do CO_2 , como foi discutido na seção 5.5, onde os testes de impedância dos suportes mostraram um incremento na condutividade elétrica com o aumento do Y_2O_3 até um teor de 8% mol, decrescendo para maiores teores (suporte 12YZ), apesar do aumento no número de vacâncias de oxigênio, indicando uma diminuição na ativação do oxigênio do CO_2 , e, conseqüentemente afetando a reação 59 na remoção do coque e o desempenho da reforma seca de CH_4 . Como foi discutido, o decréscimo na condutividade elétrica, quando o teor de Y_2O_3 alcança 12% mol, pode ser devido às modificações nas vacâncias de oxigênio, conforme mencionado por outros autores (BUTLER et al., 1983; KILNER, 1983), afetando principalmente a mobilidade do oxigênio através das vacâncias de oxigênio. Yamamura, Kawasaki e Sakai (1999) determinaram a condutividade elétrica de vários ZrO_2 estabilizados com concentrações de Y_2O_3 de 5,9; 8,0; 10,2 e 12,5 % mol, onde a amostra com 8% mol exibiu a maior condutividade elétrica, em acordo com outros trabalhos (YAMAMURA et al., 1998; GUO e YUAN, 1995).

A razão para o decréscimo da condutividade elétrica ainda não está clara, entretanto, está em concordância com os perfis de conversão de CH_4 e CO_2 , apresentados na Figura 50, e com o mecanismo de transporte de oxigênio, proposto por Huang, Lin e Yu (2005), onde a ativação da molécula de CO_2 está relacionada com a condutividade elétrica do oxigênio dos suportes YZ. Este resultado sugere que a condutividade elétrica do oxigênio pode ter uma influência importante sobre a reação.

A Figura 53 apresenta os gráficos de conversão de CH_4 e CO_2 e a Figura 54 a produção em mols de H_2 e CO da RSM quando se utilizou a série de catalisadores 5NiCZ. Nestas reações se observa um aumento na conversão de CO_2 e CH_4 com o aumento no teor de CaO no suporte até atingir um teor de 8% mol, após o qual a conversão tem um decréscimo. Este comportamento é similar ao observado na série de catalisadores 5NiYZ. A conversão de

CH_4 sobre a série de catalisadores 5NiCZ segue a ordem: $5\text{Ni}8\text{CZ} > 5\text{Ni}4\text{CZ} > 5\text{Ni}14\text{CZ} \geq 5\text{NiZ}$, indicando que a reação também é influenciada pela composição do suporte.

Figura 53. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ. (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Figura 54. Produção em mols de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ (condições de reação: $T = 800^\circ\text{C}$; alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

A conversão de CO_2 é ligeiramente maior que a conversão de CH_4 (exceto para o catalisador 5Ni14CZ) o que indica que a reversa da WGSR ocorre em paralelo com a reforma seca. As percentagens dos mols do CO_2 envolvidas na reversa da WGSR foram 14,7%; 8,2%; 8,8% e 5,7% para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4CZ, 5Ni8CZ e 5Ni14CZ, respectivamente. Os valores relativos à razão H_2/CO , mostrados na Figura 55 são sempre menores do que 1,0.

Uma pronunciada queda na razão H_2/CO ocorre para o catalisador 5Ni14CZ, isto pode ser devido ao consumo de hidrogênio pela reversa da WGS e também à queda na conversão do CH_4 sobre este catalisador (Figura 53). Por outro lado, apesar da ocorrência da reversa da WGS a razão H_2/CO permanece estável para os catalisadores 5Ni4LZ e 5Ni8LZ.

Figura 55. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ (condições: $T = 800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).

Durante os testes de RSM, a velocidade média de deposição de coque foi 0,18; 0,25; 0,25 e $0,08 \text{ mmol} \cdot h^{-1}$ para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4CZ, 5Ni8CZ e 5Ni14CZ, respectivamente. Esta deposição vem da decomposição do CH_4 . A natureza das espécies carbonáceas não foi analisada neste estudo. Bradford e Vannice (1996) oferecem uma ampla discussão a este respeito e observam que a solução sólida $CaO-ZrO_2$ como suporte inibe a formação de coque, mas o desempenho da reforma seca se vê comprometido. Este declínio no desempenho pode ser atribuído à formação de espécies $CaCO_3$ estáveis sobre a superfície dos catalisadores bloqueando os sítios ativos de níquel (DIAS e ASSAF, 2003; WANG et al., 2006). Por outro lado, a formação da solução sólida $CaO-ZrO_2$ mantém ancorados os cátions Ca^{2+} na rede do ZrO_2 , tendo uma menor concentração de cátions Ca^{2+} na superfície, quando comparados com suportes como Al_2O_3 impregnados com CaO (WANG et al., 2006). Nesta solução sólida $CaO-ZrO_2$, o melhor teor de CaO foi 8% mol, e para valores superiores o desempenho da reação diminui.

As considerações apresentadas e discutidas para a série de catalisadores 5NiYZ, em relação ao papel das vacâncias de oxigênio influenciando direta ou indiretamente a RSM, são também válidas para esta série de suportes, 5NiCZ, e para as demais (5NiLZ e 5NiMZ) que serão apresentadas mais adiante.

A formação das soluções sólidas CaO-ZrO₂ também é acompanhada pela geração de vacâncias de oxigênio e a partir dos perfis de RTP dos catalisadores 5NiCZ (Figura 24), se observa a mesma tendência apresentada pelos perfis de RTP dos catalisadores 5NiYZ, onde a presença do pico α é atribuída a espécies de níquel com influência das vacâncias de oxigênio. Como se observa na Figura 53, a conversão dos reagentes alcança um máximo para o catalisador 5Ni8CZ, indicando novamente que o incremento no número de vacâncias de oxigênio provoca um aumento na conversão. A menor conversão sobre o catalisador 5Ni14CZ acontece, embora haja um aumento da quantidade de espécies de níquel α , indicando que outros fenômenos podem estar acontecendo.

O baixo desempenho da RSM sobre o catalisador 5NiZ pode estar relacionado com a formação de coque sobre as partículas de níquel, pela decomposição do CH₄. Sobre este catalisador, a remoção do coque pelo CO₂ via a reação 59 foi lenta, devido ao baixo consumo de CO₂. Este catalisador também favoreceu a reação reversa da WGSR, competindo com a reação 57 e este fato favorece a contínua deposição de coque.

Novamente, a ativação do CO₂ pode ser realizada pelas vacâncias de oxigênio catalisando as reações 58 e 59, onde a proximidade das vacâncias de oxigênio superficiais das espécies de níquel α facilita a remoção de depósitos de coque pelo radical O*, segundo a reação 59. A queda no desempenho da RSM sobre o catalisador 5Ni14CZ pode ser atribuída ao decréscimo na contribuição da condutividade elétrica dos íons oxigênio, como foi apresentado anteriormente. Os perfis de condutividade elétrica, descritos na seção 5.5,

apresentam um incremento na condutividade elétrica, com um máximo no suporte 8CZ, decrescendo para o suporte 14CZ, ainda que ocorra um aumento no número de vacâncias.

As causas que originam esta diminuição já foram descritas anteriormente, onde foi indicada a influência da condução dos íons oxigênio no suporte através das vacâncias de oxigênio, visto que a ativação da molécula de CO_2 pode acontecer por meio destas. Desta forma, a queda na condutividade elétrica do suporte do catalisador 5Ni14CZ diminui a ativação do oxigênio da molécula CO_2 . Como foi mostrado no perfil de RTP (Figura 24), este catalisador apresenta o maior número de espécies níquel α e, portanto, deveria apresentar o melhor desempenho na reação de RSM. Porém, é possível que seu comportamento reacional seja determinado tanto pelas espécies de níquel α , quanto pela condutividade elétrica. Ainda, outro fator que pode estar contribuindo para o decréscimo na conversão sobre este catalisador é a formação de CaCO_3 , devido ao aumento na concentração de cátions Ca^{2+} na superfície da solução sólida.

A Figura 56 mostra os perfis de conversão de CO_2 e CH_4 durante a reação de RSM sobre a série de catalisadores 5NiLZ e a Figura 57 a relação H_2/CO . Foi confirmada após 6 h de reação, a formação de água em todas as reações, mostrando que a reversa da WGSR acontece paralelamente à reforma seca.

A contribuição porcentual do CO_2 alimentado que contribui à reversa da WGSR é 14,7%; 10%; 4,5% e 6,2% para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4LZ, 5Ni8LZ e 5Ni12LZ, respectivamente. Este comportamento é acompanhado pelo decréscimo na produção de H_2 na mesma ordem que avança a reversa da WGSR.

Na Figura 57 observa-se que a conversão de CH_4 e CO_2 segue a seqüência $5\text{NiZ} < 5\text{Ni4LZ} < 5\text{Ni8LZ} \approx 5\text{Ni12LZ}$.

A conversão de CO_2 sobre os catalisadores 5Ni8LZ e 5Ni12LZ foi superior quando comparada a sua correspondente conversão de CH_4 . Este fato e o comportamento mostrado

pela reversa da WGSR permitem considerar que sobre estes catalisadores o consumo de CO_2 contribui com a RSM em maior proporção quando comparados aos catalisadores 5NiZ e 5Ni4LZ, mostrando que o aumento do La_2O_3 na rede do ZrO_2 permite uma maior promoção da RSM.

Figura 56. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ. (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Figure 57. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Novamente verifica-se queda na conversão dos reagentes com o passar do tempo de reação, conforme já visto nas outras séries (5NiYZ e 5NiCZ) sendo que a máxima conversão ocorre para o catalisador 5Ni8L, sendo praticamente constante quando se adiciona 12% mol de La_2O_3 na rede do ZrO_2 , portanto, a melhora no desempenho da reforma seca está limitada ao teor de La_2O_3 de 8% mol.

Das caracterizações realizadas, os resultados de RPE mostram o mesmo comportamento obtido para as séries de suportes YZ e CZ, ou seja, o aumento do número de vacâncias de oxigênio superficiais é proporcional ao aumento do aditivo no ZrO_2 . Este fato confirma também a maior interação destas vacâncias com o níquel, como foi discutido nos RTP destes catalisadores, portanto era esperado um comportamento catalítico na RSM para esta série de suportes, muito similar ao obtido para as outras séries de catalisadores. Novamente, o incremento de espécies de níquel em contato com as vacâncias de oxigênio provoca um aumento na conversão dos reagentes. Em relação à deposição de coque, estes apresentaram valores de 0,18; 0,16; 0,20 e 0,20 mmol.h^{-1} para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4LZ, 5Ni8LZ e 5Ni12LZ, respectivamente.

A Figura 58 apresenta a produção dos mols de H_2 e CO , onde se verifica que para os catalisadores suportados em LZ praticamente não há muita diferença.

Figura 58. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ (condições de reação: $T = 800^\circ\text{C}$; alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : 60mL.min^{-1}).

Os ensaios de condutividade elétrica realizados sobre os suportes LZ mostraram um comportamento similar ao já visto para os demais suportes e, novamente, a condutividade elétrica influencia o comportamento catalítico da RSM. Esta contribuição é tão importante quanto a presença de espécies de níquel interagindo com as vacâncias superficiais de

oxigênio. Nestes catalisadores também deve ser considerado o efeito sinérgico entre o níquel e o lantânio devido à formação de interfaces Ni-La₂O₃, que facilitam a transferência eletrônica entre os cátions Ni²⁺ e La³⁺ mantendo os cátions Ni²⁺ reduzidos promovendo a ativação dos reagentes e a eliminação do coque (XU et al., 2003). Segundo Fatsikostas, Kondarides e Verykios (2002) e Tsipouriari e Verykios (2001) a presença do La₂O₃ promove a ativação do CO₂ via a formação de carbonato, segundo as reações 60 e 61.

O incremento de La₂O₃ na superfície dos suportes LZ deveria aumentar com o aumento no teor adicionado e assim a conversão do CO₂, mas a velocidade de formação do coque e a conversão do CO₂ são similares para as reações sobre os catalisadores 5Ni8LZ e 5Ni12LZ, o que sugere que este mecanismo não é tão determinante na RSM desta série. Freud (1986) estudou mecanismos de gaseificação de carbono sobre catalisadores baseados em cálcio e ele determinou que a presença do cálcio incrementa a quantidade de sítios para gaseificar o carbono. Tomita (2001) também mostrou que sobre catalisadores de cálcio o carbono interage com o oxigênio formando CO e este é removido lentamente. Estas explicações podem ser consideradas quando se incrementa o teor de La₂O₃ do catalisador 5Ni8LZ para o catalisador 5Ni12LZ, sendo que no 5Ni12LZ podem ser criados mais sítios ativos baseados na maior presença superficial de La₂O₃, porém a velocidade com que a reação 61 acontece é limitada, mantendo o mesmo patamar reacional que o catalisador 5Ni8LZ.

A Figura 59 mostra os perfis de conversão de CO₂ e CH₄ durante a RSM sobre a série de catalisadores 5NiMZ e a Figura 60 a relação H₂/CO. Considerando este conjunto de reações observa-se, para os catalisadores suportados em MZ, que a conversão de CH₄ e CO₂ aumenta na seguinte ordem: 5NiZ < 5Ni8MZ < 5Ni4MZ ≈ 5Ni2MZ, indicando que o melhor

desempenho é obtido com 2MZ, mantendo a conversão do CO_2 e do CH_4 constante até 4MZ e decaindo posteriormente, para o 8MZ.

Após as 6h de ensaio, água foi obtida como produto em todas as reações, mostrando novamente a ocorrência da reversa da WGSR. Esta reação pode explicar a conversão do CO_2 ser ligeiramente superior a do CH_4 .

Figura 59. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ. (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Figura 60. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ (condições: $T = 800^\circ\text{C}$; CH_4/CO_2 = 1; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

A contribuição percentual do CO_2 alimentado que contribui à reversa da WGSR é 14,7%; 7%; 15% e 11% e a deposição de coque foi da ordem de 0,18; 0,55; 0,04 e 0,18

mmol.h⁻¹ para os catalisadores 5NiZ, 5Ni2MZ, 5Ni4MZ e 5Ni8MZ, respectivamente. Estes valores indicam que o melhor desempenho da reação de RSM, do ponto de vista de minimização do coque, acontece sobre o catalisador 5Ni4MZ, porém, este apresentou o máximo rendimento na reversa da WGSR.

