AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ALUMINA-
LANTÂNIA PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA
REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

GUILHERME LUÍS CORDEIRO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**

**São Paulo
2015**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ALUMINA-
LANTÂNIA PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA
REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

GUILHERME LUÍS CORDEIRO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

Aos meus pais, Carlos e Ivani Cordeiro,
pela liderança e formação, pelo apoio e
carinho.

Ao meu irmão, Lucas Cordeiro, pelo
companheirismo e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade de execução deste trabalho.

Aos órgãos de fomento, IPEN/CNEN e CNPq, pelas bolsas concedidas.

À Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, pela orientação, amizade, companheirismo, carinho, e pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Walter Kenji Yoshito, pela companhia, amizade, atenção, pelo auxílio com respeito aos procedimentos experimentais e pelas discussões acadêmicas.

Ao Dr. Valter Ussui, pela amizade, colaboração e pelas contribuições acadêmicas.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima, pela solicitude, amizade, colaboração e pelas contribuições acadêmicas.

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha, pela oportunidade de realização dos testes catalíticos no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

À Gleicielle Wurzler, pelo auxílio na realização dos ensaios experimentais de catálise.

Aos amigos, em especial, Alexander Arakaki, André Piaggio, Anelyse Arata, Jeferson Matsui, Luís Exner, Márcio e Narayanna Mendes, Reinaldo Júnior, Rejane Campos, Roberta Mello, Sandra Cunha e Thaís Santos, pelo apoio, incentivos e estima.

Aos integrantes dos Laboratórios de Difração de Raios X, de Microscopia e Microanálise, de Análises Térmicas, de Vidros e Compósitos Cerâmicos, e de Análises Química e Ambiental do IPEN, pelo apoio técnico.

“Qualquer pessoa pode elevar-se
acima das suas circunstâncias e
alcançar sucesso, caso se dedique e
tenha entusiasmo pelo que faz.”

Nelson Mandela (1918-2013)

ESTUDO DE SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ALUMINA-LANTÂNIA PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Guilherme Luís Cordeiro

RESUMO

O uso do hidrogênio, como vetor energético, representa uma opção promissora a fim de se reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e controlar a emissão de poluentes na atmosfera. Atualmente, uma das rotas mais propícias para produção de hidrogênio envolve a reação de reforma a vapor de álcoois utilizando-se catalisadores de níquel suportados em alumina. O níquel é amplamente utilizado em catálise devido ao baixo custo e à elevada atividade para ruptura da ligação C–C. A alumina, por sua vez, promove maior dispersão do metal ativo devido aos valores elevados de área superficial das estruturas cristalinas de transição, sobretudo da fase gama, característica esta diretamente relacionada às condições de síntese. A incorporação de lantânia, como aditivo, tem sido considerada por moderar a acidez da superfície do suporte e minimizar a deposição de carbono no catalisador durante a reação de reforma. Tendo em vista que a atividade dos catalisadores na reação de reforma é função das características físicas e químicas desses materiais, avaliou-se, no presente trabalho, a rota de síntese por coprecipitação de hidróxidos em associação ao uso de surfactante e tratamento solvotérmico. A rota de mistura de pós de óxido de níquel com alumina, ambos preparados por precipitação individual, foi adotada para comparação dos resultados obtidos por coprecipitação. Nas condições otimizadas do processo, estudou-se o efeito da adição de óxido de lantânio nas propriedades dos materiais sintetizados. Verificou-se que o método de coprecipitação permitiu a obtenção de óxidos mistos com elevada área superficial (na faixa de 170 a 260 m².g⁻¹), ao passo que a mistura de óxidos conduziu à formação de pós constituídos por fases distintas de alumina e óxido de níquel, com menor área superficial (na faixa de 60 a 180 m².g⁻¹). Após avaliação do comportamento de redução do óxido de níquel contido nesses materiais, as propriedades dos pós obtidos foram correlacionadas com o desempenho na produção de hidrogênio pela reforma do etanol. De acordo com os resultados, o catalisador preparado por coprecipitação apresentou menor atividade na produção de hidrogênio, comparativamente aos materiais obtidos por coprecipitação em associação com tratamento solvotérmico e mistura de óxidos. Em contraste, verificou-se uma menor quantidade de carbono acumulado sobre o catalisador preparado por coprecipitação, indicativo da elevada estabilidade catalítica deste material durante a reação de reforma.

Palavras-chave: catalisadores, níquel-alumina-lantânia, síntese de pós, coprecipitação, mistura mecânica, reforma do etanol, hidrogênio

SYNTHESIS STUDY OF ALUMINA-LANTHANA SUPPORTED NICKEL CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION BY ETHANOL STEAM REFORMING

Guilherme Luís Cordeiro

ABSTRACT

Hydrogen use as an energy vector represents a promising option in order to reduce the dependence on fossil fuels and to control the emission of pollutants into the atmosphere. Nowadays, one of the most important routes for hydrogen production includes steam reforming reactions of alcohols over alumina-supported nickel catalysts. Nickel is largely applied in catalysis because of its low cost and high activity for C–C bond rupture. Alumina, in turn, promotes appropriate dispersion of the active metal due to the high surface area values of its transition crystalline structures, especially gamma phase. These characteristics are related to synthesis conditions. Incorporation of lanthana as an additive has been considered to control alumina surface acidity and to inhibit catalyst deactivation by carbon deposition during reforming reaction. Considering that catalyst activity is a function of materials physical and chemical properties, it was evaluated in this work powder synthesis route by coprecipitation in association with surfactant templating method and solvothermal treatment. Mechanical milling of nickel oxide and alumina powders, which were individually prepared by chemical precipitation, was adopted for comparison purposes. Under optimized preparation conditions, the effect of lanthanum oxide addition on the materials properties was studied. It was verified that coprecipitation allowed the production of high surface area mixed oxides ($170\text{--}260\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Mechanical mixture led to the formation of materials constituted by alumina and nickel oxide phases, with low surface area ($60\text{--}180\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). After evaluation of nickel oxide reduction behavior, in hydrogen atmosphere, a correlation between properties and performance in hydrogen production by ethanol steam reforming was established. According to the results, the catalyst prepared by coprecipitation was less active for hydrogen generation compared to the ones obtained by coprecipitation followed by solvothermal treatment and mechanical milling methods. In contrast, the lowest amount of carbon deposits was found on the catalyst prepared by coprecipitation, which is an indicative of the high catalytic stability during reforming reaction.

Keywords: catalysts, nickel-alumina-lanthana, powder synthesis, coprecipitation, mechanical milling, ethanol reforming, hydrogen

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1. Considerações Sobre Catalisadores de Reforma	6
3.1.1. Alumina e Suas Propriedades	6
3.1.2. Catalisadores de Níquel Suportados em Alumina	10
3.1.3. Catalisadores Dopados Com Óxido de Lantânio	14
3.2. Considerações Sobre a Síntese de Catalisadores	18
3.2.1. Coprecipitação de Hidróxidos Mistos	19
3.2.2. Coprecipitação Assistida por Surfactante	23
3.2.3. Tratamento Solvotérmico	28
3.3. Considerações Sobre o Processo de Reforma de Álcoois	29
3.3.1. Reforma a Vapor do Etanol	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.1. Materiais de Partida	35
4.2. Síntese dos Pós	35
4.3. Caracterização das Amostras	41
4.4. Testes Catalíticos em Reator de Reforma	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. Estudos de Síntese	45
5.1.1. Rota de Coprecipitação	45
5.1.1.1. Efeito de Parâmetros de Processo	45
5.1.1.2. Efeito da Adição de CTAB	56
5.1.1.3. Efeito do Tratamento Solvotérmico	63
5.1.1.4. Efeito da Dopagem com Óxido de Lantânio	69
5.1.2. Rota de Mistura de Óxidos	71
5.1.2.1. Efeito da Estrutura do Suporte	71
5.1.2.2. Efeito da Dopagem com Óxido de Lantânio	74
5.2. Estudo de Redução do Óxido de Níquel em Atmosfera de Hidrogênio	76
5.3. Estudo do Desempenho Catalítico na Reforma do Etanol	84

5.3.1. Conversão do Etanol e Composição do Efluente.....	85
5.3.1.1. Catalisador Obtido por Coprecipitação.....	85
5.3.1.2. Catalisador Obtido por Coprecipitação e Tratamento Solvotérmico.....	88
5.3.1.3. Catalisador Suportado em γ -Alumina Dopada	88
5.3.1.4. Catalisador Suportado em α -Alumina Dopada	89
5.3.2. Considerações Sobre o Desempenho dos Catalisadores.....	90
6. CONCLUSÕES.....	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
8. TRABALHOS PUBLICADOS	96
APÊNDICE A	97
APÊNDICE B	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1: Codificação das amostras e respectivos parâmetros de síntese.....	40
TABELA 2: Resultados de perda de massa dos pós secos determinados por TG e valores nominais calculados de água estrutural.....	50
TABELA 3: Composição química e rendimento de precipitação de níquel (η) com base em análise por EDX das amostras à base de óxido de alumínio e de níquel obtidas por coprecipitação e calcinação a 750°C.....	53
TABELA 4: Valores de área de superfície específica e diâmetro de aglomerados (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos óxidos mistos de níquel–alumínio sintetizados pelo método de coprecipitação em meio amoniacal, em função da temperatura de calcinação	54
TABELA 5: Resultados de perda de massa dos pós secos obtidos na síntese com agente surfactante na razão molar metais/CTAB correspondente a 1,0 determinados por TG e valores nominais calculados de água estrutural.....	58
TABELA 6: Valores de área de superfície específica e diâmetro de aglomerados (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sintetizados por coprecipitação na presença do surfactante CTAB, em função da temperatura de calcinação.....	61
TABELA 7: Influência da taxa de aquecimento sobre os valores de área de superfície específica dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sintetizados por coprecipitação na presença do surfactante CTAB, em função da concentração molar metais/CTAB	61

TABELA 8: Resultados de perda de massa dos pós secos determinados por TG e valores nominais calculados de água estrutural..... 66

TABELA 9: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sintetizados por coprecipitação e submetidos a tratamento solvotérmico em função da temperatura de calcinação 67

TABELA 10: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sem e com adição de 12% em massa de óxido de lantânio, sintetizados por coprecipitação em associação ao uso de tratamento solvotérmico e calcinação a 750°C 69

TABELA 11: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO) 71

TABELA 12: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO) 74

TABELA 13: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras Al15Ni-MO_y e Al15Ni-MO_α antes e após redução até 800°C (sem patamar) sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v) 81

TABELA 14: Comparação entre o teor de carbono acumulado sobre os catalisadores preparados neste trabalho e da literatura 93

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1: Representação da estrutura da α -alumina (a) e vista superior (b)	9
FIGURA 2: Representação dos sítios ácidos e básicos de Lewis considerados como os centros catalíticos na superfície da alumina	10
FIGURA 3: Curva de grau de redução (α) em função do tempo (t) para o óxido de níquel. As principais etapas do processo são destacadas no esquema: (1) período de indução, (2) nucleação nas superfícies das partículas, (3) crescimento dos núcleos e aumento da taxa de redução, (4) início do contato entre os núcleos e diminuição da taxa de redução, (5) formação dos cristalitos metálicos	12
FIGURA 4: Curva de grau de redução (α) em função do tempo (t) para o óxido de níquel suportado	14
FIGURA 5: Representação da estrutura cristalina de La_2O_3 , onde as esferas claras representam ânions oxigênio e as escuras cátions lantânio.....	15
FIGURA 6: Representação da estrutura cristalina de LaAlO_3	17
FIGURA 7: Diagrama de LaMer, onde C_S , $C^*_{\text{mín.}}$ e $C^*_{\text{máx.}}$ representam as concentrações de íons hidroxila nas condições de equilíbrio de solubilidade, de mínima e de máxima supersaturação do sistema, respectivamente.....	20
FIGURA 8: Dependência da supersaturação com a concentração, temperatura e pH	22
FIGURA 9: Esquema da atuação de um surfactante no desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa organizada.....	24

FIGURA 10: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ em condições hidrotérmicas.....	29
FIGURA 11: Fluxograma esquemático da metodologia adotada para a síntese e caracterização física dos pós à base de óxido de níquel–alumina pela rota de coprecipitação associada ao uso de surfactante e tratamento solvotérmico	36
FIGURA 12: Unidade experimental de bancada composta por forno e cromatógrafo (A), controlador de vazão de gases (B), banhos térmicos (C) e reator de quartzo em forma de U (D)	42
FIGURA 13: Rendimento da precipitação de níquel no processo de síntese de pós de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão mássica 15:85, em função do pH	46
FIGURA 14: Difrátograma de raios X do pó seco de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão mássica 15:85 (codificação Al_{15}Ni)	47
FIGURA 15: Curvas de TG (A) e DTA (B) dos pós secos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão mássica 15:85 (Al_{15}Ni), de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e AlOOH	48
FIGURA 16: Difrátogramas de raios X dos pós à base de óxido de níquel e alumina calcinados à 750°C : efeito do pH de coprecipitação para as amostras com proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15:85	51
FIGURA 17: Difrátogramas de raios X dos pós à base de óxido de níquel e alumina calcinados à 750°C : efeito do teor de Ni (valores nominais entre parêntesis e determinados por EDX)	52
FIGURA 18: Difrátogramas de raios X dos pós com proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspondente a 15:85, em função da temperatura de calcinação.....	53

FIGURA 19: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al ₂ O ₃ correspondente a 15:85	55
FIGURA 20: Micrografia (MEV-FEG) do pó preparado na proporção mássica Ni/Al ₂ O ₃ de 15:85, por coprecipitação, calcinação a 750°C e moagem em meio de etanol por 15 horas	55
FIGURA 21: Curvas de TG (A) e DTA (B) dos pós secos de Ni/Al ₂ O ₃ com razão mássica 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni) e com adição de surfactante na razão molar metais/CTAB= 1,0 (Al15Ni-CTAB-1).....	57
FIGURA 22: Espectros no infravermelho obtidos pelo método de pastilhas de KBr para as amostras CTAB, Al15Ni-CTAB-1 e Al15Ni-CTAB-1-750	58
FIGURA 24: Difrátogramas de raios X dos pós cerâmicos com composição NiAl ₁₀ O ₁₆ /Al ₂ O ₃ e proporção mássica Ni/Al ₂ O ₃ de 15:85 obtidos por coprecipitação com surfactante, em função da razão molar metais/CTAB	60
FIGURA 25: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al ₂ O ₃ correspondente a 15:85 sintetizados por coprecipitação com surfactante CTAB.....	62
FIGURA 26: Mecanismo de interação das moléculas de CTAB com cátions alumínio e/ou níquel em função do pH do meio	62
FIGURA 27: Difrátogramas de raios X dos pós secos, sintetizados por coprecipitação, na proporção mássica Ni/Al ₂ O ₃ de 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni) e tratamento solvotérmico (Al15Ni-TSB) em butanol.....	64

FIGURA 28: Curvas de TG (A) e DTA (B) dos pós secos, sintetizados por coprecipitação na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni), tratamento solvotérmico em butanol (Al15Ni-TSB) e com adição de surfactante (Al15Ni-CTAB-1)..... 65

FIGURA 29: Difrátogramas de raios X dos pós com composição NiAl₁₀O₁₆/Al₂O₃ e proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85 obtidos por coprecipitação associada ao tratamento solvotérmico, em função da temperatura de calcinação 67

FIGURA 30: Micrografia (MEV-FEG) do pó preparado na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, por coprecipitação seguida de tratamento solvotérmico, calcinação a 750°C e moagem 68

FIGURA 31: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al₂O₃ correspondente a 15:85 sintetizados por coprecipitação em associação ao uso de tratamento solvotérmico 68

FIGURA 32: Difrátogramas de raios X das amostras Al15Ni-750 (a), Al15Ni12La-750 (b) e Al15Ni12La-TSB-750 (c) preparadas pelo método de coprecipitação de hidróxidos seguido de calcinação ao ar a 750°C por uma hora e moagem 70

FIGURA 33: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃/La₂O₃ correspondentes a 15:85 e 15:73:12, respectivamente, sintetizados por coprecipitação..... 70

FIGURA 34: Difrátogramas de raios X das amostras Al15Ni-MOγ (a) e Al15Ni-MOα (b)..... 72

FIGURA 35: Curvas de distribuição granulométrica dos pós obtidos por mistura de óxidos..... 73

FIGURA 36: Micrografia (MEV-FEG) da amostra Al15Ni-MO γ obtida na proporção mássica Ni/Al $_2$ O $_3$ 15:85 por meio do método de mistura de óxidos	73
FIGURA 37: Difrátogramas de raios X das amostras Al15Ni-MO γ (a) e Al15Ni12La-MO γ (b) preparadas por mistura mecânica de pós de NiO com γ -Al $_2$ O $_3$ e 12%La $_2$ O $_3$ - γ Al $_2$ O $_3$	75
FIGURA 38: Difrátogramas de raios X das amostras Al15Ni-MO α (a) e Al15Ni12La-MO α (b) preparadas por mistura mecânica de pós de NiO com α -Al $_2$ O $_3$ e 12%La $_2$ O $_3$ - α Al $_2$ O $_3$	75
FIGURA 39: Curvas de granulométrica das amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni12La-MO γ	76
FIGURA 40: Curvas TG (A) e DTA (B) das amostras Al15Ni-750, Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α obtidas na proporção mássica Ni/Al $_2$ O $_3$ 15:85 e submetidas a um programa controlado de aquecimento com taxa de 10°C.min $^{-1}$ até 800°C sob atmosfera dinâmica de 4% H $_2$ /Ar (v/v)	77
FIGURA 41: Difrátogramas de raios X da amostra Al15Ni-750 antes (a) e após redução até 800°C sem tempo de patamar (b) e até 700°C com tempo de patamar fixado em 240 minutos (c), sob atmosfera dinâmica de 4% H $_2$ /Ar (v/v)	78
FIGURA 42: Difrátogramas de raios X da amostra Al15Ni-MO γ antes (a) e após (b) redução até 800°C sem tempo de patamar, sob atmosfera dinâmica de 4% H $_2$ /Ar (v/v).....	79
FIGURA 43: Difrátogramas de raios X da amostra Al15Ni-MO α antes (a) e após (b) redução até 800°C sem tempo de patamar, sob atmosfera dinâmica de 4% H $_2$ /Ar (v/v).....	80

FIGURA 44: Curvas TG (A) e DTA (B) das amostras Al15Ni12La-750, Al15Ni12La-TSB-750, Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α obtidas na proporção mássica Ni/Al₂O₃ 15:85, dopadas com 12% em massa de La₂O₃ e submetidas a um programa controlado de aquecimento com taxa de 10°C.min⁻¹ até 800°C, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v) 82

FIGURA 45: Difratogramas de raios X das amostras Al15Ni12La-750 antes (a) e após redução até 800°C sem tempo de patamar (b) e até 700°C com tempo de patamar fixado em 240 minutos (c) sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v) ... 84

FIGURA 46: Distribuição de produtos e conversão de etanol (X_{etanol}) da reação de reforma a vapor à 500°C com razão molar água para etanol de 3:1 e pressão atmosférica, sobre os catalisadores Al15Ni12La-750 (A) e Al15Ni12La-TSB-750 (B) 86

FIGURA 47: Distribuição de produtos e conversão de etanol (X_{etanol}) da reforma a vapor à 500°C com razão molar água para etanol de 3:1 e pressão atmosférica, sobre os catalisadores Al15Ni12La-MO γ (A) e Al15Ni12La-MO α (B) 87

FIGURA 48: Difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos a partir das amostras Al15Ni12La-750 (a), Al15Ni12La-TSB-750 (b), Al15Ni12La-MO γ (c) e Al15Ni12La-MO α (d) após uso na reforma do etanol..... 90

FIGURA 49: Curvas TG (A) e DTG (B) dos catalisadores obtidos a partir das amostras Al15Ni12La-750, Al15Ni12La-TSB-750, Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α após uso na reação de reforma a vapor do etanol. Os pós foram submetidos a um programa controlado de aquecimento com taxa de 20°C.min⁻¹ até 1000°C sob fluxo de ar..... 92

1. INTRODUÇÃO

As principais fontes mundiais de energia têm origem na queima de combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão e o gás natural. Por sua vez, o consumo crescente destes combustíveis, ocasionado pelo crescimento da população do planeta e pela industrialização e avanço econômico dos países em desenvolvimento, tem trazido impactos ambientais, sociais e políticos. Esses impactos correspondem às mudanças climáticas decorrentes da emissão de poluentes na atmosfera (CO_2 , CH_4 , N_2O), às alterações na biodiversidade e à instabilidade das relações internacionais devido à falta de combustíveis acessíveis. Diante das dificuldades relacionadas à geração e uso da energia, a necessidade de preservação dos ecossistemas e manutenção da paz mundial torna inevitável a transição para uma economia à base de fontes não fósseis^{1,2}.

Grande parte da energia consumida na forma de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos em setores industriais, comerciais e residenciais tem sido substituída por energia elétrica gerada a partir de hidroelétricas, por exemplo, o que contribuiu para solucionar, em parte, o problema de esgotamento das fontes fósseis. No Brasil, 65,6% da matriz energética tem sido mantida pelas hidroelétricas. No entanto, a dependência dos combustíveis fósseis se estenderá até que tecnologias avançadas tornem outras formas de combustível mais praticáveis. Neste contexto, as tecnologias de células a combustível operando com hidrogênio surgem como alternativa para geração de energia^{2,3}.

Dentre os principais benefícios do uso de células a combustível para geração energética, destaca-se a baixa emissão de poluentes. O funcionamento destes dispositivos eletroquímicos baseia-se na conversão da energia química do hidrogênio em energia elétrica. Basicamente, uma célula consiste de dois eletrodos porosos (anodo e catodo) separados por um eletrólito. O combustível (hidrogênio) e o oxidante (ar) são alimentados no anodo e catodo, respectivamente. A reação completa gera trabalho elétrico, água e calor como subprodutos das reações químicas^{2,4-6}.

Em relação à transição para uma economia à base de hidrogênio, a produção representa um passo crucial a ser explorado, visto que os principais desafios relacionados às tecnologias para produção de hidrogênio incluem a disponibilidade de recursos e a conversão destes em produtos gasosos ricos em hidrogênio. Atualmente, a geração comercial depende de processos de custo elevado, como a eletrólise da água cujo rendimento geral em H_2 está em torno de 25%, ou que produzam gases intensificadores do efeito estufa, como a reforma a vapor do gás natural, que corresponde a cerca de 96% do suprimento mundial de hidrogênio^{7,8}.

Uma rota promissora envolve a obtenção de hidrogênio a partir de biocombustíveis líquidos derivados da biomassa. Esta escolha representa um passo importante na busca por opções de suprimento energético, principalmente em países onde a oferta de resíduos da agricultura ou da indústria de produtos florestais é mais abundante. O Brasil, por exemplo, possui um dos mais bem sucedidos programas de biocombustíveis, o qual envolve a produção de bioetanol a partir da fermentação da cana-de-açúcar. Com base nesta perspectiva, o Brasil tem potencial para estar na vanguarda da conversão de etanol em hidrogênio considerando-se a vantagem relacionada ao domínio dos processos de produção, armazenamento e distribuição de etanol. Além disso, o ciclo de produção do bioetanol pode contribuir para a diminuição de problemas ambientais associados ao agravamento do aquecimento global^{2,3,9}. Segundo Silveira *et al.*², o ciclo do etanol à base de cana gera 309 kg de CO_2 para cada 1000 litros de etanol produzido, enquanto o ciclo da gasolina emite 3368 kg de CO_2 por 1000 litros de gasolina produzida desde a extração do óleo até a chegada ao consumidor.

O principal processo termoquímico para produção de hidrogênio a partir de etanol envolve a reforma, que consiste em uma reação catalítica realizada na faixa de temperaturas de 450–650°C. Estequiometricamente, a reação de reforma gera elevada quantidade de hidrogênio, quando efetuada na presença de vapor d'água, totalizando seis mols de H_2 por mol de etanol convertido. A completa conversão de etanol é importante para que o processo seja produtivo do ponto de vista da geração de hidrogênio, e o catalisador tem papel fundamental para se alcançar este objetivo devido à característica de seletividade para formação do produto desejado^{7,10,11}.

Geralmente, os sistemas catalíticos empregados em reforma são constituídos por três componentes: (i) a fase ativa, a qual fornece sítios para adsorção do etanol e é responsável pela decomposição do combustível, (ii) o suporte, o qual possui papel importante para dispersão da fase ativa, e (iii) os promotores que conduzem à materiais com elevadas atividade, seletividade e estabilidade. A escolha dos componentes deve ser realizada cuidadosamente, visto que a combinação destes materiais afeta a atividade do catalisador e influencia a distribuição dos produtos da reação. O uso de um material inapropriado compromete o rendimento na produção de hidrogênio quando há ocorrência de reações paralelas para formação de coque, sendo esta uma das causas para desativação do catalisador durante a reforma¹²⁻¹⁴.

Muitos estudos têm destacado o uso de ródio ou níquel como catalisadores para produção de hidrogênio a partir do etanol devido à boa atividade para clivagem da ligação C–C e elevada seletividade para H₂^{7,15,16}. A atuação destes metais pode ser otimizada com o uso de suportes uma vez que estes componentes promovem uma boa dispersão da espécie catalisadora e melhoram a estabilidade térmica do metal ativo. Geralmente emprega-se alumina como suporte devido à elevada área superficial das estruturas cristalinas de transição, sobretudo a fase gama. Contudo, baixa seletividade tem sido reportada em catalisadores suportados em alumina principalmente por causa da formação de eteno, principal precursor de coque, a qual é preferencialmente catalisada pelos sítios ácidos da alumina. Buscando-se superar esta limitação, a adição de pequenas quantidades de promotores, como óxidos de cálcio, de cério, de zircônio, de magnésio e/ou de lantânio, tem sido considerada como alternativa para moderar as propriedades ácidas da alumina gama e, portanto, minimizar a formação de coque ou para facilitar a remoção do carbono adsorvido^{7,12,14,16}.

O método de preparação também afeta significativamente a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores. A técnica selecionada deve produzir pós com maior reatividade, a qual é possibilitada por características como boa dispersão do metal ativo e elevados valores de área de superfície específica. Os procedimentos mais comuns de preparação de materiais catalíticos incluem métodos químicos como a impregnação e a precipitação. Em geral, estas técnicas permitem a obtenção de pós de elevada pureza, a qual é limitada pela pureza dos

reagentes químicos de partida, elevado grau de porosidade e boa homogeneidade quanto à composição química, forma e tamanho das partículas^{17,18}.

No método de impregnação, um sal precursor da fase cataliticamente ativa é disperso em uma suspensão contendo o suporte, o qual é preparado separadamente. Os catalisadores suportados são obtidos após secagem e mediante decomposição térmica do sal precursor, preferencialmente na forma de nitrato, para formação dos óxidos que são posteriormente submetidos à outra etapa de aquecimento em atmosfera redutora para ativação da espécie catalisadora. A síntese por precipitação pode ser usada tanto no preparo individual de cada componente quanto no preparo de sistemas mistos. Neste caso, catalisadores suportados são obtidos pela decomposição térmica de sais precursores, preferencialmente na forma de hidróxidos e carbonatos, para obtenção dos óxidos correspondentes que também são submetidos ao aquecimento em atmosfera redutora para geração do metal ativo. A principal vantagem relacionada ao método de precipitação química deve-se à possibilidade de controlar as características físicas dos pós (tamanho e forma das partículas, área superficial e estado de aglomeração)¹⁷⁻¹⁹.