Na Figura 61 se observa que o catalisador 5Ni2MZ manteve seu desempenho até aproximadamente 200 minutos de reação, após o qual sofre uma queda na produção simultânea de CO e H₂. O maior valor na velocidade de deposição de coque sugere que esta seja a causa na queda do desempenho.

Figura 61. Produção de H₂ e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ (condições de reação: T= 800°C; alimentação CH₄/CO₂ = 1; fluxo alimentado de CH₄ e CO₂: 60mL.min⁻¹).

Analisando os perfis de RTP desta série de catalisadores (Figura 25), o catalisador 5Ni2MZ apresentou a maior quantidade de espécies de níquel α , aquelas em interação com as vacâncias de oxigênio superficiais das soluções sólidas MZ, e o benefício na redução do NiO devido a estas interações, tem um fator competitivo com as interações do níquel com o MgO, que aumenta sua concentração superficial proporcionalmente ao aumento de seu teor, podendo originar soluções sólidas do tipo NiO-MgO, como visto. Os valores de área superficial dos suportes MZ permaneceram constantes favorecendo o aumento da concentração do Mg²⁺ na superfície conforme aumentou-se o teor de MgO nos suportes MZ, e, assim, a possibilidade da formação da solução sólida NiO-MgO. Esta nova solução sólida

foi descrita por muitos autores (TOMISHIGUE et al., 1998; RUCKENSTEIN e HU, 1995; HU e RUCKENSTEIN, 1996) como de alto desempenho para a RSM.

Guerrero-Ruiz, Sepúlveda-Escribano e Rodriguez-Ramos (1994) descrevem que o MgO reduz marcadamente a deposição de coque, sendo que o MgO forma espécies adsorvidas de CO₂, as quais podem reagir com o coque depositado, reduzindo assim a desativação do catalisador. Isto ocorre devido aos materiais básicos adsorverem facilmente o CO₂ formando carbonatos, os quais podem se decompor, produzindo CO ou espécies oxigenadas, estas últimas reagem com o coque acumulado sobre ou na vizinhança dos cristais de níquel produzindo CO. Porém, um aumento na basicidade decresce a atividade catalítica pela cobertura dos sítios ativos pelo carbonato (SPIVEY, 2002). A possível presença desta solução sólida NiO-MgO na superfície dos catalisadores NiMZ pode estar favorecendo o desempenho similar na RSM dos mesmos. Foi observado que o catalisador com teor intermediário de MgO (5Ni4MZ) apresentou a melhor remoção do carbono, o catalisador 5Ni2MZ apesar de possuir o maior número de espécies Ni-V^{••}, apresentou a maior deposição de coque, entretanto, o catalisador 5Ni8MZ apresentou uma melhoria nesta remoção, mas teve sua atividade comprometida, possivelmente pela grande formação de carbonatos. Este comportamento sugere a existência de um efeito de equilíbrio entre as interações do níquel com as vacâncias de oxigênio e o MgO na forma de solução sólida, atingido para o catalisador 5Ni4MZ.

Nesta série de suportes MZ, a condutividade elétrica aumenta proporcionalmente ao teor de MgO dissolvido no ZrO₂, diferentemente das outras séries. Neste caso, a formação das espécies de NiO-MgO, responsáveis pelo aumento da temperatura de redução das espécies de níquel no RTP (Figura 25), pode estar interferindo na condutividade elétrica do sólido.

Ensaio de reação superficial à temperatura programada (RSTP) foram feitos sobre a série 5NiYZ, os quais são apresentados na Figura 62. As condições nas quais foram feitos os

testes de RSTP buscaram simular as mesmas condições utilizadas nos testes de RSM. Segundo estes perfis, pode-se observar na temperatura de 800°C, a mesma tendência reacional verificada nos ensaios de RSM, confirmando estes resultados. Do perfil das reações, se observa que a atividade catalítica no catalisador 5NiZ começa ao redor de 510°C, sendo que esta temperatura diminui mais de 100°C quando os catalisadores contêm Y_2O_3 formando solução sólida com o ZrO_2 , com valores de início de reação de 410, 400 e 390°C para os catalisadores 5Ni4YZ, 5Ni8YZ, 5Ni12YZ, respectivamente. O consumo de CO_2 começa nos mesmos valores de temperatura de consumo de CH_4 , e os perfis de consumo de CO_2 são similares aos do CH_4 , o que corresponderia à ocorrência da RSM.

Nos perfis de RSTP desta série de catalisadores, se observam duas bandas de consumo de CO_2 e CH_4 e formação de produtos a diferentes temperaturas, exceto para o catalisador 5Ni8YZ, sendo que para o catalisador 5NiZ a primeira banda, a menor temperatura, ocorre com máximo em 622°C. Este perfil mostra uma maior produção de CO que pode provir da inversa da WGSR formando água e produzindo o excesso de CO, consumindo CO_2 e o H_2 formado. Próximo a 730°C ocorre um aumento na quantidade tanto do CO_2 quanto do CH_4 , que pode acontecer pelo incremento do CO_2 via reação de Boudouard inibindo o avanço da RSM. Com o aumento da temperatura, a reação recupera seus níveis de conversão devido à ocorrência simultânea da RSM e da RVM. Sobre o catalisador 5Ni4YZ o perfil é muito semelhante ao encontrado no catalisador 5NiZ, porém o máximo da temperatura da primeira banda de consumo dos reagentes se encontra a 570°C, aproximadamente 90°C abaixo da temperatura verificada para o catalisador 5NiZ, o que indica que apenas 4%mol de Y_2O_3 adicionado ao ZrO_2 produz um grande efeito na catálise da reação, com o correspondente decréscimo da energia de ativação das reações.

No catalisador 5Ni8YZ também se observa a maior formação do CO na região da primeira banda de consumo dos reagentes, sendo o consumo de CO_2 ligeiramente maior que

o do CH_4 também atribuído à inversa da WGS, consumindo o H_2 formado e com formação de água. Acima de 650°C existe um grande consumo do CH_4 e do CO_2 com máximo em aproximadamente 760°C , região a partir da qual as reações e os mecanismos propostos na explicação das RSM estariam acontecendo. Finalmente o catalisador 5Ni12YZ apresentou o mesmo perfil que o catalisador 5Ni8YZ, porém em menor intensidade. Estes ensaios confirmaram a tendência nos ensaios de RSM sobre a série 5NiYZ, onde se observa uma maior ativação do CO_2 sobre o catalisador 5Ni8YZ, indicando ser esta a causa do melhor desempenho deste catalisador na RSM.

Figura 62. Perfis de RSTP para os catalisadores 5NiYZ (condições de operação, razão em mols $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1, fluxo de CH_4 e CO_2 de $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Após os testes de RSTP foram realizados ensaios de OTP, cujos perfis estão apresentados na Figura 63.

Figura 63. Perfis de OTP após os ensaios de RSTP sobre os catalisadores 5NiYZ.

Nos perfis de OTP se observa a presença de dois picos de consumo de coque nos catalisadores, o primeiro a menor temperatura, centrado em 500°C e outro a maior temperatura, centrado em 800°C.

Perfis de OTP similares foram mostrados também por Swaan et al. (1994) após ensaios de RSM sobre catalisadores Ni/SiO₂, onde foram identificados dois picos de CO₂, o primeiro centrado a 500°C e o segundo a 650°C, o primeiro foi atribuído à formação de coque por decomposição do CH₄ no início da RSM e o segundo pico devido a um carbono muito mais estável acumulado durante a reação e que origina a desativação dos catalisadores, este carbono pode encapsular a partícula de Ni sem interagir quimicamente com ele. Adicionalmente, foi sugerido por Swaan et al. (1994) que este carbono pode ser originado pela reação de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$). Esta afirmação pode explicar o decréscimo na conversão do CH₄ e o aumento na concentração observada nos ensaios de RSTP sobre os catalisadores da série 5NiYZ (exceto para o catalisador 5Ni8YZ).

Goula, Lemonidou e Efstathiouy (1996), para catalisadores de Ni/CaO-Al₂O₃, fizeram estudos de OTP após ensaios de RSM, onde mostraram também estes dois picos de produção de CO₂ a maior e menor temperatura. Os testes de OTP foram realizados após submeter o catalisador a intervalos de tempo de reação de 15 minutos e 2h, encontrando que o catalisador exposto a um menor tempo de reação apresentou o pico de produção de CO₂ na OTP a maior temperatura e com maior intensidade que o pico a menor temperatura, acontecendo o comportamento inverso para o catalisador submetido a 2h de reação. Os autores concluem, após testes catalíticos de 12h sem perda de atividade, que o carbono formado no início da reação é do tipo amorfo e/ou grafítico, e o segundo, que evolui a maior temperatura, é devido ao carbono tipo filamentosos. Este carbono é possível de ser polimerizado ou formar filamentos, onde os átomos de carbono podem primeiramente se dissolver nas partículas de níquel e posteriormente difundir-se através do metal precipitando na base do metal formando polímeros filamentosos. A composição do suporte também é mencionada como determinante nas características do carbono formado.

Barbier et al. (1980), para catalisadores de Pt/Al₂O₃ desativados por formação de carbono, mediante ensaios de OTP mostraram a formação de dois picos de CO₂, sendo o pico a menor temperatura atribuído à formação do CO₂ a partir do coque formado sobre a superfície metálica, e o segundo, a maior temperatura, devido ao coque depositado sobre o suporte, sendo que este coque não produz desativação do catalisador. Querini e Fung (1997) observaram a formação de CO e CO₂ sobre catalisadores de Pt/Al₂O₃ com coque sob tratamento térmico em atmosfera inerte, atribuindo este fenômeno à reação entre o coque e os grupos hidroxilas superficiais do suporte. A caracterização do coque difere em suas interpretações de modo que, a partir de ensaios de OTP, as atribuições devem ser muito cuidadosas.

Os ensaios de OTP na série 5NiYZ, sobre o mesmo tempo de exposição na RSTP, mostram que o primeiro pico de formação de CO_2 tem uma maior formação sobre o catalisador 5NiZ seguido do catalisador 5Ni8YZ e aproximadamente a mesma proporção nos catalisadores 5Ni4YZ e 5Ni12YZ, esta maior formação de coque sobre o catalisador 5NiZ pode estar interferindo na conversão catalítica e, possivelmente, está depositada sobre a superfície metálica do Ni, como sugerem Barbier et al. (1980) bloqueando os sítios ativos para a conversão dos reagentes. Já, os catalisadores 5Ni8YZ e 5Ni12YZ apresentaram maior proporção do pico de CO_2 a maiores temperaturas, e possivelmente o coque está depositado na superfície do suporte conforme sugerem Querini e Fung (1997) e Barbier et al. (1980), beneficiando a reação segundo o mecanismo que sugerem Goula, Lemonidou e Efstathiouy. (1996).

Foram realizados ensaios de DTP- CO_2 sobre a série de catalisadores 5NiYZ como mostrados na Figura 64. Nestes ensaios os valores de dessorção do CO_2 foram 14,2; 10,6; 20,1 e 3,8 μmol de CO_2 para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4YZ, 5Ni8YZ e 5Ni12YZ, respectivamente.

Destes resultados se observa que nos catalisadores suportados em YZ, o CO_2 dessorvido vai aumentando com o teor de Y_2O_3 adicionado, decrescendo quando excede os 8% mol, tendo a mesma tendência que a conversão do CO_2 na reação de reforma seca, indicando a possibilidade de que o mecanismo da reforma seca passe pela formação destes carbonatos. Possivelmente, o suporte pode estar influenciando este comportamento, como mostrado por Wang et al. (2005) para soluções sólidas de CaO-ZrO_2 , onde mediante ensaios de DTP- CO_2 os autores mostraram a formação de picos de dessorção ao redor de 52 a 377°C para o ZrO_2 puro e para a solução sólida CaO-ZrO_2 um pico com máximo em 471°C, que foi atribuído ao aumento da basicidade no suporte com a adição do CaO .

Os resultados encontrados no trabalho aqui realizado para o catalisador 5Ni8YZ mostram um pico de dessorção a 507°C e a posição deste pico se desloca para menores temperaturas no catalisador 5Ni12YZ com máximo em 358°C. Uma característica dos catalisadores 5NiYZ é a formação de solução sólida com vacâncias de oxigênio, proporcionais ao teor de Y_2O_3 , e condutividade elétrica, proporcional a interação entre as vacâncias e o oxigênio do CO_2 , sendo que esta interação pode originar os picos de dessorção de CO_2 a maiores temperaturas. Segundo esta hipótese, o catalisador 5Ni4YZ que tem menor número de vacâncias superficiais contribui pouco nesta adsorção, já o catalisador 5Ni8YZ, que apresentou a maior condutividade elétrica interage mais fortemente com o oxigênio do CO_2 necessitando maiores temperaturas para dessorver e no catalisador 5Ni12YZ a temperatura de dessorção decresce novamente devido à menor interação das vacâncias de oxigênio com o CO_2 .

Os resultados obtidos nestes ensaios de DTP- CO_2 seguem o mesmo comportamento apresentado pela condutividade elétrica dos respectivos suportes YZ, sendo possivelmente a interação CO_2 -vacâncias, mais do que a basicidade do suporte, a responsável por este comportamento.

Finalmente, o pico de dessorção de CO_2 obtido para o catalisador 5NiZ foi maior quando comparado aos catalisadores 5Ni4YZ e 5Ni12YZ, porém o desempenho catalítico destes últimos foi muito superior. Este resultado sugere que na reação de RSM sobre estes catalisadores, diferentes contribuições, além da formação de carbonatos, podem influenciar a catálise da RSM, como a condutividade elétrica dos suportes, diferentes interações do níquel com os suportes, presença de vacâncias de oxigênio, entre outras.

O pico de CO_2 a maior temperatura nos ensaios de OTP também pode ter a influência da interação das vacâncias de oxigênio com o CO_2 , o que sugere a participação dos suportes 8YZ e 12YZ dos respectivos catalisadores.