Um melhor controle sobre estas características pode ser alcançado com a inclusão de etapas adicionais à síntese como lavagens com álcool que permitem reduzir a tensão superficial entre as partículas, contribuindo para produção de pós com menor grau de aglomeração²⁰. Além disso, a associação de surfactantes e tratamento solvotérmico nos processos de síntese tem sido considerada com o intuito de modificar as propriedades físicas dos pós. O uso de surfactantes tem impulsionado o desenvolvimento de materiais mesoporosos com maior estabilidade frente à reação de reforma^{21,22}. O emprego de tratamento solvotérmico, por sua vez, possibilita a redução da temperatura de cristalização dos pós, contribuindo para o aumento da área superficial. A inclusão de etapas de tratamento solvotérmico, após a síntese, tem sido discutida como uma complementação ao processo, uma vez que este tratamento, realizado em autoclave em temperaturas entre 100 e 250°C sob pressão autógena, oferece vantagens como a possibilidade de formação de óxidos nessas condições, devido às mudanças na cinética de cristalização das fases^{23,24}.

2. OBJETIVOS

Considerando-se que materiais à base de níquel–alumina têm sido comumente estudados em processos de produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos, assim como a necessidade de desenvolvimento de processos de síntese que permitam um melhor desempenho catalítico, a presente pesquisa visou o estudo de preparação de catalisadores de níquel suportado em alumina dopada com lantânia por coprecipitação de hidróxidos mistos, em meio amoniacal, associada ao uso de surfactantes e tratamento solvotérmico, seguida de redução do óxido de níquel contido. Para fins de comparação, a rota de mistura de óxidos também foi avaliada. Ensaios catalíticos foram realizados para correlacionar as propriedades dos pós obtidos com o desempenho na produção de hidrogênio pela reforma do etanol.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Considerações Sobre Catalisadores de Reforma de Álcoois

3.1.1. Alumina e Suas Propriedades

Uma característica relevante para o uso de um catalisador sólido consiste em uma boa dispersão do componente ativo, o que possibilita maior acessibilidade das moléculas de reagentes aos centros catalíticos e requer sólidos porosos com elevada área superficial¹⁸. A alumina é amplamente utilizada em catálise como suporte da fase ativa devido ao seu baixo custo e por promover a estabilidade térmica e maior dispersão das espécies catalisadoras devido aos valores elevados de área superficial das estruturas cristalinas de transição, sobretudo da fase gama^{25,26}.

A rota comercial mais importante para obtenção de pós de alumina inclui o processo Bayer, o qual é baseado na purificação da bauxita. Este minério representa a principal fonte para produção de alumina, sendo que 85 a 90% da produção mundial são destinados à indústria de alumínio metálico e os 10 a 15% restantes à manufatura de refratários, abrasivos e diversos produtos químicos. O Brasil é o terceiro maior produtor de bauxita, com produção estimada em 2011 de 31 milhões de toneladas, o que representa 14,1% da produção mundial, liderada pela Austrália (30,45%) e a China (21%)²⁷.

A bauxita é um material heterogêneo constituído por uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados, como $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita), $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) $\gamma\text{-AlOOH}$ (boehmita) e $\alpha\text{-AlOOH}$ (diaspório), tal que as proporções de cada composto variam conforme a localização geográfica do minério. A presença de impurezas, como óxidos de silício, de ferro, de titânio e aluminossilicatos, também varia com a região de origem. A composição em massa típica da bauxita industrial é: 40–60% de Al_2O_3 , 12–30% de H_2O , 1–15% de SiO_2 , 1–30% de Fe_2O_3 , 3–4% TiO_2 , 0,05–0,2% de outros elementos e óxidos²⁸.

A manufatura dos hidróxidos e óxidos de alumínio por meio do processo Bayer baseia-se na dissolução do minério em solução de hidróxido de sódio. Nesta etapa de *digestão*, a mistura de hidróxidos hidratados solubiliza mediante condições de pressão e temperaturas na faixa de 140 a 280°C, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita. A etapa seguinte, denominada *clarificação*, consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio. Após recuperação e resfriamento do filtrado, procede-se com uma etapa de precipitação por meio da adição de partículas de hidróxido de alumínio seguido de calcinação para produzir a alumina que segue para as indústrias de alumínio metálico, cerâmica e química. Quando se visa aplicações cerâmicas da alumina, existe a necessidade de inclusão de etapas adicionais de purificação química para remoção do sódio. Para reduzir o tamanho dos aglomerados, são realizadas etapas de moagem após a calcinação²⁸.

As diversas formas de alumina diferem quanto à estrutura cristalina, as quais são designadas por letras gregas (α , θ , δ , κ , γ , η , χ). Um exemplo de fase α da alumina é o corundum, segundo a nomenclatura mineralógica. Esta é a fase termodinamicamente estável do óxido de alumínio, obtida a partir de estruturas cristalinas metaestáveis denominadas aluminas de transição. A transformação para a fase α ocorre por nucleação e crescimento das partículas, após calcinação dos pós em temperaturas da ordem de 1200°C. Estas fases são comumente obtidas a partir de uma das rotas de processamento apresentadas nas seguintes equações^{25,29}:

As diferenças na sequência de transformação das fases dependem da estrutura do precursor, grau de cristalinidade e presença de impurezas no material de partida. Além disso, todas as fases de transição são estáveis à temperatura ambiente, enquanto as sequências de transformação são irreversíveis com o resfriamento^{25,29}.

Em termos de estrutura, as aluminas de transição são classificadas em dois grupos, sendo um no qual os ânions oxigênio formam uma sub-rede cúbica de face centrada (θ , δ , γ , η) e outro no qual os ânions assumem um empacotamento hexagonal (κ , χ). As aluminas η e γ cristalizam-se em uma estrutura com simetria cúbica semelhante a dos espinélios, porém com uma rede distorcida. Na estrutura ideal de um espinélio, cuja representação é dada pela fórmula AB_2O_4 , os ânions oxigênio empacotam-se em uma sub-rede cúbica de face centrada com os cátions A^{2+} e B^{3+} ocupando posições intersticiais em coordenação tetra e octaédrica, respectivamente. No caso da alumina η , 65% dos íons alumínio situam-se preferencialmente em sítios octaédricos, enquanto na alumina γ , 75% dos íons alumínio ocupam esta posição. Por sua vez, as vacâncias catiônicas favorecem os sítios octaédricos na estrutura da η -alumina e tetraédricos na γ -alumina. Em contraste, as aluminas δ e θ cristalizam-se em estruturas com simetria tetragonal-ortorrômbica e monoclínica, respectivamente. Quanto às aluminas polimórficas cuja sub-rede baseia-se no empacotamento hexagonal dos íons oxigênio, a literatura tem reportado simetrias cúbica e/ou hexagonal para a alumina χ e romboédrica para alumina κ . A alumina estável (fase α) cristaliza-se no sistema hexagonal-trigonal cuja rede é representada por um empacotamento hexagonal dos íons oxigênio (planos A e B) em que cada íon alumínio é coordenado a seis átomos de oxigênio. Neste arranjo, os cátions Al^{3+} ocupam dois terços dos sítios octaédricos formando três diferentes camadas contendo íons alumínio (a , b e c), como apresentado na FIG. 1^{25,30}.

Considerando-se o uso como suportes de catalisadores em reações de reforma, as aluminas metaestáveis são mais interessantes por apresentarem características como baixo grau de cristalinidade e elevados valores de área superficial e porosidade aberta. Estas propriedades tornam as aluminas de transição mais ativas do que a alumina α , quando se considera a atividade catalítica dos sítios presentes na superfície destes materiais, embora acidez e

basicidade sejam os principais parâmetros determinantes da atividade catalítica da alumina^{29,30}.

FIGURA 1: Representação da estrutura da α -alumina (a) e vista superior (b)³¹.

As propriedades ácido-básicas dependem da presença de diferentes grupamentos funcionais na superfície, os quais são responsáveis por modificar a natureza química da superfície. À temperatura ambiente, a camada superficial das aluminas de transição apresenta maior ocupação por grupos OH ou moléculas de água em coordenação com íons alumínio e oxigênio, como consequência dos elevados valores de área de superfície específica das estruturas cristalinas. Esta característica física aumenta a quantidade de íons alumínio ou oxigênio insaturados na superfície, isto é, íons que possuem ligações abertas. Por esta razão, as aluminas de transição adsorvem maior quantidade de água quando expostas à atmosfera como forma de compensação energética. Estes grupos adsorvidos (--OH) comportam-se como sítios ácidos de Brønsted, visto que nesta definição ácidos são substâncias doadoras de prótons, ou seja, íons H^+ . Por conseguinte, os ácidos conjugados, isto é, as bases de Brønsted, são os íons oxigênio resultantes da desprotonação da superfície. Contudo, a remoção dos grupos OH gera sítios ativos denominados ácidos de Lewis. Como resultado das reações de desidratação e desidroxilação com o aumento de temperatura, grupos

hidroxilas vizinhos podem reagir entre si para formação de defeitos superficiais capazes de receber pares de elétrons ($\text{O}-\text{Al}^+-\text{O}$), conforme mostrado na FIG. 2^{26,29,30,32}. Esta propriedade de deficiência eletrônica confere a estes centros habilidade de processar reações químicas, o que pode tornar aluminas de transição mais ativas, em termos de atividade catalítica. Neste contexto, a formação da acidez de Lewis em aluminas de transição durante a reforma promove, de maneira adversa, a desidratação do etanol para formação de eteno, o qual é polimerizado na presença de vapor para geração de coque sobre a superfície do catalisador ocasionando em desativação. A neutralização destes sítios pela adição de compostos que interajam preferencialmente com estes centros pode limitar a formação de depósitos de carbono³³⁻³⁵.

FIGURA 2: Representação dos sítios ácidos e básicos de Lewis considerados como os centros catalíticos na superfície da alumina²⁹.

3.1.2. Catalisadores de Níquel Suportado em Alumina

Catalisadores de níquel suportados em alumina são tradicionalmente usados em processos industriais de reforma a vapor de hidrocarbonetos para produção de gás síntese, o qual consiste em uma mistura de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Comercialmente, o gás de síntese tem sido principalmente usado como matéria-prima na produção de gás natural sintético, na fabricação de produtos químicos como amônia ou metanol e na geração de petróleo sintético para aplicação como lubrificante ou combustível^{36,37}. Em termos de produção de hidrogênio para geração de energia elétrica, a partir de células a combustível, a melhora na eficiência do processo tem sido buscada com o uso de catalisadores mais resistentes à deposição de carbono e mais seletivos a

hidrogênio. Com base neste aspecto, estudos têm reportado a influência da composição e estrutura dos compostos precursores dos catalisadores no desempenho catalítico^{38,39}.

Em termos de estrutura, o óxido de níquel cristaliza-se em um sistema similar ao do cloreto de sódio (NaCl), onde os ânions oxigênio empacotam-se em uma rede cúbica de face centrada com os cátions níquel ocupando posições intersticiais em coordenação octaédrica. Entretanto, a estrutura do óxido de níquel sofre uma pequena distorção devido ao maior tamanho do raio iônico do níquel em relação ao sítio octaédrico, resultando em uma rede cujos ângulos assumem valores de 90°4' ao invés de 90°⁴⁰.

A obtenção de níquel metálico baseia-se em um processo de redução química do óxido na presença de temperaturas na faixa de 200 a 300°C à pressão atmosférica e ambientes ricos em hidrogênio⁴¹⁻⁴⁴, sendo representada pela seguinte reação:

No estágio inicial, denominado *período de indução*, os primeiros núcleos de níquel metálico são formados por meio da dissociação inicial de H₂ pelas partículas de NiO. O mecanismo envolve a dissociação das moléculas de hidrogênio nas superfícies das partículas seguida de consumo de ânions oxigênio para formação de vacâncias, de átomos de níquel e de água. A nucleação dos átomos para formação de aglomerados/agregados metálicos direciona a ocorrência da segunda etapa do mecanismo, a qual envolve reações de redução na interface metal-óxido. Neste estágio, a ocorrência de processos de difusão de átomos de hidrogênio adsorvidos às superfícies das partículas previamente reduzidas favorece a ruptura de novas ligações Ni-O para formação de átomos de níquel metálico, nucleação e geração de agregados/aglomerados. Esta frente de redução propaga-se rapidamente como consequência da produção autocatalítica de novos núcleos e em função do crescimento dos agregados/aglomerados. Neste ponto, tanto a dissociação de moléculas de H₂ quanto o espalhamento (*spill-over*) dos átomos adsorvidos contribuem para a propagação da frente de redução. No estágio final, a taxa de redução diminui

como efeito do crescimento dos agregados/aglomerados em cristalitos metálicos⁴¹⁻⁴⁴.

Um esquema do processo é apresentado na FIG. 3. A literatura tem descrito a cinética de redução do óxido de níquel por meio de uma curva do grau de redução em função do tempo. A forma sigmoidal sugere o rápido aumento na cinética de reação imediatamente após o período de indução, como efeito da reação autocatalítica, seguido de uma diminuição gradual na taxa de redução devido à formação dos cristalitos⁴⁰⁻⁴⁴. Estruturalmente, o níquel metálico obtido cristaliza-se no sistema cúbico de face centrada com uma célula unitária cujo volume é menor em relação à célula que compõe a rede do óxido de níquel⁴⁵.

FIGURA 3: Curva de grau de redução (α) em função do tempo (t) para o óxido de níquel. As principais etapas do processo são destacadas no esquema: (1) período de indução, (2) nucleação nas superfícies das partículas, (3) crescimento dos núcleos e aumento da taxa de redução, (4) início do contato entre os núcleos e diminuição da taxa de redução, (5) formação dos cristalitos metálicos⁴⁰.

Diversos fatores afetam a cinética de redução do óxido de níquel, os quais podem incluir grau de pureza da amostra, tamanho de partícula, temperatura e a estequiometria do óxido. Além destes, a presença do suporte, no caso dos materiais catalíticos, pode alterar de forma significativa o comportamento de redução do óxido de níquel. Em catalisadores suportados em

alumina, a obtenção de níquel metálico a partir da redução de NiO geralmente ocorre em temperaturas superiores a 300°C e em atmosferas ricas em hidrogênio. Por um lado, o aumento nas temperaturas de redução tem sido atribuído às modificações nas propriedades eletrônicas do óxido de níquel, as quais são provocadas por influência das interações em estado sólido entre o óxido e os suportes com elevada reatividade como aluminas de transição, sobretudo a fase gama. Nestes casos, as formações de fases de óxido de níquel dopado com alumina e/ou aluminato de níquel (NiAl_2O_4) podem resultar em uma redução incompleta. Em geral, temperaturas na faixa de 300 a 700°C são necessárias para a redução de fases de óxido de níquel dopado com alumina, as quais dependem da intensidade de interação entre os óxidos, enquanto temperaturas superiores a 700°C são necessárias para a redução das partículas de NiAl_2O_4 devido à combinação intensa entre o óxido de níquel e a alumina^{41,46,47}.