Figura 64. Perfis de DTP-CO₂ sobre catalisadores 5NiYZ.

Foram também realizados ensaios de RSTP nas mesmas condições citadas anteriormente sobre os catalisadores 5Ni8MZ, 5Ni8LZ e 5Ni8CZ, assim como ensaios de OTP após o RSTP, os quais são apresentados nas Figuras 65 e 66, respectivamente.

Os perfis de RSTP dos catalisadores com 8%mol de aditivo não mostraram muita diferença entre eles, o que está em acordo com os ensaios de RSM. As considerações feitas no RSTP sobre o catalisador 5Ni8YZ podem explicar o comportamento destes catalisadores e já foi detalhado previamente.

Figura 65. Curvas de RSTP para os catalisadores 5Ni8YZ, 5Ni8CZ, 5Ni8LZ e 5Ni8MZ.

Na Figura 66, relativa aos ensaios de OTP após o RSTP, foi incluído os perfis dos catalisadores 5NiZ e 5Ni8YZ para fins comparativos, onde se observa que o catalisador 5Ni8CZ tem um perfil semelhante ao catalisador 5Ni8YZ, provavelmente devido às atribuições feitas na discussão sobre a OTP do catalisador 5Ni8YZ já apresentadas. Pode-se observar ainda que para os catalisadores 5Ni8MZ e 5Ni8LZ a produção de CO_2 foi maior no pico em menor temperatura em comparação aos demais catalisadores e, em relação ao pico a maior temperatura, houve uma maior proporção de CO_2 no catalisador 5Ni8LZ.

Como já comentado, o pico a menor temperatura pode ser atribuído à formação de carbono sobre a fase metálica do Ni, podendo estar interferindo na conversão do CH_4 , passivando a superfície do Ni. Observando o catalisador 5Ni8MZ, que apresentou uma menor

conversão de CH_4 , quando comparado aos outros catalisadores com o mesmo teor de aditivo no suporte, verifica-se a presença apenas do pico em menor temperatura, responsável pela queda na conversão do CH_4 , e uma baixa formação de CO_2 a maior temperatura, que pode ser devida a interações entre o Ni e o Mg presente na superfície do suporte, do tipo MgO-NiO que evitam a formação da polimerização do carbono filamentososo sobre a interface do Ni-suporte. Já o catalisador 5Ni8LZ, que apresentou o maior pico de formação de CO_2 na temperatura mais alta, tem um perfil de reação de RSM mais estável e com melhor nível de conversão, indicando que a formação deste tipo de carbono não afeta o avanço da RSM.

Figura 66. Perfis de OTP para os catalisadores 5Ni8YZ, 5Ni8CZ, 5Ni8LZ e 5Ni8MZ.

5.7.2 Reforma a vapor de metano (RVM)

A Figura 67 apresenta os perfis de conversão de CH_4 sobre a série de catalisadores 5NiYZ, onde se aprecia uma baixa taxa de conversão sobre o catalisador 5NiZ ao redor de 8%, para o catalisador 5Ni4YZ a conversão aumenta após 1h de reação até aproximadamente 75%, observando-se uma forte tendência à desativação após 1h de reação, o catalisador 5Ni8YZ apresentou o mesmo comportamento que o catalisador 5Ni4YZ, porém com menores conversões, assim como uma desativação mais rápida, já para o catalisador 5Ni12YZ, este

apresentou a melhor conversão, ao redor de 85% assim como uma melhor estabilidade. Em geral, a tendência na conversão do CH₄ segue a ordem: 5NiZ<5Ni8Y<5Ni4YZ<5Ni12YZ.

O comportamento apresentado por estes catalisadores é muito diferente do observado na RSM, onde a máxima conversão foi atingida sobre o catalisador 5Ni8YZ. Isto pode estar acontecendo devido a diferentes mecanismos envolvidos na RSM e na RVM.

Figura 67. Conversão de CH₄ na RVM sobre os catalisadores 5NiYZ.

Huang, Lin e Yu (2005) mostraram estudos comparativos entre a RVM e RSM sobre catalisadores de níquel suportados em soluções sólidas de CeO₂ modificados com samário e gadolínio, onde para o caso da RSM o CO₂ é dissociado na vacância de oxigênio, segundo a reação 58: $\text{CO}_2 + * \rightarrow \text{CO} + \text{O}^*$, sendo este oxigênio transportado através da interface dos centros ativos via condução iônica do suporte ou difundido sobre a superfície do níquel oxidando o coque depositado. No caso da RVM, existe a dissociação da água (reação 62) que pode acontecer tanto nos sítios do suporte CeO₂ dopado, como na superfície do níquel. Por outro lado, a formação de radicais oxigênio pode promover a dissociação autocatalítica da água (reação 63):

Porém, como as espécies de níquel interagem com os radicais oxigênio, o aumento em sua concentração, conforme a temperatura aumenta, provoca uma queda na atividade da reação.

O mecanismo da RVM pode envolver as reações 64-66:

A reação 65 ocorre para temperaturas elevadas e a combinação das reações 64 e 65 leva à reação 63.

A dissociação da água produzindo radicais oxigênicos que promovem a dissociação autocatalítica da água pode estar sendo favorecida pelas vacâncias de oxigênio presentes no suporte, ou ativando o hidrogênio no suporte reagindo com os radicais oxigênio segundo a reação 66:

Este efeito não é considerado para a dissociação do CO_2 na RSM. Por outro lado, estas reações foram realizadas entre 450 e 550°C, onde com o incremento da temperatura, existe um aumento na atividade do catalisador, atribuído à maior ativação das vacâncias da solução sólida (HUANG, LIN e YU, 2005). Em acordo com os resultados apresentados por estes autores, os catalisadores da série 5NiYZ apresentaram melhor desempenho que o catalisador 5NiZ, como mostrado na Figura 67, o que foi atribuído a uma maior concentração de vacâncias de oxigênio nos suportes YZ, porém a conversão não foi proporcional à concentração de ítrio. Como já dito, nos ensaios de RVM o catalisador que apresentou o pior desempenho foi o 5Ni8YZ, em contraste com os resultados da RSM, onde este catalisador mostrou-se superior aos demais, o que pode ser devido aos diferentes caminhos que envolvem a ativação das moléculas oxigenadas em cada processo (CO_2 e H_2O). Parece que uma maior ativação da molécula da água, oriunda da condutividade elétrica, no caso da RVM, resulta em

um menor benefício catalítico, porém como mostrado no catalisador 5Ni12YZ, a atenuação do poder de ativação da molécula de água permite controlar sua decomposição.

A Figura 68 mostra que a produção de H_2 no catalisador 5Ni8YZ apresenta valores elevados com tendência a aumentar, o que sugere que o maior poder de ativação da molécula de água por parte das vacâncias de oxigênio, apresentado no suporte 8YZ, catalisa a decomposição da água originando uma maior produção do H_2 , mas com a decomposição do CH_4 com tendência a diminuir. Este comportamento também é observado no catalisador 5Ni4YZ, porém em menor intensidade, o que está de acordo com o menor poder de ativação de suas vacâncias de oxigênio.

Figura 68. Produção H_2 , CO e CO_2 na RVM sobre os de catalisadores 5NiYZ.

Outro indicativo destas hipóteses é a produção de CO₂, a presença das vacâncias de oxigênio possibilitam a oxidação do CO para CO₂, sendo o catalisador 5Ni8YZ aquele com vacâncias de oxigênio mais ativas para esta reação, apresentando a maior produção de CO₂, tendência similar se observa no catalisador 5Ni4YZ, porém em menor proporção. A produção de CO₂ pode provir da WGSR ou pela formação de carbono via reação de Boudouard. O catalisador 5Ni12YZ apresentou uma velocidade de deposição de coque de 2,0mmol.h⁻¹, muito maior à apresentada pelos outros catalisadores, porém, sem apresentar desativação, sendo que esta maior formação de coque é devido também à maior decomposição de CH₄.

A Figura 69 apresenta os perfis de conversão de CH₄ sobre a série de catalisadores 5NiLZ e a Figura 70 mostra a formação dos produtos. Nestes catalisadores há uma maior estabilidade em função do teor de aditivo La₂O₃, quando comparado a série 5NiYZ. Em todos os catalisadores se observa uma queda inicial na conversão do CH₄ e em seguida há um retorno aos níveis iniciais de conversão. Como observado nas análises de condutividade elétrica, os suportes LZ apresentaram praticamente o mesmo comportamento condutivo, de modo que esta propriedade não deveria modificar grandemente a ativação da água, sendo esta, possivelmente, a razão destes catalisadores apresentarem a mesma tendência catalítica.

Outra possível causa da estabilidade deste catalisador é a facilidade para formar carbonatos, que pode ajudar na remoção do coque evitando sua desativação como mostrado nas reações 60 e 61. Como já discutido, as vacâncias de oxigênio podem originar uma grande concentração de hidroxilas, e estas podem reagir com o CO formado na RVM, liberando H₂ e CO₂ segundo a reação 67:

Este CO₂ formado pode reagir com o La₂O₃, segundo a reação 60, produzindo La₂O₂CO₃, reagindo este com o carbono, sendo eliminado como CO, segundo a reação 61. A disponibilidade de La₂O₃ que pode favorecer este mecanismo deveria aumentar com a

concentração do La_2O_3 na superfície e proporcional a sua concentração nos suportes LZ, o que aconteceria no catalisador 5Ni12LZ. A concentração de coque encontrada nos catalisadores foi: 1,6; 2,3 e 1,8 mmol.h⁻¹ para 5Ni4LZ, 5Ni8LZ e 5Ni12LZ, respectivamente. Embora a condutividade elétrica dos catalisadores possa contribuir com o desempenho catalítico, outros fatores influenciam o comportamento destes catalisadores.

Figura 69. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiLZ.

Em relação aos testes de RVM realizados sobre a série de catalisadores 5NiCZ e 5NiMZ, estes apresentaram uma rápida desativação, sendo que os catalisadores da série 5NiMZ praticamente não apresentaram atividade. A Figura 71 apresenta os perfis de conversão de CH_4 na série 5NiCZ. Os suportes destas duas séries de catalisadores, CZ e MZ, apresentaram valores de condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos para os suportes dos catalisadores 5NiYZ e 5NiLZ, de modo que a condutividade elétrica embora possa influenciar a catálise da RVM, esta também é dependente da natureza e do teor dos aditivos utilizados na formação da solução sólida.

Como explicada nas reações de RSM a possível formação do CaCO_3 altamente estável bloqueando os sítios ativos do níquel pode ser a causa do decréscimo na conversão do CH_4 , sendo o CO_2 precursor deste carbonato formado através da reação 67. A estabilidade e

formação das espécies CaCO_3 foi analisada por Linares-Solano, Almela-Alarcon e Salinas-Martinez de Lecea (1990) que mostraram a formação de aglomerados de CaCO_3 a 700°C , sendo que em menores temperaturas o CO_2 encontra-se quimisorvido. Por outro lado, Ritchardson et al. (1996) fizeram um estudo sobre o efeito da adição de óxidos básicos em catalisadores de níquel e mediante ensaios de DTP de água mostraram que a quantidade de água retida foi a mesma independente do óxido básico adicionado, porém em altas temperaturas a tendência a reter a água aumentou na ordem: sem aditivo $< \text{SrO} < \text{La}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{MgO}$. A tendência inversa desta afinidade pela água a altas temperaturas pode explicar a baixa atividade dos catalisadores contendo MgO e CaO comparado àqueles contendo La_2O_3 .

Figura 70. Produção H_2 , CO e CO_2 na RVM sobre os catalisadores 5NiLZ.

Figura 71. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiCZ.

5.7.3 Oxidação parcial de metano (OPM)

A Figura 72 apresenta os perfis de conversão de CH_4 sobre a série 5NiYZ, a Figura 73 a seletividade para os produtos reacionais, e a Figura 74 a relação H_2/CO na OPM. Na Figura 72 observa-se que a conversão de CH_4 , para todos os catalisadores foi elevada, entre 90 e 95%, entretanto para o catalisador 5Ni8YZ a conversão de CH_4 atingiu em media 85%. A conversão de CH_4 seguiu a tendência: $5\text{Ni}4\text{YZ} > 5\text{NiZ} \approx 5\text{Ni}12\text{YZ} > 5\text{Ni}8\text{YZ}$. Durante os ensaios catalíticos foi observada a formação de água, que pode provir da oxidação total do CH_4 com o oxigênio (reação 6). O volume em mL de água coletada ao final da reação foram 2; 2,3; 3,1 e 2,3mL e a formação de coque de 0,36; 0,10; 0,22 e 0,29mmol.h⁻¹ para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4YZ, 5Ni8YZ e 5Ni12YZ, respectivamente.

Nos ensaios catalíticos de RSM sobre estes mesmos catalisadores 5NiYZ a conversão aumentou com o aumento do teor de Y_2O_3 no suporte até 8%mol de Y_2O_3 , decrescendo quando o teor foi 12% mol de Y_2O_3 . Nos resultados da OPM um comportamento oposto é observado.

Os volumes de água encontrados de água formada indicam uma ocorrência considerável da oxidação total do CH_4 e este fato, deve ser considerado devido à reação de oxidação total de CH_4 ter um consumo de oxigênio quatro vezes maior que a OPM, de modo que o avanço da reação de OPM está fortemente influenciado pela quantidade de oxigênio remanescente da oxidação total. Na oxidação total de CH_4 são formados CO_2 e H_2O como produtos, mas como é observada na Figura 73 a concentração de CO_2 é baixa comparado ao H_2 e CO produzidos, o que é um forte indicativo que a RSM está acontecendo com o CH_4 remanescente da oxidação total.

A ocorrência da RVM também pode ocorrer paralelamente, porém, como foi observado nos testes de RVM no item anterior, o avanço da RVM acontece em menor proporção que a RSM.

O avanço da RSM como sub-reação da OPM depende do CO_2 formado na oxidação total do CH_4 . Independente do mecanismo seguido na OPM, os valores finais dos produtos formados nesta reação foram os mesmos, de modo que as tendências na ocorrência preferencial da RSM sobre a RVM para estes catalisadores foram consideradas.