É mostrado na FIG. 4 que a relação do grau de redução com o tempo apresenta uma tendência diferente para o óxido de níquel suportado. A forma da curva sugere que o processo de redução procede sem um período de indução, com diminuição gradativa da taxa de reação, como efeito da ausência de uma reação autocatalítica. No caso das interações em estado sólido entre o óxido de níquel e a alumina, a desaceleração na propagação da frente de redução tem sido explicada com base na formação de fases onde os íons Ni^{2+} estão isolados, o que dificulta tanto a formação de níquel metálico quanto o processo de nucleação em agregados/aglomerados comprometendo, portanto, as reações de redução na interface metal-óxido^{40,47}.

O emprego de temperaturas elevadas para a redução do óxido de níquel suportado pode favorecer o crescimento das partículas de níquel por sinterização. A taxa de nucleação de carbono, por conseguinte, tende a aumentar com o tamanho das partículas de níquel durante a reforma ocasionando em desativação^{38,39}. Estratégias que visem a limitação na formação de carbono têm sido alcançadas com abordagens para controlar o tamanho das partículas de níquel. Nesse sentido, métodos de síntese como o sol-gel e a coprecipitação têm sido apontados como alternativas para produção de partículas metálicas pequenas, sob condições de redução, uma vez que a conversão das partículas de

óxidos ocorre de forma mais gradual como resultado da melhor interação entre os componentes^{48–50}.

FIGURA 4: Curva de grau de redução (α) em função do tempo (t) para o óxido de níquel suportado⁴⁰.

3.1.3. Catalisadores Dopados com Óxido de Lantânio

A viabilização do uso de catalisadores de níquel suportados em alumina no processo de reforma do etanol tem sido alcançada por meio de modificações das propriedades ácido-básicas do suporte de alumina como forma de se minimizar a formação de depósitos de carbono^{14,39}. Nesse sentido, mudanças na composição dos catalisadores têm sido reportadas com o objetivo de promover a oxidação do carbono adsorvido, o que tem incluído a adição de dopantes, tais como óxidos de metais alcalinos^{33,35,51} e óxidos de terras raras^{52–55}. Sánchez-Sánchez *et al.*³³, por exemplo, reportaram o uso de dopantes como óxidos de metais alcalinos e de alcalinos terrosos uma vez que estes aditivos podem favorecer a adsorção de moléculas de água e a mobilidade dos grupos hidroxila, acelerando a oxidação do carbono. Já Mattos *et al.*³⁹ e Zhan *et al.*⁵⁵ sugeriram o uso de óxidos de terras raras porque estes compostos podem melhorar a habilidade de armazenamento de oxigênio, promover a reatividade das vacâncias de oxigênio e favorecer a adsorção de compostos oxigenados, auxiliando no controle da formação dos depósitos de carbono.

Em particular, a adição de óxido de lantânio tem sido reportada por modificar o comportamento de redução do óxido de níquel suportado e por estabilizar as propriedades da alumina gama. Além disso, o óxido de lantânio é capaz de reagir com o dióxido de carbono presente entre os produtos da reação de reforma para formar um composto que reage com o carbono adsorvido conforme mostram as equações (3.1.3.1) e (3.1.3.2)^{34,52-54}.

À temperatura ambiente, o óxido de lantânio cristaliza-se no sistema hexagonal. A rede pode ser representada por um empacotamento octaédrico dos íons oxigênio em torno de um cátion lantânio. Nesta configuração, cada íon La^{3+} é coordenado a sete ânions oxigênio, como apresentado na FIG. 5. Com o aumento de temperatura, a estrutura do óxido de lantânio sofre uma mudança polimórfica, cristalizando-se em um sistema cúbico semelhante ao da fluorita (CaF_2) cuja rede é representada por um empacotamento cúbico de face centrada dos íons cálcio, o qual contém um cubo simples de ânions flúor. Contudo, um quarto dos sítios que conteriam ânions oxigênio é vazio neste arranjo estrutural, enquanto cada átomo La é coordenado a seis ânions oxigênio^{56,57}. Segundo Adachi *et al.*⁵⁶, este tipo de estrutura não tem sido reportada à temperatura ambiente, indicativo da estabilidade da estrutura hexagonal e da reversibilidade da transformação com a diminuição da temperatura.

FIGURA 5: Representação da estrutura cristalina de La_2O_3 , onde as esferas claras representam ânions oxigênio e as escuras cátions lantânio.

A literatura demonstra que a estabilidade de catalisadores de níquel tem melhorado com a dopagem da alumina por meio da adição de quantidades adequadas de óxido de lantânio. Teores na faixa de 12 a 15% em massa de La_2O_3 têm possibilitado um melhor controle na formação de carbono^{53,54}. Nesta condição, pós de alumina dopada com óxido de lantânio apresentam uma estrutura amorfa cuja composição de fases é típica de aluminas de transição após calcinação dos materiais precursores em temperaturas da ordem de 600 a 800°C. Com o aumento destas temperaturas (800–1300°C), a literatura tem reportado a presença de fases de alumina de transição, entre elas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e/ou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, e aluminato de lantânio (LaAlO_3), demonstrando o efeito promotor do óxido de lantânio na manutenção das estruturas de transição da alumina como resultado do impedimento da transformação para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em geral, a completa conversão para a fase LaAlO_3 ocorre em temperaturas de calcinação dos pós superiores a 1300°C^{57–59}.

Com relação ao comportamento de redução do óxido de níquel suportado, diversos estudos^{34,52–54,60} reportam que a adição de La à alumina minimiza a formação de fases de óxido de níquel dopado com íons Al^{3+} e/ou aluminato de níquel (NiAl_2O_4), o que torna mais fácil a redução de NiO. A promoção da redução é atribuída ao fato de que o lantânio pode ocupar posições onde há deficiência catiônica na rede da alumina, contribuindo para a estabilização da estrutura visto que a compatibilidade de tamanhos entre os íons La^{3+} (0,115 nm) e Al^{3+} (0,118 nm) permite a incorporação de lantânio⁵⁸.

O aluminato de lantânio (LaAlO_3), por sua vez, é membro de uma classe de materiais cerâmicos conhecidos como *perovskitas*. Esta denominação se origina como resultado da similaridade estrutural com o mineral perovskita, o qual possui fórmula química CaTiO_3 . Em geral, estes óxidos apresentam a fórmula ABO_3 , podendo ser divididos em $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$, $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ e $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$. O aluminato de lantânio, em particular, cristaliza-se no sistema ortorrômbico cuja rede pode ser idealmente representada por um empacotamento cúbico de face centrada dos cátions La^{3+} . Neste arranjo, os cátions Al^{3+} ocupam o centro deste cubo. Alternativamente, pode-se visualizar a estrutura com o cátion alumínio ocupando o centro de um octaedro cujos vértices contêm ânions oxigênio. Este octaedro, por sua vez, localiza-se no centro do cubo formado pelos cátions La^{3+} .

Com base nesta perspectiva, cada íon lantânio é coordenado a doze átomos de oxigênio enquanto cada cátion alumínio é coordenado a seis ânions oxigênio, como apresentado na FIG. 6⁶¹.

Do ponto de vista catalítico, a atividade das perovskitas tem sido associada à capacidade de promover a oxidação do CO, minimizando sua decomposição para formação de depósitos de carbono. Esta característica é relacionada à habilidade das perovskitas em adsorver moléculas, sobretudo oxigênio. A literatura⁶¹ tem proposto que o oxigênio molecular adsorve como espécies $(O_2)^-$ sobre os íons Al^{3+} para ser dissociado em espécies O^- . Por outro lado, moléculas de CO devem adsorver às superfícies das partículas interagindo com O^- para produzir uma estrutura à base de carbonato que se decompõe para fornecer CO_2 adsorvido e oxigênio, conforme sugerido nas equações 3.1.3.3–6.

FIGURA 6: Representação da estrutura cristalina de $LaAlO_3$ ⁶¹.

3.2. Considerações Sobre a Síntese de Catalisadores

A maioria dos sistemas catalíticos usados na reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio tem sido tradicionalmente preparada pelo método de impregnação por via úmida, onde um precursor da fase ativa é adicionado ao suporte sólido, o qual é posteriormente seco para remoção do solvente e calcinado. Em se tratando de catalisadores de níquel suportado em alumina, o método de impregnação tem permitido a obtenção de materiais cerâmicos compósitos constituídos por fases distintas de alumina e óxido de níquel, o qual é reduzido, em etapa subsequente, para obtenção do catalisador de níquel suportado. Parâmetros operacionais, como temperatura, pH da solução que contém o precursor e taxas de secagem, afetam a dispersão do componente ativo. Em particular, a temperatura permite controlar a solubilidade do precursor, enquanto o pH do meio influencia na adsorção dos íons ativos sobre as superfícies das partículas do suporte^{18,62}. Temperaturas e tempo de calcinação e redução também afetam o grau de dispersão e devem ser cuidadosamente selecionados^{18,46,63}. A impregnação por via úmida, contudo, possui a limitação de produzir pós constituídos por aglomerados fortes devido ao uso de água como meio reacional e ausência de etapas de lavagem com álcoois para redução da tensão superficial entre as partículas, as quais contribuiriam para produção de pós com menor grau de aglomeração^{18,20}. Atenção especial também deve ser dada à natureza do sal de partida, pois produtos indesejados remanescentes da dissolução de sais como cloreto ou sulfato podem envenenar o catalisador comprometendo a atividade na reação de reforma^{38,64}.

Em contrapartida, o método de mistura mecânica, o qual envolve moagem de misturas de óxidos, representa uma alternativa operacionalmente mais simples e econômica considerando-se a produção em larga escala, também permitindo a obtenção de pós constituídos por fases distintas de alumina e óxido de níquel. Um maior controle sobre o estado de aglomeração dos pós pode ser obtido durante a etapa de preparo individual de cada componente do sistema catalítico. Similarmente, um controle apropriado sobre o grau de dispersão do componente ativo pode ser alcançado ao se realizar a moagem em via úmida com uma duração adequada. Entretanto, a mistura de óxidos possui a limitação de produzir pós com impurezas decorrentes do desgaste do meio de moagem

utilizado, e constituídos, em geral, por partículas com formas e tamanhos heterogêneos^{65,66}.

A estabilidade dos catalisadores de níquel suportados em alumina, por sua vez, tem sido afetada por estes métodos convencionais de síntese devido à dificuldade de controle sobre o tamanho das partículas de níquel metálico durante o estágio de redução do óxido de níquel suportado^{39,67}. Considerando que a formação de carbono durante a reforma do etanol é facilitada sobre as partículas de maior tamanho³⁸, o método de preparação escolhido deve conduzir à formação de materiais capazes em produzir pequenas partículas de níquel metálico, sob condições de redução. Esta característica tem destacado métodos de preparação como a coprecipitação e o sol-gel na obtenção de partículas com elevado grau de dispersão, responsável pela minimização da coalescência das partículas durante o tratamento térmico em atmosfera redutora.

3.2.1. Coprecipitação de Hidróxidos Mistos

Uma abordagem bastante útil na preparação de hidróxidos baseia-se em um método de precipitação química, o qual consiste na formação de uma fase sólida a partir de um sistema homogêneo como uma fase líquida e envolve dois estágios elementares, conhecidos como nucleação e crescimento, que podem ocorrer simultânea ou sequencialmente. A obtenção de hidróxidos metálicos ocorre, em geral, pela adição de um agente precipitante a uma solução diluída contendo os cátions de interesse. O hidróxido de amônio, em específico, tem sido mais frequentemente utilizado devido ao baixo custo e pela possibilidade de remoção dos subprodutos de reação por lavagem com água.

O mecanismo de síntese de nanopartículas, o qual pode ser explicado pelo diagrama de LaMer, baseia-se no princípio de que a nucleação representa o passo limitante da reação de precipitação. No diagrama de LaMer, apresentado na FIG. 7, é representada a variação na concentração de íons hidroxila com o tempo de reação no processo de precipitação^{19,68}.

Em soluções diluídas mantidas a uma concentração fixa de íons metálicos e hidroxila (C_s), a adição do agente precipitante promove um aumento contínuo da concentração de íons hidroxila com o tempo, conforme o estágio I da FIG. 7. A nucleação da fase sólida se inicia quando a concentração de íons

hidroxila atinge um valor crítico mínimo ($C^*_{\min}$), o qual representa um estado limite para a *supersaturação*. Neste passo, representado pelo estágio II da FIG. 7, o sistema tende a se tornar heterogêneo como resultado do alcance de uma *condição metaestável* que contribui para modificar o equilíbrio de solubilidade do sistema^{19,68}.

FIGURA 7: Diagrama de LaMer, onde C_S , $C^*_{\min}$ e $C^*_{\max}$ representam as concentrações de íons hidroxila nas condições de equilíbrio de solubilidade, de mínima e de máxima supersaturação do sistema, respectivamente⁶⁸.

Com o aumento da concentração, a solubilidade do sal precipitado, $M(OH)_n$, tende a diminuir desde que o produto da concentração dos íons que participam da reação exceda o produto de solubilidade (K_{ps}) do hidróxido metálico, conforme indica a equação 3.2.1.1. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a formação da fase sólida procederá até que o produto de solubilidade do precipitado volte a se igualar ao produto entre a concentração das espécies iônicas^{19,68}.

Nesta condição de supersaturação, o aumento da concentração até um valor crítico máximo (C^*_{max}) provoca um rápido desencadeamento da nucleação em um curto período de tempo. Posteriormente, a concentração de hidroxilas disponíveis para a reação diminui com base no princípio de Le Châtelier (estágio III). Nesta etapa final, o processo de crescimento dos núcleos para produção de partículas primárias pode proceder ou por difusão de espécies iônicas ou por aglomeração como resultado tanto do movimento Browniano quanto da presença de forças de atração^{19,68}.

Durante a precipitação de hidróxidos metálicos, cátions provenientes da hidrólise dos sais de partida reagem com o excesso de hidroxilas condensando-se em íons polinucleares, os quais são formados por ligações do tipo $M-O-M$ (M = cátion metálico) e são os precursores para o crescimento das partículas. Ao longo do estágio II (FIG. 7), estes precursores associam-se, até se tornarem estáveis, transformando-se em núcleos. Com o início do estágio III, os núcleos estáveis, por sua vez, crescem para formar partículas primárias enquanto estas podem se aglomerar produzindo partículas grandes. Se estas etapas (nucleação e crescimento) ocorrem lentamente, há uma tendência de produção de partículas anisotrópicas. Em contraste, partículas com forma e tamanho uniformes podem ser obtidas em condições de síntese que favoreçam a rápida ocorrência de nucleação e crescimento¹⁷⁻²⁰.

Esta tem sido a abordagem comumente usada na preparação de hidróxidos com partículas em escala nanométrica. Contudo, o comportamento de solubilidade pode depender de outros parâmetros como mostrado na FIG. 8. A região de supersaturação também pode ser alcançada com o aumento da concentração do soluto, como resultado de evaporação do solvente (A para C) ou com a diminuição da temperatura (A para B), por exemplo¹⁸.

Em se tratando do método de precipitação com adição de um agente precipitante, uma boa dispersão dos diferentes elementos no precipitado pode ser alcançada ao se evitar a ocorrência de precipitação independente ou consecutiva^{18,62}.

FIGURA 8: Dependência da supersaturação com a concentração, temperatura e pH¹⁸.

Na preparação dos hidróxidos mistos de níquel, lantânio e alumínio, por exemplo, se a solução contendo o agente precipitante for adicionada à solução salina, cátions Al^{3+} precipitarão completamente na forma de hidróxido em valores de pH superiores a 5, seguido de La^{3+} em valores de pH superiores a 7 e Ni^{2+} em pH maior que 8. É usual, portanto, utilizar um valor de pH superior a 8 para precipitar todos os cátions^{69–71}. Neste contexto, tanto uma mistura íntima quanto a precipitação simultânea dos íons metálicos podem ser asseguradas por um método, denominado *coprecipitação*, que consiste em inverter a ordem de mistura dos reagentes, ou seja, adicionar a solução salina ao reagente precipitante^{18,62}.

A coprecipitação em meio amoniacal, contudo, possui a limitação de possibilitar a formação de íons complexos do tipo amino-níquel em solução concentrada de amônia, o que pode minimizar a precipitação de níquel. O íon níquel II, em solução aquosa, encontra-se coordenado a moléculas de água, formando o íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor verde. Na presença de excesso de amônia, ocorre a formação de íons complexos por meio de reações de substituição das moléculas de água por moléculas de NH_3 . A mudança de cor da solução de verde para azul tem sido atribuída à presença de cristais solúveis à base do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, os quais são formados ou por meio da interação entre ânions provenientes da dissolução dos sais de partida e os íons amino-

níquel ou entre íons hidroxila OH^- e os íons $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Nestes casos, a reprecipitação do níquel tem sido possibilitada pelo aquecimento da solução/suspensão levando à decomposição dos complexos com a liberação de amônia na forma de vapor, o que conduz à mudança de cor da solução/suspensão de azul para verde⁶.

Por fim, o estado de aglomeração pode ser minimizado com o emprego de solventes orgânicos em tratamentos após a síntese visando reduzir a tensão superficial entre as partículas. Forças predominantemente de van der Waals, responsáveis pela formação de aglomeração fraca, podem substituir as ligações de hidrogênio, responsáveis pela aglomeração forte, provindas da água presente no meio reacional²⁰. Ligações mais fracas ainda podem ser quebradas por meio de etapas posteriores de moagem dos pós.

3.2.2. Coprecipitação Assistida por Surfactante

A necessidade de desenvolvimento de materiais nanoestruturados com área superficial e porosidade controlados tem permitido estabelecer novas abordagens tecnológicas a fim de se garantir um maior controle sobre a forma e o tamanho das partículas dos pós. Dentre os enfoques utilizados para otimizar a síntese de pós cerâmicos, o emprego de surfactantes tem possibilitado o desenvolvimento de aluminas mesoporosas que, por sua vez, têm se mostrado promissoras quanto à atividade e estabilidade dos catalisadores em reações de reforma de hidrocarbonetos^{22,72,73}.

Os surfactantes são compostos constituídos por cabeça polar (hidrofílica) e longa cauda apolar (hidrofóbica) que, em meio aquoso, orientam-se conforme a concentração. Em baixas concentrações, as moléculas de surfactante existem como monomoléculas. Com o aumento de concentração, estas se organizam de modo a minimizar o contato das caudas com o meio aquoso para formar agregados isotrópicos, denominados de *micelas*. O limiar de concentração para formação das micelas é conhecido como *concentração micelar crítica* (CMC). Nesta concentração, os surfactantes são capazes de formar micelas isométricas de tamanho uniforme onde é possível coprecipitar os cátions metálicos. Um aumento adicional na concentração de surfactante, em relação à concentração micelar crítica, promove a formação de agregados de micelas em

orientações diversas, tais quais a cúbica, hexagonal ou lamelar, influenciando na forma e tamanho das partículas coprecipitadas assim como na forma, tamanho e arranjo dos poros^{74,75}.

Nesta metodologia, a preparação de materiais mesoporosos envolve estruturas autoassociadas de surfactantes que atuam como moldes (*templates*) na síntese. Estas estruturas se organizam por meio de um mecanismo que inclui interações entre as cabeças dos surfactantes e os cátions metálicos em solução. No caso dos surfactantes iônicos, a interação entre os precursores orgânicos e os cátions metálicos ocorre via interações eletrostáticas por meio de dois modelos diferentes: S^-M^{n+} e $S^+X^-M^{n+}$, onde S representa o surfactante, M^{n+} o cátion metálico e X^- um composto auxiliar como, por exemplo, poliacidos⁷⁶. A interação entre os surfactantes não iônicos e os precursores inorgânicos, por sua vez, pode ocorrer ou por meio de ligações de hidrogênio ou covalentes coordenadas. O ponto crucial para a formação de uma estrutura organizada está relacionado à força de interação entre os precursores inorgânicos e o surfactante, a qual depende da velocidade de hidrólise e condensação dos precursores em solução aquosa. Em condições de baixas taxas de hidrólise–condensação, a interação entre os precursores inorgânicos e o surfactante pode ser promovida, conduzindo a uma associação cooperativa entre os monômeros inorgânicos produzidos via reações de condensação e as moléculas de surfactante ao invés de uma segregação de fases. Com a remoção do surfactante, por meio de lavagem do coprecipitado com solventes que apresentem elevada solubilidade para o surfactante correspondente ou por tratamentos térmicos na faixa de 400 a 800°C, óxidos metálicos com estrutura ordenada podem ser obtidos^{74,75,77}, tal como esquematizado na FIG. 9.

FIGURA 9: Esquema da atuação de um surfactante no desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa organizada⁷⁴.

No que se refere à síntese de pós de alumina, o emprego de surfactantes tem sido direcionado para obtenção de aluminas de transição de elevada área superficial para aplicações catalíticas. Dentre os principais *templates* utilizados, o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) tem se mostrado promissor na preparação de aluminas mesoporosas. A principal vantagem no uso do CTAB está relacionada à maior facilidade de remoção deste *template* por meio de lavagem ou extração em álcool, o que permite obter, após calcinação do precursor em temperaturas moderadas (na faixa de 500 a 600°C), aluminas com valores de área superficial superiores a 200 m²/g^{72,78}.

Com o objetivo de controlar as taxas de hidrólise–condensação dos cátions alumínio e, portanto, promover a interação entre os íons alumínio e as micelas de CTAB, vários procedimentos de síntese têm sido desenvolvidos, incluindo o controle do pH^{79,80}, a utilização de aditivos que promovam a interação entre o surfactante e os íons de alumínio^{76,81} e o controle do teor de água no meio reacional pela adição de solventes orgânicos⁸², por exemplo. Além destas metodologias, alguns trabalhos^{22,83–85} ainda sugerem o uso de soluções concentradas de surfactante por meio da adição de excesso de CTAB, isto é, adição de quantidades que sejam superiores ao valor da concentração micelar crítica de 0,9.10⁻³ mol/L⁸⁶. A utilização deste procedimento tem sido baseada no fato de que as propriedades físicas, dentre elas área superficial e tamanho de poros, dependem do volume da parte hidrofóbica dos agregados de surfactante⁷⁷. Entretanto, alguns resultados apresentados na literatura são pouco conclusivos indicando que o tema ainda deve ser estudado. Considerando-se esta última abordagem, três trabalhos foram selecionados e os principais resultados obtidos são apresentados resumidamente.

Toledo *et al.*⁸³ sintetizaram aluminas mesoporosas por precipitação de hidróxidos com adição de surfactante nas proporções molares Al/CTAB de 0,87 e 8,7. Nas condições adotadas de síntese, uma solução 7,4 mol.L⁻¹ de hidróxido de amônio foi adicionada às soluções salinas contendo uma concentração constante de Al correspondente a 0,087 mol.L⁻¹ na presença de 0,01 ou 0,1 mol.L⁻¹ de CTAB. A síntese foi realizada após aquecimento das soluções salinas a 90°C seguido de adição da solução de hidróxido de amônio até pH 8. O gel obtido foi lavado com água deionizada, seco a 110°C por uma noite e calcinado em duas

etapas, as quais corresponderam ao tratamento a (i) 300°C por 6 horas em atmosfera de nitrogênio e a (ii) 550 ou 700°C por 12 horas ao ar. Na comparação com a alumina sintetizada sem surfactante, destacou-se o efeito do CTAB no tamanho médio de poro dos pós. Com relação aos pós calcinados a 700°C, foram observados valores de tamanho médio de poro de 7,7, 16 e 13,3 nm para as amostras preparadas sem e com adição de 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹ de CTAB, respectivamente. Mudanças significativas não foram observadas nos valores de área de superfície específica destes pós, os quais corresponderam a 173, 170 e 168 m².g⁻¹, para as amostras preparadas sem e com adição de 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹ de CTAB, respectivamente. Na comparação entre as amostras obtidas com adição de surfactante, os autores destacaram pouca influência do CTAB na distribuição de tamanhos de poro quando a concentração do surfactante foi de aproximadamente cem vezes o valor de CMC. Entretanto, os autores alegaram que a estrutura porosa da alumina depende principalmente da organização das partículas do hidróxido promovida pelo surfactante.

Jung *et al.*²² obtiveram pós de óxido de níquel–alumina por precipitação em meio de ureia, a qual foi utilizada como agente precipitante. Adotou-se um procedimento de síntese com adição de surfactante nas proporções molares Al/CTAB de 0,5 a 2. As concentrações dos cátions alumínio e níquel foram mantidas em 0,005 e 0,01 mol.L⁻¹, respectivamente. Nestas condições, a concentração de CTAB foi variada na faixa de 2,5.10⁻³ a 10.10⁻³ mol.L⁻¹. Os géis obtidos foram lavados, secos a 110°C por uma noite e calcinados ao ar a 650°C por 6 horas. Em geral, os valores de área de superfície específica diminuíram com o aumento da concentração de CTAB. A amostra preparada sem surfactante apresentou área superficial de 210 m².g⁻¹ ao passo que aquelas obtidas na síntese com adição do CTAB apresentaram valores de área superficial variando de 197 a 181 m².g⁻¹ para concentrações de surfactante na faixa de 2,5.10⁻³ a 10.10⁻³ mol.L⁻¹, respectivamente. Enquanto o pó sintetizado na ausência de CTAB apresentou tamanho médio de poro igual a 15 nm, as amostras obtidas com adição do surfactante apresentaram valores que variaram de 16 a 19 nm nas concentrações de CTAB de 2,5.10⁻³ a 10.10⁻³ mol.L⁻¹, correspondente às relações molares Al/CTAB de 2 a 0,5, respectivamente. Os autores afirmaram que os resultados obtidos foram causados pelas formas das micelas de surfactante

presentes nas soluções salinas contendo os cátions precursores. Entretanto, observou-se, pelos resultados de área superficial e tamanho médio de poro, que a influência da adição de CTAB é pouco significativa nestas condições experimentais.

Recentemente, Contreras *et al.*⁸⁵ prepararam aluminas mesoporosas por precipitação, em meio amoniacal, de soluções aquosas de sulfato de alumínio com adição de surfactante nas proporções molares CTAB/Al de 0,03, 0,19, 0,28 e 0,38. Nas condições experimentais, estas razões molares corresponderam às concentrações de CTAB de 0,01, 0,05, 0,075 e 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente. A síntese foi realizada após aquecimento das soluções salinas a 60°C por 24 horas seguido de adição da solução de hidróxido de amônio até pH 8. Os autores observaram mudanças significativas nos valores de área de superfície específica dos pós de alumina após calcinação ao ar a 550°C por 4 horas. Na comparação com a alumina obtida sem surfactante, foi destacado o efeito do uso de CTAB na obtenção de pós de elevada área superficial. Enquanto o pó preparado sem adição de CTAB apresentou valor de área superficial de 94 m².g⁻¹, as aluminas obtidas com adição do surfactante apresentaram valores de 229, 331, 168 e 113 m².g⁻¹ para concentrações de CTAB de 0,01, 0,05, 0,075 e 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente. Em termos de área específica, houve uma concentração ótima de CTAB que correspondeu a 0,05 mol.L⁻¹. Mudanças significativas também foram observadas no valor do tamanho médio de poro. Enquanto a alumina obtida sem CTAB apresentou um tamanho médio de poro de 8 nm, os pós preparados com adição de CTAB apresentaram valores de 3,6, 4,1, 6,7 e 18,2 nm para concentrações de CTAB de 0,01, 0,05, 0,075 e 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente. Diante destes resultados, os autores sugeriram a possibilidade de obtenção de aluminas mesoporosas cujas estruturas não sofreram colapso durante a calcinação.