Figura 72. Conversão de CH_4 na OPM sobre os catalisadores 5NiYZ.

Figura 73. Produção de H_2 , CO e CO_2 na OPM sobre os catalisadores 5NiYZ.

Figura 74. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiYZ.

A tendência que segue a OPM é inversa à observada na RSM. O comportamento da RSM foi atribuído ao papel que podem desempenhar as vacâncias de oxigênio dos suportes YZ para ativar o oxigênio, tendência esta, medida como função da condutividade elétrica. Também, foi mencionada a interação entre as vacâncias de oxigênio superficial e as espécies de Ni suportadas sobre elas.

No perfil de conversão de CH_4 , Figura 72, se observa que o catalisador 5Ni8YZ mostra a menor conversão, além de apresentar um perfil oscilatório e decréscimos drásticos da conversão. Sobre este catalisador foram realizados ensaios em triplicata, onde sempre foi verificado o mesmo perfil de reação. A medida de condutividade elétrica sobre este suporte (8YZ) mostrou o maior valor entre todos os suportes da série YZ, sendo esta possivelmente a causa pela qual o catalisador apresente este perfil de reação, ou seja, devido à maior ativação da molécula de oxigênio, este oxigênio pode estar oxidando as espécies de níquel originando o decréscimo na conversão (Figura 72), os picos onde a conversão aumenta podem estar relacionados à redução novamente dos sítios de Ni oxidados, retomando novamente sua atividade. A redução pode acontecer pela atmosfera rica em H_2 , produto da decomposição do CH_4 que acontece sobre os sítios de Ni menos interagidos com a vacância (espécies β , nos perfis de RTP) e as espécies de Ni que podem sofrer oxidação seriam aquelas em maior contato com as vacâncias de oxigênio do suporte 8YZ (espécies de níquel α no RTP).

Devido ao maior poder oxidante da molécula de oxigênio que o da molécula do CO_2 , o papel do incremento do poder de ativação que tem a vacância de oxigênio (observada nas medidas de condutividade elétrica) pode estar originando este fenômeno, produzindo a queda na conversão do CH_4 pela parcial oxidação do Ni. Já para os outros catalisadores da série 5NiYZ, o poder de ativação das vacâncias é menor, não originando este fenômeno.

Existem poucos trabalhos envolvendo a OPM em catalisadores baseados em ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 (YSZ), Zhu et al. (2005) estudaram a OPM sobre catalisadores

comerciais de YSZ puros em diferentes composições onde mostraram uma melhora na atividade catalítica sobre YSZ quando comparada ao ZrO_2 . Dong et al. (2002a) em estudos comparativos de OPM sobre catalisadores Ni/ZrO_2 , Ni/CeO_2 e Ni/Ce-ZrO_2 , mostraram o melhor desempenho para o catalisador Ni/Ce-ZrO_2 na conversão do CH_4 , devido à participação das vacâncias de oxigênio do suporte na ativação do oxigênio.

Labaki et al. (2003) em estudos de oxidação de propeno sobre ZrO_2 estabilizada com diferentes teores de Y_2O_3 (0; 1; 5 e 10%mol) encontraram um melhor desempenho na oxidação do propeno quando a ZrO_2 é estabilizada com 5%mol de Y_2O_3 , atribuindo esta melhora a ativação da molécula de oxigênio pelas vacâncias de oxigênio. Li, Chen e Penner-Hann (1993) sugerem a existência de três possíveis configurações para as vacâncias de oxigênio (V_o): $\text{Y-V}_o\text{-Y}$, $\text{Y-V}_o\text{-Zr}$ e $\text{Zr-V}_o\text{-Zr}$, sendo que para cada modelo existem três diferentes estados de carga, a presença destas configurações depende do teor de Y_2O_3 presente na rede do ZrO_2 , sendo o cátion Zr^{4+} o único que pode sofrer redução para Zr^{3+} , as configurações $\text{Y-V}_o\text{-Y}$ e $\text{Zr-V}_o\text{-Zr}$ podem ter um menor poder de ativação, pois na configuração $\text{Y-V}_o\text{-Y}$ o cátion Y^{3+} é difícil de ceder elétrons, mantendo a vacância de oxigênio com maior tendência a reter o oxigênio, limitando a ativação dos oxigênios restantes, e na configuração $\text{Zr-V}_o\text{-Zr}$, ambos os cátions Zr^{4+} podem ceder seus elétrons deixando a vacância com menor afinidade para interagir com o oxigênio molecular.

Estas considerações e a maior condutividade elétrica detectada sobre o suporte 8YZ sugerem que no catalisador 5Ni8YZ acontece uma maior ativação do oxigênio, mas em níveis que podem levar à oxidação do Ni suportado sobre ele, sofrendo desativação. Um estudo mais detalhado sobre o que acontece neste catalisador deve ser feito para poder esclarecer seu comportamento catalítico.

Como o catalisador 5Ni8YZ apresentou a maior formação de água com o conseqüente consumo de oxigênio e considerando a menor conversão de CH_4 sobre este catalisador, a

produção de H_2 e CO é menor, como observada na Figura 73. A maior produção de H_2 e CO acontece sobre os catalisadores 5NiZ e 5Ni4YZ diminuindo para o catalisador 5Ni12YZ, o que pode ser possível devido ao poder de ativação das vacâncias de oxigênio nestes catalisadores ser menor, como observado nas medidas de condutividade elétrica, o suficiente para realizar a OPM, tendo menos seletividade para a oxidação total do CH_4 .

A Figura 75 apresenta os perfis de conversão de CH_4 sobre a série 5NiLZ, a Figura 76 a produção de H_2 , CO e CO_2 e a Figura 77 a relação H_2/CO na OPM. Em relação a conversão de CH_4 , se observa que todos os catalisadores tiveram uma conversão elevada ao redor de 92%, sendo que o catalisador 5Ni12LZ atingiu 97%. Ao final das reações, a água foi quantificada e os valores obtidos foram 2; 2,4; 3,6 e 0,6mL e os valores de formação de coque 0,36; 0,09; 0,04 ; 0,24mmol.h⁻¹ para os catalisadores 5NiZ, 5Ni4LZ, 5Ni8LZ e 5Ni12LZ, respectivamente. A formação da água é atribuída à oxidação total do CH_4 com o oxigênio (reação 6).

Embora a conversão de CH_4 na série 5NiLZ (exceto sobre o catalisador 5Ni12LZ) seja muito próxima como é observada na Figura 75, a produção de H_2 e CO apresenta diferenças, Estes catalisadores não apresentaram uma diferença destacável na condutividade elétrica de modo que este fator deve ter o mesmo efeito nesta série de catalisadores, porém o suporte do catalisador 5i8LZ apresentou um ligeiro um incremento para a oxidação total do CH_4 . Verificado pela maior formação de água. Outra possibilidade de formação da água seria através da reação inversa da WGSR, porém o perfil de produção de H_2 que deveria de diminuir tende a aumentar, paralelamente deveria aumentar a produção de CO, mas não é observada esta tendência, descartando esta possibilidade.

O bom desempenho desta série de catalisadores, pode estar relacionado ao poder estabilizante do La_2O_3 , como citado por Fatsikostas, Kondarides e Verykios, (2002), Zhang e Verykios (1995) e Luo et al. (2000), onde a formação de carbonatos de lantânio ($La_2O_2CO_3$)

facilita a remoção do coque sendo gasificado como CO. O CO_2 que permite a formação do carbonato do lantânio provem da oxidação total do CH_4 , e talvez seja esta a razão pela qual estes catalisadores apresentam uma boa estabilidade, sendo o catalisador 5Ni12LZ aquele com melhor desempenho na conversão de CH_4 assim como na menor formação de água.

Por outro lado, a presença de lantânio faz com que o níquel tenha uma maior estabilidade devido ao lantânio poder ceder parte de sua densidade de carga ao níquel, permitindo que sua forma reduzida seja mantida na presença do oxigênio. Os perfis dos produtos, na Figura 76, mostram também a mesma tendência apresentada nos catalisadores 5NiYZ na OPM, porém, com o catalisador 5Ni12LZ apresentou o melhor desempenho pelas razões já discutidas. Efeitos combinados da condutividade elétrica, e o do benefício na formação dos carbonatos de lantânio, prevenindo desativação via oxidação do níquel ou por acumulação de coque, podem estar atuando nos catalisadores 5NiLZ na OPM.

Figura 75. Conversão de CH_4 na OPM sobre os catalisadores 5NiLZ.

Figura 76. Produção de H_2 , CO e CO_2 na OPM sobre os catalisadores 5NiLZ.

Figura 77. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiLZ.

A Figura 78 apresenta o perfil de conversão de CH_4 sobre os catalisadores 5NiMZ, a Figura 79 a seletividade para a produção de H_2 , CO e CO_2 e na Figura 80 a razão H_2/CO dos produtos, onde se observa uma grande estabilidade desta razão.

Na Figura 78 se observa um incremento na conversão do CH_4 conforme se aumenta o teor de MgO nos catalisadores, mesma tendência encontrada na produção de H_2 e CO na Figura 79. Este comportamento é diferente do apresentado nas séries anteriores.

Como observado nos ensaios de condutividade elétrica, esta propriedade se incrementa com o teor de MgO nos suportes, de modo que poderia estar facilitando a ativação do oxigênio para a remoção do coque, deixando a superfície metálica do catalisador com maior disponibilidade para a decomposição do CH_4 . Por outro lado, a ativação deste oxigênio poderia originar a oxidação total da fase metálica do níquel, mas a possível interação do níquel com o MgO presente na superfície do suporte, formando soluções sólidas NiO-MgO pode estar evitando sua desativação. Como foi observado nos perfis de conversão dos catalisadores 5NiYZ, a maior ativação do oxigênio, facilitada pelo incremento da condutividade elétrica no suporte do catalisador 5Ni8YZ, origina picos de queda e aumento de conversão de CH_4 , que foram atribuídos à oxidação pelo oxigênio das espécies de Ni com maior interação com a vacância de oxigênio, e a posterior redução do Ni oxidado a Ni metálico pelo H_2 produto da decomposição do CH_4 . Entretanto, no caso dos catalisadores 5NiMZ, mesmo que a condutividade elétrica aumente, originando íons oxigênio mais ativos, a formação da solução sólida NiO-MgO impede sua oxidação total.

Na série de catalisadores 5NiMZ aplicados na OPM, a estabilidade dos catalisadores, assim como seu desempenho catalítico, poderia depender destes dois fatores: a estabilidade da fase ativa com o Ni formando NiO-MgO e a proporcional ativação do oxigênio pelas vacâncias de oxigênio relacionada a sua condutividade elétrica.

O poder estabilizador da formação da solução sólida NiO-MgO é indicado como altamente ativo para as reações de OPM e de reforma de CH₄ (CHOUDHARY e MAMMAN, 2000; CHOUDHARY UPHADE e MAMMAN.,1998; TOMISHIGUE, CHEN e FUJIMOTO, 1999). Roh, Jun e Park (2003) para catalisadores de Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃, mostraram uma alta estabilidade e atividade deste catalisador na OPM devido a camada de Ce-ZrO₂ que cobre o θ-Al₂O₃ evitar a formação da fase NiAl₂O₄ sendo que o sistema Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ apresenta sítios Ni⁰ e NiO_x que beneficiam as reações de reforma. As espécies NiO_x são aquelas altamente interagidas com o suporte e ativas para esta reação, sugerindo que a população de espécies NiO_x deveria de ser maior que as espécies de NiO e NiAl₂O₄ para um melhor desempenho e estabilidade. Em acordo a estas observações e aos resultados obtidos no RTP destes catalisadores, a possibilidade da existência de espécies NiO-MgO na série de catalisadores 5NiMZ originando espécies NiO_x, pode estar contribuindo à estabilidade dos catalisadores, evitando sua sinterização, assim como evitando a oxidação total do NiO_x formado pelas possíveis interações entre o níquel e o MgO na superfície dos suportes.

Figura 78. Conversão de CH₄ sobre os catalisadores 5NiMZ.

Figura 79. Produção de H₂ e CO e CO₂ sobre os catalisadores 5NiMZ.

Figura 80. Razão H₂/CO na OPM dos catalisadores 5NiMZ.

Independente dos caminhos seguidos pela OPM, seja via decomposição de CH_4 formando coque ou pela oxidação total do CH_4 formando H_2O e CO_2 , cálculos estequiométricos levaram sempre à mesma composição final de produtos.

Um fator determinante na composição gasosa nas reações de OPM é a formação da água, considerando a oxidação total do CH_4 , produzindo H_2O e CO_2 , deixando uma menor quantidade de oxigênio para realizar a OPM. Como demonstrado nos ensaios de RSM, estes catalisadores baseados em ZrO_2 modificadas são bastante ativos para esta reação, o que explicaria a baixa concentração de CO_2 nos produtos devido a seu consumo via RSM.

Os valores aproximados em volume de H_2O , coletadas após finalizar os ensaios de OPM, foram de: 1,8; 1,44 e 1,1mL sobre os catalisadores 5Ni2MZ, 5Ni4MZ e 5Ni8MZ, respectivamente, e os valores de formação de coque foram de $0,23\text{mmol.h}^{-1}$ para todos estes catalisadores. Estes valores permitem avaliar a quantidade do oxigênio que pode participar na oxidação total do CH_4 . Como se observa destes valores, a contribuição para o consumo de CH_4 pelo CO_2 , produzido pela oxidação total do CH_4 , via RSM seria menor no catalisador 5Ni2MZ, devido a apresentar os maiores valores de CO_2 como se observa na Figura 80.

O catalisador 5Ni4MZ, apresenta concentrações finais de CO_2 quase no mesmo patamar que o catalisador 5Ni8MZ, indicando uma maior contribuição da RSM sobre o catalisador 5Ni4MZ, considerando uma maior formação de CO_2 sobre este catalisador na oxidação total do CH_4 . A tendência encontrada para a ocorrência da RSM como parte da reação de OPM é: $5\text{Ni4MZ} > 5\text{Ni2MZ} > 5\text{Ni8MZ}$, mesma tendência encontrada sobre estes catalisadores na reação de RSM apresentadas na seção 5.7.1.