Com base na descrição destas publicações, nota-se a controvérsia nos resultados, sugerindo que a síntese de alumina mesoporosa em meio aquoso ainda é um tema em desenvolvimento.

3.2.3. Tratamento Solvotérmico

Processos solvotérmicos têm sido considerados como tecnologias efetivas no processamento de pós cerâmicos devido à possibilidade de obtenção de óxidos em temperaturas moderadas (100–250°C), minimizando a formação de aglomerados fortes e resultando em um melhor controle da forma e tamanho das partículas^{23,87,88}. Estes processos podem ser definidos como reações químicas realizadas em autoclave na presença de um solvente sob condições de temperaturas elevadas e pressão autógena. O termo *solvotérmico* refere-se à denominação genérica para todos os tipos de solventes (orgânicos e inorgânicos) que podem ser empregados, sendo que no caso específico em que se utiliza água como solvente o método é denominado *hidrotérmico*^{87,89,90}.

A possibilidade de cristalização da alumina em sua forma não ácida, nestas condições, tem sido considerada como alternativa para obtenção de suportes com propriedades ácido-básicas modificadas, garantindo maior estabilidade aos catalisadores de níquel suportado durante aplicações em reações de reforma. Pós de alumina α podem ser obtidos a partir do tratamento de suspensões cerâmicas contendo hidróxidos de alumínio hidratados, como gibbsita, boehmita ou diaspório, em condições hidrotérmicas como mostrado no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ apresentado na FIG. 10. Nestas condições, a cristalização da alumina α pode ocorrer diretamente da bohemita em temperaturas da ordem de 380°C e a pressões que não excedam 15 MPa ou a partir da fase intermediária do diaspório em pressões elevadas, sem a necessidade de formação de aluminas de transição. A redução da temperatura de transformação da fase alfa da alumina, por sua vez, contribui para o aumento da área superficial dos pós e, conseqüentemente, possibilita um melhor desempenho desses materiais quando em função^{23,91,92}.

Embora amplamente conhecido em função dos fenômenos geológicos que ocorrem na crosta terrestre, a grande limitação do processo hidrotérmico para síntese de pós cerâmicos é a formação de aglomerados fortes entre as partículas. O emprego de solventes orgânicos e inorgânicos, em substituição à água, tem sido considerado com o objetivo de modificar a química de superfície das partículas para favorecer o crescimento de cristais com formação reduzida de aglomerados fortes, os quais são constituídos por ligações de hidrogênio. O uso

de solventes orgânicos, em particular, tem oferecido a vantagem de cristalização da alumina α em temperaturas da ordem de 300°C ^{89,93–95}.

O emprego do método solvotérmico também tem sido reportado como estratégia na obtenção de aglomerados de partículas estruturalmente ordenados na forma de esferas⁹⁶, de flocos⁹⁷, de placas²⁴, por exemplo, em curta duração de tempo. O desenvolvimento de estruturas orientadas, por conseguinte, contribui para modificar as propriedades físicas, como área superficial e porosidade dos pós, consequentemente afetando o escoamento de reagentes e produtos gasosos sobre as superfícies das partículas durante aplicações catalíticas^{96,98}.

FIGURA 10: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ em condições hidrotérmicas²³.

3.3. Considerações Sobre o Processo de Reforma de Álcoois

3.3.1. Reforma a Vapor do Etanol

O processo de reforma representa a principal tecnologia comercial de processamento de combustíveis para produção de substâncias gasosas ricas em hidrogênio, sendo predominantemente obtido a partir de fontes fósseis. Industrialmente, a matéria-prima mais empregada é o gás natural devido ao baixo custo e disponibilidade. No entanto, a demanda por recursos renováveis tem se

destacado devido às preocupações ambientais relacionadas ao efeito poluidor da queima dos combustíveis de origem fóssil. A escolha do recurso como fonte de hidrogênio dependerá, sobretudo, da localização geográfica da demanda. No Brasil, o etanol produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar representa uma importante opção como fonte de hidrogênio considerando-se a experiência do país na produção de bioetanol^{3,8}.

Misturas gasosas ricas em hidrogênio podem ser obtidas a partir do etanol por meio de três técnicas de reforma, as quais envolvem reações químicas na presença de vapor d'água (equação 3.3.1), oxigênio (equação 3.3.2) ou uma mistura de vapor e oxigênio (equação 3.3.3)^{7,99}.

A reforma a vapor consiste em uma reação endotérmica ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = +174$ kJ/mol) que ocorre sobre a superfície de um catalisador em temperaturas da ordem de 450–650°C, gerando o maior rendimento em hidrogênio. Alternativamente, uma mistura contendo hidrogênio pode ser obtida pela reação de oxidação parcial do etanol, a qual é conduzida à temperatura de 500°C na presença de um catalisador. Contudo, há um menor rendimento em hidrogênio nesta reação exotérmica ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -552$ kJ/mol). A produção de hidrogênio pode ser aumentada com adição de vapor, resultando na reação autotérmica ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -69$ kJ/mol). Considerando a geração de hidrogênio, os catalisadores mais comumente estudados em processos de reforma são aqueles à base de ródio ou níquel suportados em MgO, ZnO, CeO₂, La₂O₃, ZrO₂ e Al₂O₃ com adição de promotores^{8,16,99}.

Três estágios caracterizam um típico processo de reforma: um envolvendo a reação com vapor e/ou oxigênio, outro associado à reação de deslocamento água-gás, mais conhecida como reação de *shift*, e uma última

etapa de purificação⁷. Em termos de reação de reforma (equação 3.3.1), o primeiro estágio caracteriza-se pela decomposição do etanol sobre a superfície catalítica e à temperatura elevada (450–650°C), em reator de reforma, para geração de uma mistura contendo compostos como H₂, CO, CO₂ e CH₄, de acordo com as equações (3.3.4) a (3.3.6):

No segundo estágio, os produtos são direcionados a um reator operando em temperatura reduzida (200–370°C) para favorecimento da conversão de CO à mistura contendo hidrogênio (equação 3.3.6). O principal objetivo desta etapa consiste em minimizar a quantidade de monóxido de carbono para concentrações molares da ordem de 1%. Neste caso, catalisadores à base de ferro ou cobre são preferencialmente usados devido à elevada atividade para a reação de *shift* (equação 3.3.6). Finalmente, uma maior redução na quantidade de monóxido de carbono pode ser alcançada por meio de uma etapa de purificação, onde a concentração de CO deve atingir valores inferiores a 10 ppm. As equações (3.3.7) e (3.3.8) se referem ao processo de metanação⁷.

Estes três estágios podem, eventualmente, ocorrer em um único reformador, o que torna mais complexo o caminho de reação visto a dependência ao tipo de catalisador usado e às condições empregadas durante a reforma, tais como temperatura, razão molar água para etanol e pressão de vapor. Outras reações possíveis de ocorrer durante o processo são apresentadas a seguir^{7,8,14,99}:

(i) Desidratação do etanol para eteno (equação 3.3.9), seguida de polimerização e formação de coque (equação 3.3.10).

(ii) Decomposição do etanol para metano (equação 3.3.11), seguida de reforma a vapor (equação 3.3.12).

(iii) Desidrogenação do etanol para acetaldeído (equação 3.3.13), seguida de descarbonilação (equação 3.3.14) ou reforma a vapor (equação 3.3.15).

(iv) Formação de carbono mediante decomposição do metano (equação 3.3.16).

(v) Formação de carbono mediante reação de Boudouard (equação 3.3.17).

Estudos reportam a otimização das condições de operação como forma de se reduzir a formação prioritária de monóxido de carbono e metano como

subprodutos, o que ocasiona em uma diminuição na quantidade de hidrogênio produzido. Em geral, as reações ocorrem em temperaturas superiores a 500°C, com excesso de vapor (razão molar água para etanol superior a 3:1) e baixas pressões para que haja completa conversão de etanol e gaseificação de compostos à base de carbono^{13,100}.

Um aumento na concentração de hidrogênio também pode ser alcançado com o uso de catalisadores adequados no processo de reforma. O desenvolvimento de materiais catalíticos capazes de produzir misturas ricas em hidrogênio com baixos teores de metano e monóxido de carbono tem sido considerado como o principal desafio em pesquisas na área de processamento de etanol. A desidratação do etanol para eteno (equação 3.3.9), a decomposição do metano (equação 3.3.16) e do gás carbônico (equação 3.3.17) são as principais reações indesejáveis sobre o catalisador, pois levam à formação de coque causando a obstrução dos sítios ativos^{12,14}.

Dentre os diversos metais nobres (Rh, Pt, Pd, Ru) e de transição (Ni, Co, Cu, Fe) comumente estudados na reforma do etanol, ródio e níquel tem representado as melhores opções como componente ativo na produção de hidrogênio. Comparativamente, platina, paládio, rutênio, cobre e ferro foram ativos na reação de desidratação do etanol para geração de eteno, principal precursor de coque. Catalisadores à base de cobalto, por sua vez, apresentaram bom desempenho na reação de reforma a vapor. Entretanto, baixa estabilidade tem sido reportada devido às tendências de sinterização e/ou oxidação do cobalto metálico em temperaturas elevadas de reforma. Consequentemente, níquel tem sido considerado o metal mais promissor como fase ativa em formulações de materiais para catálise considerando-se a atividade catalítica e a relação custo/benefício^{7,10,13,14,16}.

O bom desempenho de catalisadores de níquel tem sido relacionado ao mecanismo de dissociação do etanol, o qual envolve adsorção das moléculas aos defeitos superficiais presentes nas partículas metálicas mediante ruptura da ligação O–H para formação de um intermediário etóxido ($\text{Ni-O-CH}_2\text{-CH}_3$), seguido de quebra das ligações $\text{-CH}_2\text{-}$, C-C e -CH_3 . As diversas espécies químicas ligadas às superfícies das partículas reagem com os grupos OH fornecidos a partir da clivagem da molécula de água cuja ativação ocorre

preferencialmente sobre os centros catalíticos ($\text{O}-\text{Al}^+-\text{O}$) presentes nas superfícies das partículas de alumina para produção de uma mistura de compostos que pode incluir, por exemplo, CO , CO_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_2H_4 ou $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, além de H_2 . A geração de hidrogênio molecular é auxiliada por um processo de recombinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos aos sítios ativos da fase metálica, o qual é favorecido pelas partículas de níquel^{7,10,39,99}.

A influência do suporte nas propriedades catalíticas da fase ativa tem sido relacionada com a capacidade de promoção de características como dispersão e estabilidade térmica dos componentes metálicos. Nesse sentido, o metal é comumente suportado em substratos com elevados valores de área de superfície específica, o que torna materiais à base de alumina adequados como suportes catalíticos. A viabilização do uso de alumina tem sido alcançada por meio de modificações de suas propriedades ácido-básicas visando aumentar a taxa de oxidação do carbono adsorvido. Neste contexto, alternativas variadas têm sido sugeridas como a utilização de alumina em sua forma não ácida ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a adição de dopantes (metais alcalinos e óxidos de terras raras) à alumina ácida ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e o uso de óxidos mistos como precursores catalíticos^{14,16,33,35,48,101-111}.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais de Partida

Os óxidos mistos e individuais de níquel e alumínio foram obtidos a partir das seguintes matérias-primas e reagentes:

- Cloreto de alumínio hexahidratado, de procedência Synth, com pureza superior a 99% em massa;
- Cloreto de níquel hexahidratado, de procedência Aldrich, com pureza superior a 98% em massa;
- Surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), de procedência Aldrich, com pureza superior a 99% em massa;
- Óxido de lantânio, de procedência Aldrich, com pureza superior a 99,9% em massa, o qual foi dissolvido pela adição de solução de HCl 5,8 mol.L⁻¹ para obtenção da solução clorídrica de lantânio;
- Hidróxido de amônio, de procedência Synth, com dosagem em NH₃ na faixa de 28 a 30% em massa;
- Solventes orgânicos (etanol e butanol), de procedência Vetec, com pureza superior a 99,3% em massa.

4.2. Síntese dos Pós

O procedimento experimental adotado para síntese e caracterização dos pós cerâmicos empregando-se a rota de coprecipitação de hidróxidos, associada ao uso de surfactante e tratamento solvotérmico, é apresentado na FIG. 11. De forma geral, precipitados à base de níquel e alumínio foram sintetizados a partir da solução clorídrica mista dos metais de interesse por reações em meio amoniacal, com e sem a presença do agente surfactante CTAB e/ou do aditivo lantânio.

FIGURA 11: Fluxograma esquemático da metodologia adotada para a síntese e caracterização física dos pós à base de óxido de níquel–alumina pela rota de coprecipitação associada ao uso de surfactante e tratamento solvotérmico.

A composição estabelecida para preparação das amostras correspondeu a 15% em massa de níquel em matriz de alumina. Avaliou-se a concentração de surfactante na faixa de razão molar metais/CTAB de 1:1, 1:2 e 1:3, enquanto a concentração mássica do aditivo foi fixada em 12% de La_2O_3 . Após etapas de lavagem com água e solventes orgânicos, as amostras secas foram calcinadas e moídas para obtenção dos pós cerâmicos.

Na primeira série de experimentos, determinou-se o pH adequado para precipitação dos cátions metálicos. Um procedimento de titulação foi utilizado para determinar o volume de hidróxido de amônio necessário para precipitar cada alíquota. Após aquecimento a 95°C e sob vigorosa agitação, adicionou-se, com uma bureta, uma solução aquosa de NH_4OH $7,4 \text{ mol.L}^{-1}$, gota a gota, às soluções contendo os cátions metálicos, e mediu-se o pH com auxílio de pHmetro até que os valores estivessem ajustados em 5,3, 6,3, 7,3, 8,3 e 9,3.