A maior formação de água no catalisador 5Ni2MZ deixa menos oxigênio para realizar a OPM que junto com a menor capacidade para reagir o CH_4 via RSM origina a baixa concentração de CO , como se apresenta na Figura 79. Já para o caso dos catalisadores 5Ni4MZ e 5Ni8MZ, os valores de produção de CO são semelhantes devido à ocorrência de

ambas reações OPM e RSM, como se observa na maior produção de H_2 quando comparados ao catalisador 5Ni2MZ.

A Figura 81 apresenta os perfis de conversão de CH_4 na série de catalisadores 5NiCZ, onde se observa, como no caso da série 5NiYZ, uma tendência oposta às reações de RSM, tendo estabilidade para a OPM só no catalisador 5Ni4CZ, que mostrou uma formação de coque de $0,12\text{mmol.h}^{-1}$.

Com o incremento do teor de CaO no catalisador 5Ni8CZ a conversão apresenta o mesmo perfil de reação que o catalisador 5Ni8YZ, da série 5NiYZ. O catalisador 5Ni8CZ, tem o suporte com maior condutividade elétrica dentro da série de suportes CZ, que pode estar originando novamente o comportamento descrito sobre o catalisador 5Ni8YZ na OPM. Já o catalisador 5Ni14CZ, desativou após 30 minutos de reação. Após o final dos ensaios os catalisadores 5Ni8CZ e 5Ni14CZ apresentaram coloração verde, própria da fase de NiO, indicando que a desativação aconteceu por oxidação dos catalisadores.

Figura 81. Conversão de CH_4 na OPM sobre os catalisadores 5NiMZ.

Figura 82. Produção de H_2 , CO e CO_2 na OPM sobre os catalisadores 5NiCZ.

Figura 83. Razão H_2/CO na OPM dos catalisadores 5NiCZ.

5.7.4 Reforma a vapor de etanol (RVE)

Ensaio de RVE foram realizados com o fim de avaliar a atividade dos catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificado, relacionando suas propriedades estruturais com os resultados obtidos durante as reações. As condições utilizadas em todos os ensaios de RVE foram:

Razão de alimentação etanol/água :1/3

Temperatura de reação : 700°C

Tempo de reação : 6h

De uma forma geral, todos os catalisadores apresentaram uma composição dos produtos gasosos estável, durante toda a duração dos testes. Segundo a literatura, existe um conjunto de reações que podem estar acontecendo durante a RVE, Sun et al. (2004) apresentam este conjunto segundo as reações 68 a 73.

Dentre os produtos destas reações, encontram-se o CH_4 , CO e CO_2 ; que também participam de reações envolvidas nos processos de reforma de CH_4 e a WGSR, já apresentadas anteriormente.

Do ponto de vista termodinâmico, a 700°C, a maioria das reações envolvidas na RVE são espontâneas. Têm sido apresentadas varias rotas reacionais para a RVE (CAVALLARO et al., 2003; DIANGE, IDRIS e KIENNEMANN, 2002; FATSIKOSTAS, KONARIDES e

VERYKIOS, 2002; RASKÓ, HANCZ e ERDHELYI, 2004). A Figura 84 mostra um esquema geral.

Figura 84. Mecanismos de reação da reforma a vapor de etanol.

A presença de CH_4 no mecanismo da RVE, sugere que as discussões apresentadas para a RSM e a RVM possam ser consideradas para uma melhor compreensão da RVE.

A Figura 85 apresenta os perfis de composição dos produtos gasosos da RVE sobre a série de catalisadores 5NiYZ, onde se verifica uma composição constante após os 50 minutos iniciais. A Tabela 19 apresenta os valores médios percentuais destas composições e a Figura 86 o rendimento em H_2 durante a reação. Nesta figura, se observa que a produção de H_2 , ocorreu em maior quantidade sobre o catalisador 5Ni8YZ, seguido pelo 5Ni4YZ > 5Ni12YZ $\approx$ 5NiZ.

A partir da Tabela 19 e da Figura 85, se observa que existe a presença de C_2H_4 sob a forma de traços, explicado pela baixa acidez dos suportes, sabe-se que a formação de C_2H_4 acontece em superfícies ácidas como o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MARIÑO et al., 2001; COMAS et al., 2004).

Figura 85. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ.

Tabela 19 - Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ (6h de reação).

Catalisador	Produtos						Conversão (%) C ₂ H ₅ OH	Coque (mmol.h ⁻¹) C
	Gases (%)					Líquido (mmol) CH ₃ CHO		
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄			
5NiZ	60	8	25	6	1	4,6	40	0,8
5Ni4YZ	60	6	25	8	0,6	3,2	81	1,0
5Ni8YZ	64	5	20	11	0,1	0,4	96	0,2
5Ni12YZ	58	9	26	6	1	20	43	2,3

Figura 86. Produção de H₂ na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ.

Com o aumento do teor de Y₂O₃ nos catalisadores a composição do H₂ aumenta proporcionalmente até 8% mol de Y₂O₃, decrescendo, posteriormente quando o teor de Y₂O₃ atinge 12% mol. A presença de acetaldeído (sem ter reagido, segundo a reação 73) também segue o mesmo caminho. A desidrogenação do etanol tem sido indicada como etapa previa à formação do CO e CH₄ (FATSIKOSTAS, KONARIDES e VERYKIOS, 2002; FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004; COMAS et al., 2004). Superfícies de níquel têm mostrado facilidade para a quebra das ligações do etanol segundo a ordem: O–H, –CH₂–, C–C, e –CH₃ (XU et al., 1991 GATES, RUSSEL JR. e YATES JR., 1986), e isto sugere a formação de acetaldeído e sua posterior decomposição como etapas iniciais da RVE.

Yee, Morrison e Idriss (2000) sugerem que o acetaldeído se adsorve na superfície catalítica via a desidrogenação de um etóxido segundo as reações 74 e 75:

(R) = rede.

Sendo que a ruptura da ligação C–C acontece via a transferência do CH₃– à superfície conforme as reações 76 a 78:

Segundo este mecanismo, o átomo de oxigênio do etóxido pode ser ancorado na vacância de oxigênio presente no suporte, visto que sua natureza de ácido de Lewis permite aceitar facilmente elétrons, assim a ligação $V^{\bullet\bullet} - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ facilitaria a adsorção do $\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ originando a ruptura da ligação C-C. Os valores de energia das ligações da molécula do etanol são apresentados na Figura 87, onde a ligação C-C apresenta o menor valor de energia de ligação, de modo que a interação entre o oxigênio do etóxido e a vacância de oxigênio dos suportes pode facilitar a ruptura desta ligação C-C. Um esquema desta proposta é mostrado na Figura 88.

Figura 87. Energias de ligação aproximadas para o etanol (IDRISS, 2004).

Figura 88. Interação da molécula do etóxido com a vacância de oxigênio do suporte.

A facilidade que as vacâncias de oxigênio possuem para promover este mecanismo depende de sua capacidade para ativar os íons oxigênio, sendo que o catalisador 5Ni8YZ apresentou a menor formação de acetaldeído, indica uma maior facilidade para ancorar o etóxido e permitir a ruptura da ligação C-C, Este resultado concorda com os ensaios de condutividade elétrica, que mostra a maior tendência para ativar os íons oxigênio. Segundo este raciocínio, a maior produção de acetaldeído no catalisador 5Ni12YZ sugere que a ligação $V^{\cdot\cdot}-OCH_2CH_3$ não seria suficientemente forte para permitir a quebra da ligação C-C. Como demonstrado pelos ensaios de condutividade elétrica, para o suporte 12YZ há um decréscimo na condutividade elétrica, em consequência, da facilidade da vacância de oxigênio para interagir com o oxigênio do etóxido, permitindo a liberação do etóxido como acetaldeído, segundo a reação 75.

A conversão do etanol sobre estes catalisadores cresceu na seguinte ordem: $5NiZ \approx 5Ni12YZ < 5Ni4YZ < 5Ni8YZ$. Após a formação do CH_4 e CO e na temperatura de reação de $700^\circ C$, podem acontecer as reações de WGS e reversa, RVM e a RSM. A presença do CH_4 provindo em quantidade equimolar à conversão de etanol, indica uma concentração considerável no início da reação em função do alto grau de conversão do etanol, e a baixa concentração de CH_4 nos produtos de todas as reações RVE indica sua decomposição produzindo coque e $2H_2$, tal como acontece na etapa inicial das reações de reforma.

A formação do CO_2 provem da WGS em equilíbrio com o CO e o catalisador 5Ni8YZ foi o que apresentou uma maior composição de CO_2 , devido a sua facilidade para ativar o oxigênio do CO na WGS, este comportamento tem sido mostrado anteriormente (DOW e HUANG, 1996, JACKSON e EKERDT, 1984). Por outro lado, o catalisador 5Ni8YZ apresentou a menor composição de CH_4 nos produtos gasosos, assim como a menor deposição de coque, indicando que a remoção de coque pelos mecanismos da RSM e a RVM

aparecem na RVE, sendo, portanto, as explicações apresentadas para estes mecanismos (conversão de CH_4 e formação de coque) válidas também às reações de RVE.

O comportamento catalítico da RVE tem a mesma tendência mostrada na RSM para a mesma série de catalisadores, em acordo com a conversão do etanol e formação de coque, como é possível observar dos resultados. O desempenho do catalisador 5Ni12YZ diminui quando comparado ao catalisador 5Ni8YZ, assim como aumenta sua formação de coque. Este comportamento também foi observado quando testados ambos catalisadores na RSM, sendo o caso contrário quando testados na RVM, onde o catalisador 5Ni12YZ apresentou melhor desempenho que o catalisador 5Ni8YZ, este fato sugere que a remoção de coque na RVE acontece mais pelos mecanismos da RSM, com a reação inversa de Boudouard, do que pela remoção de carbono pela água.

A Figura 89 apresenta os perfis de composição dos produtos gasosos da RVE sobre a série de catalisadores 5NiLZ com composição gasosa constante após 50 minutos de reação, tal como acontece nos ensaios catalíticos da série anterior. A Tabela 20 apresenta os valores médios percentuais destas composições e a Figura 90 o rendimento em H_2 durante a reação. Foi incluído nesta série o resultado obtido para o catalisador 5NiZ, já apresentado anteriormente, para um melhor análise dos dados. Este resultado será também incluído nas outras séries de catalisadores.

Pela Figura 89, se observa que a produção de H_2 nos catalisadores 5NiLZ tem valores superiores quando comparada à obtida sobre o catalisador 5NiZ, tendo estes catalisadores apresentado valores de produção de H_2 muito próximos, porém ligeiramente maior no caso do catalisador 5Ni12LZ. Esta melhoria na produção de H_2 pode acontecer devido à maior exposição do La_2O_3 na superfície do suporte 12LZ como mostrado por Fatsikostas, Kondarides e Verykios (2002) na RVE sobre catalisadores de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. A possível maior exposição do La_2O_3 na superfície promove a remoção do coque via formação de

carbonatos de lantânio, como mostrado anteriormente nas reações 60 e 61. Esta maior remoção de coque permite disponibilizar mais sítios reativos para a decomposição do etóxido precursor dos reagentes, discutido anteriormente nas reações sobre os catalisadores 5NiYZ.

Como se observa na Tabela 20, o catalisador 5Ni12LZ apresentou a menor produção de acetaldeído deixando as vacâncias de oxigênio disponíveis para a reação do etanol. Embora, sobre este catalisador, a quantidade de coque presente seja maior, esta decorre em função à maior conversão do etanol. Entretanto, a quantidade de coque depositado é muito baixa, indicando uma boa resistência à coqueificação nos catalisadores. Por outro lado a menor concentração de CO_2 pode ser devida à remoção de coque via a reação inversa de Boudouard, como nas reações anteriores na série 5NiYZ. Diange et al, (2004) mostram tendências semelhantes em altas concentrações de CO_2 devido à possibilidade de ativação da molécula de CO por efeito das vacâncias de oxigênio superficiais do ZrO_2 em catalisadores de Rh/ ZrO_2 .

Figura 89. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ.

Tabela 20 - Composição dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ (6h de reação).

Catalisador	Produtos						Conversão (%)	Coque (mmol.h ⁻¹)
	Gases (%)					Líquido (mmol) CH ₃ CHO		
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄			
5NiZ	60	8	25	6	1	4,6	40	0,8
5Ni4LZ	62	5	22	10	0,4	2,4	87	0,3
5Ni8LZ	61	6	23	9	0,8	3,6	90	0,4
5Ni12LZ	61	6	23	9	0,8	1,9	96	0,9

Figura 90. Produção de H₂ na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ.

A similaridade no desempenho dos catalisadores 5NiLZ, pode estar influenciada pela ativação do oxigênio, pois os perfis de condutividade elétrica da série de suportes LZ mostram valores de condutividade elétrica próximos, sendo este comportamento refletido de forma similar nas reações de RVE e RSM.

A Figura 91 apresenta os perfis de composição dos produtos gasosos da RVE sobre a série de catalisadores 5NiCZ com composição gasosa constante após 30 minutos de reação e a Tabela 21 apresenta os valores médios percentuais destas composições. A Figura 92 mostra o rendimento em H₂ durante a reação.

Figura 91. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiCZ.

Tabela 21 - Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NiCZ (6h de reação).

Catalisador	Produtos					Conversão (%)	Coque (mmol.h ⁻¹)	
	Gases (%)							Líquido (mmol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	C
5NiZ	60	8	25	6	1	4,6	40	0,8
5Ni4CZ	59	7	21	9	4	4	81	2,2
5Ni8CZ	60	6	25	7	1	20	57	3,1
5Ni14CZ	62	6	18	13	1	9,5	60	2,1

Figura 92. Produção de H_2 na RVE dos catalisadores 5NiCZ.

Através da Figura 92, se observa que todos os catalisadores 5NiCZ apresentam praticamente a mesma produção de H_2 , porém a conversão do etanol é máxima sobre o catalisador 5Ni4CZ. Para estes catalisadores, há uma tendência a aumentar o coque, de modo que a remoção deste, via reação de Boudouard pode estar sendo inibida, como no caso do catalisador 5Ni12YZ. O decréscimo na conversão do etanol, com o aumento do teor de CaO nos suportes (catalisadores 5Ni8CZ e 5Ni14CZ), vêm acompanhado de uma maior produção de acetaldeído. Nesta série de catalisadores foi detectada a presença de acetona proporcional ao aumento do teor de CaO: 0; 0,005 e 0,05mmol para os catalisadores 5Ni4CZ, 5Ni8CZ e 5Ni14CZ, respectivamente. Idriss (2004) descreve a formação de acetona segundo a reação 79, que acontece preferencialmente sobre óxidos básicos como TiO_2 (KIM e BARTEAU, 1990) e CeO_2 (IDRISS et al., 1995). Cálculos termodinâmicos indicam que esta reação é possível a $700^\circ C$ ($\Delta G_{700^\circ C}^0 = -1,14 \times 10^{+2}$). Por outro lado, a formação de ácido acético pode acontecer também em óxidos como CeO_2 (IDRISS et al., 1995) segundo a reação 80.

A maior basicidade do catalisador 5Ni14CZ estaria permitindo esta maior conversão do acetaldeído, quando comparado ao catalisador 5Ni8CZ, produzindo o aumento da concentração da acetona. Também na Tabela 21, se observa que sobre o catalisador 5Ni14CZ existe uma tendência à maior formação de CO_2 na composição dos produtos, que pode ter a contribuição da reação 79. Estes mecanismos de formação de acetaldeído e acetona podem estar competindo com os mecanismos que favorecem a quebra da ligação C-C, pelos sítios ativos nos catalisadores, originando a menor conversão do etanol. As interações entre as propriedades apresentadas pelos catalisadores 5NiCZ e os resultados reacionais devem ser posteriormente mais estudadas e aprofundadas.

A Figura 93 apresenta os perfis de composição dos produtos gasosos da RVE sobre a série de catalisadores 5NiMZ com composição gasosa constante após 30 minutos de reação e a Tabela 22 apresenta os valores médios percentuais destas composições. A Figura 94 mostra os rendimentos em H_2 durante a reação.

Figura 93. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiMZ.

Tabela 22 - Composição média dos produtos e conversão de etanol na RVE sobre os catalisadores 5NiMZ (6h de reação).

Catalisador	Produtos						Conversão (%)	Coque (mmol.h ⁻¹)
	Gases (%)					Líquido (mmol)		
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	C
5NiZ	60	8	25	6	1	4,6	40	0,8
5Ni2MZ	59	8	24	8	1	0,3	89	0,8
5Ni4MZ	59	8	24	8	1	21	46	0,8
5Ni8MZ	60	8	23	9	0,4	11	48	0,3

Em geral, as reações de RVE sobre a série de catalisadores 5NiMZ apresentaram o mesmo perfil de composição dos produtos que as séries anteriores. O rendimento em H₂, na Figura 94, mostra que com um teor de 2% mol de MgO no suporte, a produção de H₂ é a

maior. Este comportamento também foi apresentado na RSM, de forma que as discussões já apresentadas podem ser consideradas neste caso. Por outro lado, como acontece na série 5NiCZ, a conversão de etanol decresce aproximadamente pela metade nos catalisadores 5Ni4MZ e Ni8MZ, assim como aumenta a formação de acetaldeído, fato que pode ser explicado pelas considerações apresentadas na série 5NiCZ. Esta semelhança nos comportamentos catalíticos das séries 5NiMZ e 5NiCZ sugere que a maior basicidade dos aditivos MgO e CaO presentes nos catalisadores pode ser um fator que influencia o mecanismo de reação da RVE.

Figura 94. Produção de H₂ na RVE dos catalisadores 5NiCZ.

6. Conclusões

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- O método de polimerização é uma técnica de preparação eficiente para a obtenção de soluções sólidas em escala nanométrica. Para os suportes com adição dos cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} e La^{3+} se observa um aumento da área superficial específica em valores que vão desde a duplicação da área superficial do ZrO_2 puro até quatro vezes seu valor. A adição do Mg^{2+} no ZrO_2 manteve constante as áreas superficiais para toda a faixa de teor de Mg^{2+} .
- As análises de DRX dos suportes mostram a formação da fase tetragonal do ZrO_2 com a adição dos cátions aditivos com todos os teores utilizados, diferente do ZrO_2 puro que apresenta mistura de fases monoclinica e tetragonal. A formação das soluções sólidas vem acompanhada pela formação de vacâncias de oxigênio em quantidades proporcionais ao teor de cátions aditivos. Nos catalisadores, a adição do NiO nos suportes manteve sua natureza formando uma segunda fase cristalina sobre os suportes.
- As medidas de RPE mostram a presença de radicais oxigênio na superfície dos suportes, atribuídas à influência das vacâncias de oxigênio superficiais proporcional ao aumento do teor dos cátions aditivos no ZrO_2 . Estes sinais de RPE confirmam a formação da solução sólida e as características encontradas nas medidas de DRX e de área superficial. Com a adição do Mg^{2+} se observa a presença de um sinal devido à redução do cátion Zr^{4+} para Zr^{3+} . As medidas de RPE feitas à temperatura ambiente indicam a estabilidade do Zr^{3+} o que pode explicar a presença de um único pico de redução no RTP dos suportes MZ.

- As medidas de RTP dos suportes indicam a redução dos cátions Zr^{4+} para Zr^{3+} , devido à influência das vacâncias de oxigênio na superfície. Com o aumento do teor dos aditivos se observa a aparição de mais picos de redução a maiores temperaturas. As reduções dos suportes MZ apresentam valores de consumo de hidrogênio menores que seus óxidos puros, indicando uma maior estabilidade térmica desta. As medidas de RTP dos catalisadores, mostram a influência das vacâncias de oxigênio no processo redutivo do NiO favorecendo sua redução a menores temperaturas e é proporcional ao número de vacâncias de oxigênio superficiais, exceto para os catalisadores 5NiMZ que mostraram uma tendência contrária ao das outras séries.

Nas medidas de UV-Vis dos catalisadores, a presença de sinais do Ni^{2+} , a menores energias de excitação, pode ser resultante da diminuição da força da ligação $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-}$ que pode ser originada pela interação das vacâncias de oxigênio do suporte e os átomos de oxigênio do NiO próximos a estas vacâncias, o que pode estar relacionado com a menor temperatura necessária para reduzir o NiO nos catalisadores.

- A espectroscopia por impedância se mostra adequada para medir a condutividade elétrica dos suportes. As medidas de condutividade elétrica mostraram um aumento com a adição dos aditivos no ZrO_2 , comparados ao ZrO_2 puro, pela formação de vacâncias de oxigênio. A condutividade elétrica tem um comportamento particular para cada tipo de cátion aditivo mostrando máximos para os teores de 8%mol de Y_2O_3 e La_2O_3 em suas respectivas séries, aumentando com o teor de MgO na série MZ e sendo constante na série LZ.

- Os ensaios catalíticos de RSM apresentaram um comportamento coincidente ao encontrado nas medidas de condutividade elétrica, que depende da mobilidade iônica via vacâncias de

oxigênio, indicando que existe a possibilidade destas vacâncias estarem participando do mecanismo da reação de RSM ativando a molécula de CO_2 . Os ensaios de DTP- CO_2 , feitos na série de catalisadores 5NiYZ, mostram a presença de um pico de dessorção a 507°C sobre o catalisador 5Ni8YZ, que foi o de melhor desempenho nesta série de catalisadores, sendo que este pico pode ser devido à interação de maior intensidade das vacâncias de oxigênio com o CO_2 . Os ensaios de OTP na série 5NiYZ, feitos após os ensaios de RSTP, mostram a presença de dois picos de formação de CO_2 , devido à presença de coque depositado no níquel metálico e na interface metal-suporte, respectivamente. Os catalisadores de 5Ni8YZ e 5Ni12YZ apresentaram a maior proporção deste segundo pico.

- Nos ensaios de RVM os catalisadores não mostraram o mesmo comportamento encontrado nas reações de RSM, indicando as reações seguem mecanismos diferentes. Os catalisadores 5NiYZ apresentaram melhor desempenho que o catalisador 5NiZ atribuído a uma maior concentração de vacâncias de oxigênio nos suportes YZ, o catalisador 5Ni12YZ apresentou o melhor desempenho, indicando que a atenuação da ativação da vacância de oxigênio pode controlar a decomposição da água. Na série 5NiLZ, os suportes apresentaram a mesma condutividade elétrica de modo que sua influência deve ser na mesma proporção e o melhor desempenho do catalisador 5Ni12LZ foi atribuído à maior formação de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ superficial que reage com o coque. Os catalisadores das séries 5NiCZ e 5NiMZ apresentaram uma rápida desativação, sendo que os catalisadores da série 5NiMZ praticamente não apresentaram atividade, o que foi atribuído à formação de espécies CaCO_3 altamente estáveis que bloqueiam os sítios ativos do níquel, assim como a uma grande afinidade por reter água em altas temperaturas na presença de MgO e CaO.

- Nos ensaios de OPM, foi observada a formação de água para todos os catalisadores, que pode provir da oxidação total do CH_4 . Sobre a série 5NiYZ, a conversão de CH_4 seguiu a tendência: $5\text{Ni}_4\text{YZ} > 5\text{NiZ} \approx 5\text{Ni}_{12}\text{YZ} > 5\text{Ni}_8\text{YZ}$, oposta a da RSM. O catalisador 5Ni₈YZ, exibe um perfil de conversão de CH_4 oscilatório com aumentos e decréscimos, que podem acontecer devido a ciclos de oxidação e redução do níquel, possivelmente pela maior ativação do oxigênio no suporte 8YZ, que apresenta maior condutividade elétrica na sua série. Na série 5NiLZ, foi encontrado um aumento na conversão de CH_4 com o aumento do teor de La_2O_3 , possivelmente pelas mesmas razões argumentadas nos ensaios de RVM. No caso da série 5NiMZ, o aumento na conversão de CH_4 é proporcional ao teor de MgO nos suportes, sem ser observada tendências de desativação, o qual pode depender de dois fatores: a possível formação de NiO-MgO e a proporcional ativação do oxigênio via condutividade elétrica. Na série 5NiCZ, só o catalisador 5Ni₄CZ se mostrou estável, tendo o catalisador 5Ni₈CZ um comportamento similar ao encontrado no catalisador 5Ni₈YZ para a mesma reação e desativando totalmente no catalisador 5Ni₁₄CZ por oxidação do níquel.

- Nos ensaios de RVE, todos os catalisadores se mostraram estáveis. A presença de acetaldeído nos produtos da RVE sugere a formação do etóxido como etapa inicial da reação. A conversão do etanol na série 5NiYZ cresceu na seguinte ordem: $5\text{NiZ} \approx 5\text{Ni}_{12}\text{YZ} < 5\text{Ni}_4\text{YZ} < 5\text{Ni}_8\text{YZ}$. A maior atividade das vacâncias de oxigênio neste último catalisador sugere a possibilidade de que o oxigênio do etóxido possa ser ancorado na vacância de oxigênio facilitando a ruptura da ligação C-C. A posterior formação de CH_4 e CO originam a reforma do CH_4 via reações de RVM e RSM. Na série 5NiLZ, estes apresentaram valores de conversão de etanol próximos, porém com um ligeiro aumento no catalisador 5Ni₁₂LZ, foi sugerido a formação de carbonatos de lantânio e este comportamento pode estar relacionado à semelhança das condutividades elétricas dos suportes LZ. Na série 5NiCZ a conversão do

etanol é máxima sobre o catalisador 5Ni4CZ, tendo nesta série uma tendência a aumentar o coque, de modo que a remoção deste via reação de Boudouard pode estar sendo inibida, como no caso do catalisador 5Ni12YZ. A presença de acetaldeído nos catalisadores 5Ni8CZ e 5Ni14CZ, pode ser ocasionada pelo aumento da basicidade destes. Para a série 5NiMZ, o melhor desempenho ocorreu no catalisador 5Ni2MZ, decrescendo para os catalisadores 5Ni4MZ e Ni8MZ. Esta semelhança nos comportamentos catalíticos das séries 5NiMZ e 5NiCZ sugere que a basicidade dos aditivos pode influenciar o mecanismo da RVE.

7. Sugestões

Para uma melhor compreensão dos fatores que possam determinar o comportamento destes catalisadores sugere-se:

- Medidas de XPS para determinar as características superficiais dos suportes, assim como interações com o níquel suportado nelas.
- Medidas de condutividade elétrica e de RPE dos suportes na forma reduzida, para determinar a contribuição das possíveis espécies reduzidas nestas caracterizações, dando assim uma melhor aproximação dos fatores que possam determinar o comportamento catalítico.
- Medidas de DRX dos suportes mais detalhadas para determinar as porcentagens de fases cristalinas monoclinica, tetragonal e cúbica presentes nos suportes
- Estudos de RTP dos catalisadores com diferentes teores de níquel, para estudar os limites da influência das vacâncias de oxigênio no processo redutivo.
- Testes catalíticos em temperaturas que impliquem tanto na redução como na não redução do suporte, para determinar a influência sobre as reações.
- Medidas de DXAS nos catalisadores que apresentaram alta instabilidade na OPM.