Para definir o pH ótimo de precipitação dos hidróxidos mistos à base de níquel–alumínio, preparou-se uma solução a partir da mistura do cloreto de alumínio hexahidratado 99% (Synth, Brasil) e do cloreto de níquel hexahidratado 98% (Aldrich, EUA), de modo a obter uma solução clorídrica mista contendo 15% de Ni e 85% de Al_2O_3 em massa, com concentração $[\text{Ni}^{2+}] = 0,078 \text{ mol.L}^{-1}$. Partindo-se desta solução mãe, alíquotas de volume conhecido (20 mL) foram coletadas e diluídas com água deionizada para atingir uma concentração final $[\text{Ni}^{2+}] = 0,016 \text{ mol.L}^{-1}$, condição que foi escolhida com base em trabalhos anteriores para o sistema zircônia estabilizada–níquel⁶, visando maximizar a precipitação de espécies de níquel. Após a precipitação, uma suspensão de coloração azul claro foi obtida, indicando a presença dos complexos solúveis $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que ocorrem devido ao excesso de amônia. Dobrando-se o volume final com água deionizada e mantendo-se a suspensão sob aquecimento por uma hora ocorreu a mudança de coloração da solução de azul claro para verde, consequência da formação de complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{6+}$ que podem ser reprecipitados⁶.

Os precipitados foram filtrados e lavados apenas duas vezes com água deionizada para minimizar a perda de íons níquel remanescentes no material, no caso de não haver a precipitação de todo níquel presente nas alíquotas iniciais. Após secagem ao ar por 16 horas, os precipitados foram calcinados a 750°C por

uma hora. A concentração de níquel no sobrenadante foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES, Spectro Flame M 120E – Spectro Analytical, EUA). Determinou-se o rendimento de precipitação de níquel atingido neste processo e, com base na curva de rendimento, definiu-se o melhor pH de precipitação dos hidróxidos mistos à base de níquel e alumínio.

O rendimento de precipitação também foi avaliado no experimento de coprecipitação, adotando-se as mesmas condições (concentração dos reagentes, pH e temperatura) da síntese descrita acima, diferenciando-se somente quanto à forma de adição dos reagentes, ou seja, a solução contendo os cátions metálicos (aquecida a 95°C) foi adicionada à solução de hidróxido de amônio, cujos volumes foram determinados no ensaio anterior.

Os valores mais elevados de rendimento de precipitação de níquel foram obtidos para as amostras precipitadas em pH= 6,0. Esse valor de pH foi fixado para os demais experimentos, assim como a concentração de cátions níquel na solução de partida em 0,047 mol.L⁻¹, a fim de reduzir o volume de sobrenadante ao término da reação.

Os precipitados obtidos foram lavados com água deionizada e filtrados a vácuo. A lavagem prosseguiu até que não mais fossem detectados íons cloreto na solução, por meio de teste com nitrato de prata. A fim de eliminar a água remanescente no material e, conseqüentemente, reduzir a formação de aglomerados fortes, as etapas seguintes consistiram na lavagem dos precipitados com etanol e *n*-butanol, onde os materiais permaneceram em repouso por 16 horas. Na sequência, o gel foi submetido à destilação azeotrópica. A ebulição do azeótropo butanol-água inicia-se a 92,25°C, permitindo remoção de grande parte da água. Por sua vez, o elevado ponto de ebulição do butanol (117,5°C) faz com que a água seja removida do precipitado antes que o solvente seja totalmente evaporado^{6,20}. Os pós resultantes foram secos em estufa a 80°C durante 24 horas e desaglomerados em almofariz de ágata.

Uma segunda série de experimentos foi realizada a fim de se avaliar a influência do agente surfactante CTAB nas propriedades dos materiais sintetizados. O surfactante foi adicionado à solução salina nas proporções

molares, em relação aos metais Ni e Al, de 1:1, 1:2 e 1:3. A dissolução do surfactante foi feita sob vigorosa agitação. A síntese foi executada de forma semelhante à série anteriormente descrita.

Uma terceira série de experimentos foi realizada com o intuito de avaliar o efeito do tratamento solvotérmico do gel nas propriedades dos materiais sintetizados. Este procedimento de síntese foi executado de modo análogo à primeira série experimental, excetuando-se o fato de não ter sido realizada a destilação azeotrópica até a obtenção de um pó seco, mas sim uma destilação parcial até a obtenção de um gel que foi submetido a um tratamento solvotérmico em meio de *n*-butanol a 150°C por 15 horas sob pressão autógena de 220 psi (~1,5 MPa) em reator de pressão (*Parr Instrument, 4566 MiniReactor*), em recipiente de teflon, sob agitação (100 rpm). O gel, após tratamento solvotérmico, foi seco em estufa a 80°C durante 24 horas e desaglomerado em almofariz de ágata.

Os pós resultantes das três séries de experimentos foram calcinados ao ar a 600, 750 e 900°C por uma hora em forno tipo mufla. Posteriormente, as amostras calcinadas foram moídas em meio de etanol em moinho de alta energia por 15 horas, sendo, na sequência, mais uma vez secas em estufa a 80°C durante 24 horas.

Para fins de comparação, foram preparadas amostras de NiO/ γ -Al₂O₃ por mistura de pós de óxido de níquel com alumina em meio de etanol por 15 horas. Ambos os pós foram sintetizados por precipitação em meio amoniacal seguido de calcinação a 450 e 750°C por uma hora para obtenção de NiO e γ -Al₂O₃, respectivamente. Amostras de NiO/ α -Al₂O₃ também foram obtidas por mistura a úmido de pós de óxido de níquel com alumina α utilizando-se condições idênticas de moagem. O pó de α -Al₂O₃ foi obtido por calcinação ao ar em forno tipo caixa empregando-se taxas de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 750°C e 5°C.min⁻¹ até 1200°C, fixando-se o tempo de uma hora nesta temperatura.

As codificações adotadas para as amostras e os procedimentos realizados foram resumidos na TAB. 1.

TABELA 1: Codificação das amostras e respectivos parâmetros de síntese

Codificação	Método	Metais/CTAB (molar)	DA	TSB	Calcinação (°C)
Al15Ni-600	coprecipitação	–	✓	–	600
Al15Ni-750					750
Al15Ni-900					900
Al15Ni-TSB-600	coprecipitação	–	–	✓	600
Al15Ni-TSB-750					750
Al15Ni-TSB-900					900
Al15Ni-CTAB-1-600	coprecipitação	1:1	✓	–	600
Al15Ni-CTAB-1-750					750
Al15Ni-CTAB-1-900					900
Al15Ni-CTAB-2-750		1:2			750
Al15Ni-CTAB-3-750		1:3			
Al15Ni12La-750	coprecipitação	–	✓	–	750
Al15Ni12La-TSB-750			–	✓	
Al15Ni-MO γ	mistura óxidos	–	✓	–	450 ^a
Al15Ni12La-MO γ					750 ^b
Al15Ni-MO α					450 ^a
Al15Ni12La-MO α					1200 ^b

Significado dos códigos:

Al= alumina

15Ni= 15% em massa de níquel

12La= 12% em massa de óxido de lantânio

DA= destilação azeotrópica

TSB= tratamento solvotérmico em *n*-butanol

MO γ = mistura de óxidos com o suporte de γ -alumina

MO α = mistura de óxidos com o suporte de α -alumina

^aTemperatura de calcinação do óxido de níquel

^bTemperatura de calcinação dos suportes de alumina e alumina–12%lantânio

4.3. Caracterização das Amostras

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização dos pós cerâmicos:

- Análise térmica (TG/DTA) para caracterização dos pós secos e estudos de redução do óxido de níquel contido nos pós calcinados. A análise foi realizada em termobalança (Setaram Labsys Instrumentation, TG-DTA, EUA) no intervalo de temperaturas de 25 a 1200°C usando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético, no caso da caracterização dos hidróxidos. No caso dos pós calcinados, o intervalo de temperaturas foi de 25 a 800°C usando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).
- Difração de Raios X (Rigaku, Multiflex, EUA) para verificação das fases cristalinas formadas. Utilizou-se radiação Cu-K α e a coleta dos dados foi realizada na faixa angular 2 θ de 10 a 90° com passo de varredura de 0,02° e tempo de contagem de 6 segundos. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Para os materiais preparados por mistura de óxidos, as concentrações das fases cristalinas também foram determinadas pelo método Rietveld com auxílio do programa computacional GSAS. Os parâmetros empregados no refinamento das estruturas são apresentados no APÊNDICE A.
- Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX-720, Shimadzu, EUA) para análise química elementar dos teores de níquel, alumínio e/ou lantânio presentes nas amostras.
- Medidas de área de superfície específica por adsorção gasosa de nitrogênio (Quantachrome, Nova 1200, EUA), utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) com degaseificação a 200°C por 15h e análise de três pontos.
- Medidas de distribuição granulométrica pela técnica de Espalhamento de Laser (Cilas 1064, EUA), com o material disperso em solução aquosa com agente dispersante pirofosfato de sódio por 60 segundos em ultrassom.
- Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV-FEG, JSM 6701S, JEOL, EUA) para análise da forma e tamanho dos

aglomerados de partículas, com o material depositado em porta amostra metálico após dispersão em álcool isopropílico por 60 segundos em ultrassom.

- Espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho (Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR, EUA) para identificação dos grupos funcionais presentes nas superfícies das amostras. A coleta dos dados foi realizada na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} em modo de transmissão, empregando-se pastilhas de KBr.

4.4. Testes Catalíticos em Reator de Reforma

Os ensaios de reforma sobre os catalisadores de níquel–alumina dopados com lantânia foram realizados no Laboratório de Catálise (LACAT) alocado no Instituto Nacional de Tecnologia/RJ (INT/RJ) em uma unidade de bancada composta por dois saturadores, um contendo água e outro etanol, dois banhos térmicos para manter a temperatura adequada dos saturadores, um reator de quartzo em forma de U, um forno, um cromatógrafo (Micro GC Agilent 3000 A, EUA), um controlador de vazão de gases (Brooks Instrument 0154, EUA) e um computador para aquisição de dados, como mostrado na FIG. 12.

FIGURA 12: Unidade experimental de bancada composta por forno e cromatógrafo (A), controlador de vazão de gases (B), banhos térmicos (C) e reator de quartzo em forma de U (D)^{112,113}.

Aproximadamente 20 mg de pó calcinado foram dispersos em material inerte (SiC) com razão mássica SiC/pó mantida em 3:1. A ativação dos pós foi realizada *in situ* antes da reação de reforma sob atmosfera de hidrogênio (30

mL.min⁻¹) no intervalo de temperaturas de 25 a 750°C usando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, fixando-se o tempo de uma hora nesta temperatura. A reforma a vapor do etanol foi realizada em leito fixo e à pressão atmosférica. Em seguida, esperou-se o resfriamento do forno até a temperatura de reação (500°C) sob atmosfera de nitrogênio (30 mL.min⁻¹). A esta temperatura, alternou-se o gás para a mistura reacional, a qual foi obtida por meio da passagem de fluxos independentes de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) pelos saturadores contendo água e etanol cujas temperaturas foram mantidas com auxílio de banhos térmicos a aproximadamente 55 e 18°C, respectivamente, para se atingir uma razão molar água para etanol de 3:1. Obteve-se uma composição final da mistura reacional correspondente a 5% de etanol / 15% de água / 80% de nitrogênio.

Para comparação do desempenho catalítico das amostras, foi necessário escolher condições de reforma (temperatura de 500°C e razão molar água para etanol de 3:1) nas quais a reação estivesse distante do equilíbrio termodinâmico (temperatura superior a 517,5°C e razão molar água para etanol maior que 4:1), uma vez que o progresso da reação global de reforma (EQ. 3.3.1) e, conseqüentemente, a produção de hidrogênio são favorecidos no equilíbrio^{100,114}.

Os produtos de reação foram analisados por um cromatógrafo (Micro GC Agilent 3000 A, EUA) constituído por três canais com detectores de condutividade térmica (TCD) e três colunas: peneira molecular (H₂, N₂, O₂, CH₄, CO), Poraplot Q (CO₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂O) e OV-1 (C₂H₄O, C₂H₅OH, C₃H₆O, C₄H₈O₂). A conversão do etanol (X_{etanol}) e a seletividade (S_x) para cada produto foram calculados pelas equações 4.4.1 e 4.4.2, respectivamente.

$$X_{\text{etanol}} = \frac{(n_{\text{etanol}})_{\text{alimentação}} - (n_{\text{etanol}})_{\text{saída}}}{(n_{\text{etanol}})_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (4.4.1)$$

$$S_x = \frac{(n_x)_{\text{produzido}}}{(n_x)_{\text{total}}} \times 100 \quad (4.4.2)$$

Nas equações 4.4.1 e 4.4.2, $(n_x)_{\text{produzido}}$ e $(n_x)_{\text{total}}$ representam o número de mols dos produtos gerados e o somatório do número de mols produzidos,

respectivamente. O índice subscrito (x) foi utilizado para designar cada produto de reação, excetuando-se os compostos N₂, etanol e H₂O.

Após testes de reforma, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (Rigaku, Miniflex, EUA) para verificação das fases cristalinas. Utilizou-se radiação Cu-K α e a coleta dos dados foi realizada na faixa angular 2 θ de 10 a 90° com passo de varredura de 0,02° e tempo de contagem de 6 segundos. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Também foi realizada análise termogravimétrica (TG) para determinação da quantidade de carbono depositado. O ensaio foi realizado ao ar em termobalança (Rigaku TAS-100, EUA) no intervalo de temperaturas de 25 a 1000°C usando taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudos de Síntese

Nesta subseção, os resultados relativos ao estudo do processo de síntese dos pós de óxidos mistos de níquel e alumínio são apresentados e discutidos simultaneamente. Na sequência, é relatado o estudo de dopagem com lantânio. Para facilitar a comparação dos resultados, a relação desses materiais e a caracterização da área de superfície específica seguem apresentadas no APÊNDICE B.