8. Referências

- ANPO, M.; CHE, M.; FUBINI, B.; GARRONE, E.; GIAMELLO, E.; PAGANINI, M. C. Generation of superoxide ions at oxide surfaces. **Topics in Catalysis**, v. 8, p. 189-198, 1999.
- BARBIER, J.; MARECOT, P.; MARTIN, N.; ELASSAL, L.; MAUREL, R. Selective poisoning by coke formation on Pt/La₂O₃. In DELMON, B.; FROMENT, G.F. **Catalyst Deactivation**. Amsterdam: Elsevier, 1980. p. 53-58.
- BARBERO, J.; PEÑA, M.A.; CAMPOS-MATIN, J.M.; FIERRO, J.L.G.; ARIAS, P.L. Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation **Catalysis Letters**, v. 97, p. 211-218, 2003.
- BATISTA, M.S.; SANTOS, R.K.S.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; TICIANELLI, E.A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 134, p. 27-32, 2004.
- BEDRANE, S.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Investigation of the oxygen storage process on ceria and ceria-zirconia-supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 75, p. 401-405, 2002.
- BERNAL, S.; BLANCO, G.; CIFREDO, G.; PÉREZ-OMIL, J. A.; PINTADO, J. M.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J. M. Reducibility of ceria-lanthana mixed oxides under temperature programmed hydrogen and inert gas flow conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, p. 449-454, 1997.
- BI, Y.L.; LI, L.T.; ZHEN, K.J. Oxidative coupling of methane on the superionic conductors. **Catalysis Today**, v. 24, p. 245-248, 1995.
- BITTER, J.H.; HALLY, W.; SESHAN, K.; VAN OMMEN, J.G.; LERCHER, J.A. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO₂ reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 29, p. 349-353, 1996.
- BORCHERT, H.; BAERNSY M. The effect of oxygen-anion conductivity of metal-oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, v. 168, p. 315-320, 1997.
- BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 142, p. 73-96, 1996.
- BREYSSE, M.; GUENIN, M.; CLAUDEL, B.; LATREILLE, H.; VERON, J. Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide : I. Correlations between catalytic activity and electrical conductivity. **Journal of Catalysis**, v. 27, p. 275-280, 1972.
- BURCH, R.; FLAMBARD, A. Strong metal-support interactions in nickel/titania catalysts: The importance of interfacial phenomena. **Journal of Catalysis**, v. 78, p. 389-405, 1982.
- BUTLER, V.; CATLOW; C.R.A.; FENDER, B.E.F.; HARDING, J.H. Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide. **Solid State Ionics**, v. 8, p. 109-113, 1983.

CATLOW, C.R.A.; CHADWICK, A.V.; GREAVES, G.N.; MORONEY, L.M. EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia. **Journal of American Ceramics Society**, v. 69, p. 272-277, 1986.

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. **Journal of Power sources**, v. 102, p. 198-204, 2001.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, p. 119-128, 2003.

CHEN, K.; YAN, Q. CO hydrogenation over zirconia supported iron catalysts promoted with rare earth oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 158, p. 215-223, 1997.

CHEN, S.; DENG, W.; SHEN, P. Stability of cubic ZrO₂ (10 mol% Y₂O₃) when alloyed with NiO, Al₂O₃ or TiO₂: implications to solid electrolytes and cermets. **Materials Science and Engineering B**, v. 22, p. 247-255, 1994.

CHEN, Y.; LIAW, B.; KAO, C.; KUO, J. Yttria-stabilized zirconia supported platinum catalysts (Pt/YSZs) for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, p. 23-31, 2001.

CHEN, Y.Z.; LIAW, B.J.; LAI, W.H. ZrO₂/SiO₂ and La₂O₃/Al₂O₃-supported platinum catalysts for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 230, p. 73-83, 2002.

CHIOU, B.; DAI, H.; DUH, J. Electrical behavior of ceria-stabilized zirconia with rare-earth oxide additives. **Journal of American Ceramics Society**, v. 73, p. 866-871, 1990.

CHOUDHARY, V.R.; MAMMAN, A.S. Oxidative conversion of methane to syngas over NiO-MgO solid solution supported on low surface area catalyst carrier. **Fuel Processing Technology**, v. 60, p. 203-211, 1999.

CHOUDHARY, V.R.; MAMMAN, A.S. Energy efficient conversion of methane to syngas over NiO-MgO solid solution. **Applied energy**, v. 66, p. 161-175, 2000.

CHOUDHARY, V.R.; UPHADE, B.; MAMMAN, A. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalyst Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 281-293, 1997.

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

CIUPARU, D.; ENSUQUE, A.; BOZON-VERDURAZ, F. Pd catalysts supported on MgO, ZrO₂ or MgO-ZrO₂: Preparation, characterization and study in hexane conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, p. 130-142, 2007.

COHEN, J.B.; MORINAGA, M.; FABER JUNIOR, J. X-ray diffraction study of Zr(Ca, Y)O_{2-x}; the disordered state. **Solid State Ionics**, v. 3, p. 61-63, 1981.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N.; Bioethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 61-68, 2004.

DAMYANOVA, S.; GRANGE, P.; DELMON, B. Surface characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers **Journal of Catalysis**, v. 168, p. 421-430, 1997.

DELMON, B. How to reduce the greenhouse effect, and a few other questions concerning catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 1, p. 139-147, 1992.

DE GROOTE, A.M.; FROMENT, G.F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 245-264, 1996.

DE SOUSA, W.S.C.; MELO, D.M.A.; DA SILVA, J.E.C.; NASAR, R.S.; NASAR, M.C.; VARELA, J. A. Photoluminescence in ZrO₂ doped with Y and La. **Cerâmica**, v. 53, p. 99-103, 2007.

DIANGE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GOMEZ-GRACIA, M.A.; KIENNERMANN, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 617-622, 2004.

DIAGNE, C. ; IDRIS, H. ; KIENNERMANN, A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 565-571, 2002.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. Influence of calcium content in Ni/CaO/γ-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 85, p. 59-68, 2003.

DIREK, K. Chemisorption of oxygen on transition metal oxides studies by EPR. **Advances in Molecular Relaxation Processes**, v. 5, p. 211-218, 1973.

DIREK, K.; ADAMSKI, A.; SOJKA, Z. EPR study of the mobility of paramagnetic species on the surface and in the bulk of solids. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 54, p. 2337-2348, 1998.

DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M.P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J.H. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 132, p. 117-127, 1991.

DONG, W.S.; JUN, K.W.; ROH, H.S.; LIU, Z.W.; PARK, E.O. Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v. 78, p. 215-222, 2002a.

DONG, W.S.; ROH, H.; JUN, K.; PARK, S.; OH, Y. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, p. 63-72, 2002b.

DONGARE, M.; MALSHE, K.; GOPINATH, C.; MURWANI, I.; KEMNITZ, E. Oxidation activity and ^{18}O -isotope exchange behavior of nickel oxide-stabilized cubic zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 80–86, 2004.

DOW, W.; WANG, Y.; HUANG, T.-J. Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction. **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 155–170, 1996.

DOW, W.; HUANG, T.-J. Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: II. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Catalytic Activity for CO Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 171–182, 1996.

DOW, W.; WANG, Y.; HUANG, T.-J. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 190, p. 25–34, 2000.

DUFFY, J.A. **Bonding, energy levels & bands in inorganic solids**. Hong Kong: Longman Group, 1900. p. 37–77.

EL-AWAD, A.M. Structural, electrical and catalytic studies on $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{V}_2$ mixed oxides system ($0.0 \leq x \leq 1.0$). **Applied Catalysis A: General**, v. 216, p. 163–179, 2001.

ENACHE, D.I.; BORDES-RICHARD, E.; ENSUQUE, A.; BOZON-VERDURAZ, F. Vanadium oxide catalysts supported on zirconia and titania I. Preparation and characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 278, p. 93–102, 2004.

FABRIS, S.; PAXTON, A.T.; FINNIS, M.W. A Stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v. 50, p. 5171–5178, 2002.

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

FATSIKOSTAS, A.N.; VERYKIOS, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 439–452, 2004.

FLEMING, W. J. J. Physical Principles Governing Nonideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, p. 21–29, 1977.

FREUD, H. Gasification of carbon by CO_2 : A transient kinetics experiment. **Fuel**, v. 63, p. 63–66, 1986.

FUERTES, M.C.; PORTO LÓPEZ, J.M. Mechanochemical synthesis and thermal evolution of La^{3+} - ZrO_2 cubic solid solutions, **Ceramics International**, v. 30, p. 2137–2142, 2004.

GARCIA, E.Y., LABORDE, M.A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 307–312. 1991.

GATES, S.M.; RUSSEL JR., J.N.; YATES JUNIOR., J.T. Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111). **Surface Science**, v. 171, p. 111-134. 1986.

GOCMEZ, H.; FUJIMORI, H. Synthesis and characterization of $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ solid solutions by citrate gel process. **Materials Science and Engineering B**, v. 148, p. 226-229, 2007.

GOULA, M. A. ; LEMONIDOU, A. A. ; EFSTATHIOUY, A. M. Characterization of carbonaceous species formed during reforming of CH_4 with CO_2 over $\text{Ni/CaO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts studied by various transient techniques. **Journal of Catalysis**, v. 161, p. 626-640, 1996.

GUERRERO-RUIZ, A.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; RODRIGUEZ-RAMOS, I. Cooperative action of cobalt and MgO for the catalysed reforming of CH_4 with CO_2 . **Catalysis Today**, v. 21, p. 545-550, 1994.

GUO, X.; YUAN, R.-Z. On the grain boundaries of ZrO_2 -based solid electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 80, p. 159-166, 1995.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. **Catalysis Letters**, v. 48 p. 223-227, 1997.

HALLER, G. L.; RESASCO, D. E. Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 173-235, 1989.

HEGARTY, M.E.S.; O'CONNOR, A.M.; ROSS, J.R.H. Syngas production from natural gas using ZrO_2 -supported metals. **Catalysis Today**, v. 42, p. 225-232, 1998.

HORI, C.E.; BRENNER, A.; NG, K.Y.; NG, S.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Studies of the oxygen release reaction in the Platinum-ceria-zirconia system. **Catalysis Today**, v. 50, p. 299-308, 1999.

HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO_2 -reforming of CH_4 by adding basic metal oxides to a $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 144, p. 111-120, 1996.

HUANG, T.J.; LIN, H.J.; YU, T.C. A comparison of oxygen-vacancy effect on activity behaviors of carbon dioxide and steam reforming of methane over supported nickel catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, p. 239-247, 2005.

HUANG, T.J.; LEE, K.; YANG, H.; DOW, W. Effect of chromium addition on supported copper catalysts for carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, p. 199-206, 1998.

HUANG, T.J.; LIN, H.J. YU, T.C. A comparison of oxygen-vacancy effect on activity behaviors of carbon dioxide and steam reforming of methane over supported nickel catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, p. 239-247. 2005.

HUNTER, B. A.; HOWARD, C. J.; KIM, D.-J. Bond valence analysis of tetragonal zirconias, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 146, p. 363-368, 1999.

IDRISS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/ Cerium oxide catalysts. **Platinum Metals Review**, v. 48, p. 105-115, 2004.

IDRISS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMAN, J.P.; KIENNERMANN, A.; BARTEAU, M.A. Reactions of Acetaldehyde on CeO_2 and CeO_2 -Supported Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 155, p. 219-237, 1995.

KASČPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285-298, 1999.

KAWAMURA, K.; WATANABE, K.; HIRAMATSU, T.; KAIMAI, A.; NIGARA, Y.; KAWADA, T.; MIZUSAKI, J. Electrical conductivities of CaO doped ZrO_2 – CeO_2 solid solution system. **Solid State Ionics**, v. 144, p. 11-18, 2001.

KILNER, J.A. Fast anion transport in solids. **Solid State Ionics**, v. 8, p. 201–207, 1983.

KILNER, J.A.; WATERS, C.D. The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides. **Solid State Ionics**, v. 6, p. 235-259, 1982.

KIM, K.S.; BARTEAU, M.A. Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on $\text{TiO}_2(001)$ single-crystal surfaces. **Journal of Catalyst**, v. 125, p. 353-375, 1990.

KROLL, V. C. H.; SWAAN, H. M.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C. Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO_2 Catalyst: II. A Mechanistic Study. **Journal of catalysis**, v. 164, p. 387-398, 1997.

KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M.H.; CHIN, Y.H. Effects of nanocrystalline CeO_2 supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of catalysis**, v. 238, p. 430-440, 2006.

KUZJUKEVICS, A.; LINDEROTH, S. Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 93, p. 255-261, 1997.

LABAKI, M.; LEMONIER, J.F.; SIFFERT, S.; ZHILINSKAYA, E.A.; ABOUKAI, A. Total oxidation of propene and toluene in the presence of zirconia doped by copper and yttrium: Role of anionic vacancies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 261-271, 2003.

LABERTY-ROBERT, CH.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M.; ROUSSET, A. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO_2 –8% Y_2O_3 via a polymerization route. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 2083–2101, 2001.

LAMONIER, C.; PONCHEL, A.; D'HUYSSER, A.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L. Studies of the cerium-metal-oxygen-hydrogen system (metal.Cu, Ni). **Catalysis Today**, v. 50, p. 247-259, 1999.

LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO_2 catalyst: Influences of Ce-ZrO_2 support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 200–211, 2005.

LEE, J.H.; YOSHIMURA, M. Phase relationship and electrical conductivity in the $\text{ZrO}_2\text{--Y}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ system. **Solid States Ionics**, v. 139, p. 197-203, 2001.

LEE, J.S.; MATSUBARA, T.; SEI, T.; TSUCHIYA, T. Preparation and properties of Y_2O_3 -doped ZrO_2 thin films by the sol-gel process. **Journal of Material Sciences**, v. 32, p. 5249-5256, 1997.

LI, D.; NISHIJIMA, A.; MORRIS, D.E. Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 339-348, 1999.

LI, P.; CHEN, I.W.; PENNER-HANN, J.E. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures. **Physical Review B**, v. 48, p. 10063-10073, 1993.

LI, X.; HAFSKJOLD, B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia. **Journal of Physic: Condensed Matter**, v. 7, p. 1255-1271, 1995.

LIGURAS, D.K.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 345-354, 2003.

LINARES-SOLANO, A.; ALMELA-ALARCON, M.; SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C. CO_2 Chemisorption to characterize calcium catalysts in carbon gasification reactions. **Journal of Catalysts**, v. 37, p. 401-410, 1990.

LING, T.; CHEN, Z.; M.; LEE, D. Catalytic behavior and electrical conductivity of LaNiO_3 in ethanol oxidation, **Applied Catalysis A: General**, v. 136, p. 191-203, 1996.

LIU, H. FENG, L. ZHANG, X. XUE Q. ESR Characterization of ZrO_2 nanopowder. **Journal of Physical Chemical**, v. 99, p. 332-334, 1995.

LOUIS, C.; CHANG, T.L.; KERMAREC, M.; LE VAN, T.; TATIBUËT, J.M.; CHE, M. EPR study of the stability of the O_2^- species on La_2O_3 and of their role in the oxidative coupling of methane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 72, p. 217-228, 1993.

LUNSFORD, J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165-174, 2000.

LUO, J. Z.; YU, Z. L.; NG, C. F.; AU., C. T. CO_2/CH_4 Reforming over $\text{Ni--La}_2\text{O}_3/5\text{A}$: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps. **Journal of Catalysis**, v. 194, p. 198-210, 2000.

MARCOS, P. J. B.; GOUVÊA, D. Effect of MgO segregation and solubilization on the morphology of ZrO_2 powders during synthesis by the Pechini's method. **Cerâmica**, v. 50 p. 38-42, 2004.

MARIÑO, F.J.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using $\text{Cu/Ni/K-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Effect of Ni. **International Journal of Hydrogen**, v. 26, p. 665-668, 2001.

MARKARYAN, G. L.; IKRYANNIKOVA, L. N.; MURAVIEVA, G. P.; TURAKULOVA, A. O.; KOSTYUK, B. G.; LUNINA, E. V.; LUNIN, V. V.; ZHILINSKAYA, E.; ABOUKAIS, A. Red-ox properties and phase composition of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, p. 435-477, 1999.

MARTINEZ-ARIAS, A.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; BELVER, C.; CONESA, J.C.; SORIA, J. EPR study on oxygen handling properties of ceria, zirconia and Zr-Ce (1:1) mixed oxide samples. **Catalysis Letters**, v. 65, p. 197-204, 2000.

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; HUNGRÍA, A.B.; CONESA, J. C., SORIA, J. Surface properties of CeZrO_4 - based materials employed as catalysts supports. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323-324, p. 605-609, 2001.

MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy—emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987. p. 201-225.

MAYER, M.; NICOLOSO, N.; JAENISCH, V. Percolation model for the anomalous conductivity of fluorite-related oxides. **Physical Review B**, v. 56, p. 5961-5966, 1997.

MIAO, Q.; XIONG, G.; SHENG, S.; CUI, W.; XU, L.; GUO, X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 154, p. 17-27, 1997.

MOISEEV, I.I. Catalysis: 2000 AD. **Kinetics and Catalysis**, v. 42, p. 1-22, 2001.

MORI, H.; WEN, C.; OTOMO, J.; EGUCHI, K.; TAKAHASHI, H. Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, p. 79-85, 2003.

NAVIO, J.A.; HIDALGO, M.C.; COLÓN, G.; BOTTA, S.G.; LITTER, M.I. Preparation and Physicochemical Properties of ZrO_2 and Fe/ZrO_2 Prepared by a Sol-Gel Technique. **Langmuir**, v. 17, p. 202-210, 2001.

NAVIO, J.A.; MACIAS, M.; COLÓN, G.; SIÁNCHEZ-SOTO, P.J. Surface characterization of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ systems prepared by a sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 70/71, p. 226-229, 1993.

ORLANDO, R.; MILLINI, R.; PEREGO, G.; DOVESI, R. Catalytic properties of F-centres at the magnesium oxide surface: hydrogen abstraction from methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 119, p. 263-273, 1997.

ORGEL, L.E. **Introdução à química dos metais de transição**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 172 p.

PAGANINI, M.C.; CHIESA, M.; GIAMELLO, E.; COLUCCIA, S.; MARTRA, G. MURPHY, D.M.; PACCHIONI G. Colour centres at the surface of alkali-earth oxides. A new hypothesis on the location of surface electron traps. **Surface Science**, v. 421, p. 246-262, 1999.

POMPEO, F.; NICHIO, N.N.; FERRETTI, O.A.; RESASCO, D. Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1399 – 1405, 2005.

POMPEO, F.; NICHIO, N.N.; SOUZA, M. M.V.M.; CESAR, D.V.; FERRETTI, O.A.; SCHMAL, M. Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p.175–183, 2007.

PRABHU, A.K.; RADHAKRISHNAN, R.; TED OYAMA, S. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 241-252, 1999.

PYDA, W.; HABERKO, A. CaO-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ca-TZP). **Ceramics International**, v.13, p. 113-118, 1987.

QUERINI, C.A.; FUNG, S.C. Coke characterization by temperature programmed. **Catalysis Today**, v. 37, p. 277-283, 1997.

QUINELATO, A.L.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L.A.; VARELA, J.A Effect of ceria content on the sintering of ZrO₂ based ceramics synthesized from a polymeric precursor **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1077-1084, 2000.

RANJAN SAHU, H.; RANGA RAO, Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-Vis, IR and other techniques. **Bulletin of Materials Sciences**, v. 23, p. 349–354, 2000.

RASKÓ, J.; HANCZ, A.; ERDHELYI, A. Surface species and gas phase products in steam reforming of ethanol on TiO₂ and Rh/TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 13–25, 2004.

RATNASAMY, P.; SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; MANIKANDAN, P.; SENTHIL, R.S.; KUMARAN, SACHIN, M. VASUDEV, SHETTI, N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 455-465, 2004.

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

RICHARDSON, J.; TURK, B.; TWIGG, M. Reduction of model steam reforming catalysts. Effect of oxide additives. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 97-112, 1996.

ROH, H.S.; JUN, K.W.; PARK, S.E. Methane-reforming reactions over Ni/Ce–ZrO₂/θ–Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, p. 275–283, 2003.

ROH, H.S.; POTDAR H.S., JUN, K.W.; KIM, J.W.; OH, Y.S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce–ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 231–239, 2004.

ROHR, F. J. High temperature fuel cells. In: HAGENMULLER, P.; VAN GOOL, W. **Solid electrolytes**. New York: Academic Press, 1978, p. 431-450.

ROSTRUP-NIELSEN, J.; CHRISTIANSEN, L.; BAK HANSEN, J.-H. Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment. **Applied Catalysis**, v. 43 p. 287-303, 1988.

ROY, S.; GHOSE, J. Synthesis of stable nanocrystalline cubic zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 1195–1203, 2000.

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

HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E. An optimum NiO content in the CO₂ reforming of CH₄ with NiO/MgO solid solution catalysts. **Catalysis Letters**, v. 36, p. 145-149, 1996.

SAKIB KHAN, M.; SAIFUL ISLAM, M.; BATES, D.R. Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study. **Journal of materials chemistry**, v. 8, p. 2299-2307, 1998.

SALAZAR, M.; BERRY, D.A.; GARDNER, T. H.; SHEKHAWAT, D.; FLOYD, D. Catalytic partial oxidation of methane over Pt/ceria-doped catalysts: Effect of ionic conductivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 310, p. 54-60, 2006.

SASIKALA, R.; VARMA, S.; GUPTA, N. M.; KULSHRESHTHA, S. K. Reduction behavior of Ce-Y mixed oxides. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 1131-1133, 2001.

SCHEITHAUER, M.; GRASSELLI, R.; KNÖZINGER, H. Genesis and Structure of WO_x/ZrO₂ Solid Acid Catalysts, **Langmuir**, v. 14, p. 3019-3029, 1998.

SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKESAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method. **Applied Catalysis**, v. 59, p. 45-58, 1990.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T.; ARMSTRONG, F.A. **Inorganic chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2006. p.49-58.

SILVER, R.G.; HOU, C.J.; EKERDT, J.G. The role of lattice anion vacancies in the activation of CO and as the catalytic site for methanol synthesis over zirconium dioxide and yttria-doped zirconium dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 118, p. 400-416, 1989.

SLAGTERN, Å.; OLSBYE, U.; BLOM, R.; DAHL, I. M.; FJELLVÅG, H. In situ XRD characterization of La-Ni-Al-O model catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, p. 375-388, 1996.

SMART, L.; MOORE, E. **Química del estado sólido**. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1995. p. 301-305.

SPIVEY, J.J. **Catalysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002. p. 133-153.

SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; POTDAR, H.S.; RATNASAMY, P. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 323–334, 2003.

STAPPER, G.; BERNASCONI, M.; NICOLOSO, N.; PARRINELLO, M. *Ab initio* study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia. **Physical Review B**, v. 59, p. 797-810, 1999.

STEELE, B.C.H.; ALCOCK, C. B. Factors influencing the performance of solid oxide electrolytes in high-temperature thermodynamic measurements. **Transactions of American Society for Metals**, v. 233, p. 1359-1367, 1965.

STEELE, B.C.H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 95-110, 2000.

STEGHUIS, A.G.; VAN OMMEN, J.G.; LERCHER, J.A. On the reaction mechanism for methane partial oxidation over yttria/zirconia. **Catalysis Today**, v. 46, p. 91-97, 1998.

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

SWAAN, H.M.; KROLL, V.C.H.; MARTIN G.A.; MIRODATOS, C. Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide. **Catalysis Today**, v. 21, p. 571-578, 1994.

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

THANGADURAI, P.; SABARINATHAN, V.; CHANDRA BOSE1, A.; RAMASAMY, S. Conductivity behaviour of a cubic/tetragonal phase stabilized nanocrystalline La₂O₃-ZrO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1905–1912, 2004.

TICHIT, D.; ALAMI, D. E.; FIGUERAS, F. Preparation and anion exchange properties of Zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, p. 195-210, 1996.

TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.G.; FUJIMOTO, K. Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel-magnesia solid solution catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 91-103, 1999.

TOMISHIGUE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.-G.; YOKOYAMA, K.; LI, X.; FUJIMOTO, K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 45, p. 35-39, 1998.

TOMITA, A. Catalysis of carbon-gas reaction. **Catalysis surveys from Japan**, v. 5, p. 17-24, 2001.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 584–591, 2001.

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

VANNICE, M.; SUDHAKAR, C. A model for the metal-support effect enhancing carbon monoxide hydrogenation rates over platinum-titania catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 2429–2432, 1984.

WANG, G.W.; HATTORI, H.; TANABE, K. Acid-base and catalytic properties of ZrO₂–SnO₂. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 56, p. 2407–2410, 1983.

WANG, H.; WANG, M.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. CaO–ZrO₂ Solid solution: A highly stable catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol. **Catalysis Letters**, v. 105, p. 253–257, 2005.

WANG, H.; WANG, M.; ZHANG, W.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol using CaO–ZrO₂ solid solutions as highly stable catalysts. **Catalysis Today**, v. 115, p. 107–110, 2006.

WANG, J.; TAI, Y.; DOW, W.; HUANG, T.-J. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 69–79, 2001a.

WANG, J.; DONG, L.; HU, Y.; ZHENG, G.; HU, Z.; CHEN, Y. Dispersion of NiO Supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂/ γ -Al₂O₃ Supports. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 157, p. 274–282, 2001b.

WANG, J.; HSIAO, S.Z.; HUANG, T.J. Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect of thermal treatments of support on the activity behaviors. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 197–211, 2003.

WANG, W.; STAGG-WILLIAMS, S.M.; NORONHA, F.B.; MATTOS, L.V.; PASSOS, F.B. Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts. **Catalysis Today**, v. 98, p. 553–563, 2004.

WEI, J.M.; XU, B.Q.; LI, J.L.; CHENG, Z.X.; ZHU, Q.M. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 196, p. L167–L172, 2000.

WEN, T.; LI, X.; KUO, C.; WEPPNER, W. Conductivity of MgO-doped ZrO₂. **Solid State Ionics**, v. 19, p. 715–719, 1986.

WEST, A. **Basic solid state chemistry**. Chichester: John Wiley, 1999. p. 333–334.

WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides**. New York: Chapman and Hall, 1999. p. 245.

WU, M.C.; TRUONG, C.M.; COULTER, K.; GOODMAN, D.W. Role of F centers in the oxidative coupling of methane to ethane over lithium-promoted magnesium oxide catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 7565-7567, 1992.

XU, J.; ZHANG, X.; ZENOBI, R.; YOSHINOBU, J.; XU, Z.; YATES JR. J.T. Ethanol decomposition on Ni(111): observation of ethoxy formation by IRAS and other methods. **Surface Science**, v. 256, p. 288-300, 1991.

XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Bound-state Ni species - a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, p. 45-53, 2003.

YAMAMURA, H.; UTSUNOMIYA, N.; MORI, T.; ATAKE T. Electrical conductivity in the system ZrO₂ - Y₂O₃ - Sc₂O₃. **Solid States Ionics**, v. 107, p. 185-189, 1998.

YAMAMURA, Y.; KAWASAKI, S.; SAKAI, H. Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia. **Solid States Ionics**, v. 126, p. 181-189, 1999.

YAMAGUCHI, T.; SASAKI, H.; TANABE, K. High selectivities of zirconium oxide catalyst for isomerization 1-butene and dehydration of sec-butanol. **Chemistry Letters**, p. 1017-1018, 1973.

YANG, T. L.; FENG, L. B.; SHEN, S. K. Oxygen species on the surface of La₂O₃/CaO and its role in the oxidative couple of methane. **Journal of Catalysis**, v. 145, p. 384-389, 1994.

YEE, A.; MORRISON, S.J.; IDRIS, H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. **Catalysis Today**, v. 63, p. 327-335, 2000.

ZACATE, M.O.; MINERVINI, L.; BRADFELD, D.J.; GRIMES, R.W.; SICKAFUS, K.E. Defect cluster formation in M₂O₃ -doped cubic ZrO₂. **Solid State Ionics**, v. 128, p. 243-254, 2000.

ZHANG, Y.W.; YAN, Z.G.; LIAO, F.H.; LIAO, C.S.; YAN, C.H. Citrate gel synthesis and characterization of (ZrO₂)_{0.85}(REO_{1.5})_{0.15}(RE = Y, Sc) solid solutions. **Materials Research Bulletin**, v.39, p. 1763-1777, 2004.

ZHANG, Z.L.; VERYKIOS, X.E. A stable and active nickel-based catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p.71-72, 1995.

ZHAO, Q.; WANG, X.; CAI, T. The study of surface properties of ZrO₂. **Applied Surface Science**, v. 225, p. 7-13, 2004.

ZHU, J.; VAN OMMEN, J.G.; KNOESTER, A.; LEFFERTS, Effect of surface composition of Yttrium-stabilized zirconia on partial oxidation of methane to synthesis gas. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 291-300, 2005.