5.1.1. Rota de Coprecipitação

5.1.1.1. Efeito de Parâmetros de Processo

Na FIG. 13 são apresentados os valores de rendimento de precipitação de níquel para o processo de síntese de óxidos mistos de níquel–alumínio. Na titulação com amônia, o hidróxido misto precipita na forma de um gel azulado com rendimento máximo em torno de 98% próximo ao valor de pH 6,0, condição esta em que ocorre precipitação completa dos íons alumínio¹⁸. A perda de aproximadamente 2% de níquel pode ser explicada pela formação de complexos solúveis do tipo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, comportamento este mais acentuado em pH superior a 7,0 cujo rendimento de precipitação de níquel diminui para cerca de 92%. No caso de valores de pH abaixo de 6,0 o rendimento de precipitação é inferior a 90%, pois a concentração dos íons hidroxila que participam da reação de precipitação dos metais não excede o produto de solubilidade do hidróxido de níquel. Com base nestes resultados, o volume de solução aquosa de hidróxido de amônio usado nos experimentos de síntese por coprecipitação foi ajustado de tal maneira que o pH ao fim da reação fosse mantido em 6,0.

De acordo com a literatura^{6,116}, o íon níquel II, em solução aquosa, encontra-se coordenado a moléculas de água, formando o íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor verde. Na presença de amônia, ocorre a formação de íons complexos do tipo amino-níquel por meio de reações de substituição das moléculas de água por moléculas de NH_3 . A mudança de cor da suspensão de verde para azul tem sido atribuída à presença dos complexos amino-níquel, os quais são formados ou por meio da interação entre ânions Cl^- provenientes da dissolução dos sais de partida e os íons amino-níquel, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, ou entre ânions OH^- e os íons $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_{2(\text{aq})}$. Estes complexos decompõem-se, liberando $\text{NH}_{3(\text{g})}$, durante o reaquecimento, possibilitando a reprecipitação do níquel, o que leva à mudança de cor da suspensão de azul para verde. Em $\text{pH}=6,0$, a queda no rendimento em 2%, no entanto, pode ser justificada pela adição de um pequeno excesso de amônia, formando o complexo solúvel.

FIGURA 13: Rendimento da precipitação de níquel no processo de síntese de pós de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão mássica 15:85, em função do pH.

Na FIG. 13 também é apresentado o efeito do pH no experimento de coprecipitação. Um rendimento similar é observado na faixa de pH entre 7 e 9, embora nota-se uma drástica diminuição para 85% em pH em torno de 5. Este último comportamento pode ser explicado pelo fato do hidróxido de amônio evaporar rapidamente quando a solução salina (aquecida a 95°C) é adicionada.

Os pós coprecipitados são constituídos pela fase ortorrômbica do hidróxido de alumínio (γ -AlOOH) em concordância com a ficha ICDD 83-1506 (FIG. 14). A fase hidróxido de níquel não foi identificada para pós com conteúdo de 15% em massa de níquel.

FIGURA 14: Difratograma de raios X do pó seco de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão mássica 15:85 (codificação Al15Ni).

Conforme apresentado na FIG. 15, o hidróxido misto de níquel e alumínio passa por uma série de transformações antes de alcançar a forma estável. O comportamento de decomposição térmica do pó seco, de acordo com a FIG. 15(A), evidencia dois estágios principais de perda de massa.

O primeiro evento, na faixa de temperaturas de 50 a 150°C, pode ser atribuído à volatilização de água fisicamente adsorvida com perda de massa em torno de 14%. O segundo, na faixa de temperaturas até 500°C, está relacionado à volatilização de água estrutural e decomposição da estrutura do hidróxido e possivelmente ao início da combustão do carbono residual proveniente dos solventes orgânicos (etanol e butanol) usados nas etapas de lavagem e destilação azeotrópica, com perda de massa em torno de 16%. O hidróxido é convertido a óxido em temperaturas de calcinação superiores a 500°C, uma vez que perdas de massa significativas não são observadas na curva termogravimétrica após esta temperatura. Na FIG. 15(A) são apresentadas, para

fins de comparação, as curvas de decomposição térmica dos hidróxidos de níquel e de alumínio, precipitados individualmente.

FIGURA 15: Curvas de TG (A) e DTA (B) dos pós secos de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ com razão mássica 15:85 (Al_{15}Ni), de Ni(OH)_2 e AlOOH .

Os resultados de análise térmica diferencial dos pós secos são apresentados na FIG. 15(B). O pico endotérmico de decomposição do hidróxido de níquel, próximo a 310°C, representa a conversão do hidróxido para óxido de níquel¹¹⁵. A calcinação do hidróxido de alumínio engloba três eventos principais até 500°C: o primeiro pico, centrado em torno de 91°C, corresponde às reações de dessorção das moléculas de água adsorvidas à superfície do hidróxido de alumínio de fase gama, γ -AlOOH. O segundo pico, observado em uma temperatura ao redor de 270°C é uma indicação da eliminação de água estrutural e o terceiro, por volta de 410°C, indica a formação da alumina gama¹¹⁶. A decomposição térmica do hidróxido misto de níquel–alumínio, por sua vez, engloba dois eventos: o primeiro, também centrado em torno de 91°C, corresponde à dessorção de água adsorvida, enquanto o segundo, observado ao redor de 370°C, é uma indicação da formação dos óxidos de alumínio e/ou níquel.

Os efeitos da adição de 15% em massa de níquel são principalmente evidenciados, na FIG. 15(B), pela supressão dos picos característicos dos eventos endotérmicos em 270°C, no caso da bohemita, e em 300°C, no caso do hidróxido de níquel. Também foi verificado o deslocamento do pico em 410°C correspondente à formação de óxido, no caso da bohemita, e notou-se a manutenção do decaimento na curva de DTA a partir de 500°C relativo à curva de DTA do hidróxido de níquel. Tais alterações, analisadas em conjunto com o resultado de difração da FIG. 14, sugerem que houve incorporação de níquel à rede do hidróxido de alumínio visto que a fase Ni(OH)_2 não foi identificada.

De forma geral, as curvas de TG e DTA puderam ser divididas em duas regiões, sendo a primeira (25–150°C) associada à remoção de água fisicamente adsorvida e a segunda (150–500°C) à transformação de fase para óxidos. Os resultados de TG dos pós secos foram resumidos na TAB. 2, assim como foram apresentados os valores nominais de perda de massa relativos à segunda região de decomposição. Estes valores foram calculados ao se assumir a liberação de um mol de água estrutural para cada mol de hidróxido de níquel ou de alumínio convertido a óxido de níquel ou de alumínio, respectivamente. Para fins de cálculo, considerou-se a fase ortorrômbica (γ -AlOOH) no caso do hidróxido de alumínio conforme o resultado da FIG. 14 e a EQ. 3.1.1.3.

TABELA 2: Resultados de perda de massa dos pós secos determinados por TG e valores nominais calculados de água estrutural

Amostra	Variação de massa (%)		
	Região I (25–150°C)	Região II (150–500°C)	Água estrutural*
Ni(OH)₂	3,5	18,5	19,4
AlOOH	13,5	16,1	15
Al15Ni	13,5	16,1	15

* O valor de água estrutural foi calculado com base nas seguintes equações de decomposição dos hidróxidos de níquel e de alumínio:

Com base nos resultados de análise térmica, a temperatura de calcinação do hidróxido misto foi fixada em 750°C, embora a perda de massa ainda ocorra na faixa de temperatura entre 500 e 800°C. Nesta temperatura, foram avaliados os efeitos do pH e do teor de níquel (15–75% em massa) na formação de fases dos óxidos.

Os resultados de difração dos produtos calcinados, em função do pH de coprecipitação, são apresentados na FIG. 16 e indicam que houve formação da estrutura cristalina cúbica da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) assim como a formação da fase metaestável $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente, e em concordância com a literatura¹¹⁷. A fase NiO não foi identificada para pós com conteúdo de 15% em massa de níquel, assim como observado por Kim *et al.*¹¹⁸ e Seo *et al.*²¹. Observou-se que o pH no qual a coprecipitação é conduzida não influencia a formação de fases cristalinas. Contudo, o estreitamento das linhas de difração indica um maior grau de cristalinidade e sugere o aumento do tamanho das partículas quando os pós cerâmicos são obtidos a partir de ambientes reacionais com caráter mais neutro (pH $\approx$ 6,0–7,0) comparativamente aos pós obtidos a partir de meios ácido (pH $\approx$ 5,0) e/ou básico (pH $\approx$ 8,0–9,0). Estes resultados são indicativos de que as amostras obtidas em pH $\approx$ 6,0–7,0 podem apresentar menor valor de área superficial em comparação às amostras preparadas em pH $\approx$ 8,0–9,0, por exemplo.

FIGURA 16: Difrátogramas de raios X dos pós à base de óxido de níquel e alumina calcinados à 750°C: efeito do pH de coprecipitação para as amostras com proporção mássica Ni/Al₂O₃ 15:85.

Hellgardt *et al.*¹¹⁹ mostraram que o pH modificou consideravelmente os valores de área superficial de pós de alumina obtidos por precipitação em meio amoniacal. Os autores observaram para amostras precipitadas em valor de pH de 6 e 9 áreas superficiais correspondentes a aproximadamente 200 e 400 m².g⁻¹, após secagem a 120°C por 12 horas, respectivamente. Segundo Hellgardt *et al.*¹¹⁹, o comportamento observado deve-se ao grau de aglomeração das partículas primárias, o qual depende do pH. Em condições de síntese próximas ao ponto isoelétrico, as superfícies das partículas não apresentam cargas superficiais e, por conseguinte, a ausência de forças de repulsão eletrostática dificulta a estabilização das partículas em suspensão e leva à aglomeração.

Com o objetivo de se verificar o efeito do teor de níquel na formação de fases do sistema NiO–Al₂O₃, os resultados de difração de raios X são apresentados na FIG. 17, onde também foram incluídos os difratogramas da alumina e do óxido de níquel para fins de comparação. Os resultados mostraram que, de acordo com o teor de níquel, várias fases cristalinas podem ser formadas: com 13,8% em massa de Ni, a amostra é uma mistura de γ-Al₂O₃ e NiAl₁₀O₁₆; com 24,5% de Ni, as fases γ-Al₂O₃, NiAl₁₀O₁₆ e NiO são observadas, e para teores de Ni acima de 40% os sistemas são constituídos pelas fases NiAl₂O₄ e

NiO. A fase NiO cristaliza somente nos casos em que há excesso de níquel. Nestes casos, o produto de coprecipitação é um hidróxido misto de níquel–alumínio, além de hidróxido de níquel. Estes se decompõem para aluminato de níquel (NiAl_2O_4) e óxido de níquel (NiO), respectivamente, durante a calcinação.

FIGURA 17: Difrátogramas de raios X dos pós à base de óxido de níquel e alumina calcinados à 750°C: efeito do teor de Ni (valores nominais entre parêntesis e determinados por EDX).

Na TAB. 3 é apresentada a composição de níquel para as amostras sintetizadas com teor desse elemento na faixa de 15 a 75% em massa. Os resultados mostram que o processo, como estabelecido, isto é, mantendo-se o pH ao fim das reações em torno de 6, é adequado para a síntese de sistemas com conteúdo de níquel correspondente a 15%. Para concentrações de níquel superiores, o rendimento de precipitação diminui para valores inferiores a 90% devido à alteração de outros parâmetros deste sistema binário que exercem influência na precipitação deste cátion (concentração de níquel e de amônia).

Para a composição 15% de níquel em matriz de alumina, avaliou-se o efeito da temperatura de calcinação na formação de fases dos óxidos, conforme apresentado na FIG. 18. A realização do tratamento térmico na faixa de temperaturas de 600 a 900°C favoreceu somente a cristalização dos óxidos mistos. Observou-se que, nas condições de síntese estabelecidas, não há

transição de fases polimórficas da alumina, a qual foi inibida, provavelmente, pela presença de cátions níquel^{25,26}.

TABELA 3: Composição química e rendimento de precipitação de níquel (η) com base em análise por EDX das amostras à base de óxido de alumínio e de níquel obtidas por coprecipitação e calcinação a 750°C.

Codificação	Concentração de Ni* (%massa)		η (%)
	Nominal	Medido	
Al15Ni-750	15	13,8	92
Al35Ni-750	35	24,5	70
Al55Ni-750	55	46,2	84
Al75Ni-750	75	66	88

* em relação à matriz de alumina.

FIGURA 18: Difrátogramas de raios X dos pós com proporção mássica Ni/Al₂O₃ correspondente a 15:85, em função da temperatura de calcinação.

Segundo dados da literatura^{25,26}, em temperatura superior a 500°C, a alumina tem estrutura cristalina cúbica (fase γ), que se transforma para a forma tetragonal (fase δ) acima de 700°C e para estrutura monoclinica (fase θ) a partir de 900°C. O tratamento térmico dos materiais sintetizados neste caso possibilita a

difusão de íons Ni^{2+} que são aprisionados no interior da γ -alumina e podem ocupar posições onde há deficiência catiônica na rede, contribuindo para a estabilização da estrutura e dificultando a transformação de fase.

Os óxidos mistos de níquel–alumínio formados após a decomposição térmica dos hidróxidos apresentaram elevada área superficial, tal como mostrado na TAB. 4 e em concordância com a literatura^{71,120}. O aumento da temperatura de calcinação provoca a diminuição da área superficial, a qual está associada ao crescimento das partículas.

TABELA 4: Valores de área de superfície específica e diâmetro de aglomerados (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos óxidos mistos de níquel–alumínio sintetizados pelo método de coprecipitação em meio amoniacal, em função da temperatura de calcinação.

Código da amostra	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	d_{50} (μm)
Al15Ni-600	$257,1 \pm 2,0$	3,78
Al15Ni-750	$232,7 \pm 3,2$	4,28
Al15Ni-900	$173,2 \pm 0,9$	2,59

A distribuição granulométrica (FIG. 19) indicou que os pós à base de óxidos mistos são constituídos por aglomerados de tamanho micrométrico. Tal tendência à aglomeração ocorre devido à elevada área superficial dos pós (TAB. 4), característica atribuída à presença de partículas de dimensão nanométrica. Nestas condições, a interação entre as partículas pode ser promovida, o que facilita a transferência de massa entre superfícies adjacentes, favorece a coalescência e leva à aglomeração. Um resultado representativo da análise microscópica, apresentado na FIG. 20, revelou que a amostra obtida após calcinação a 750°C no processo de síntese dos óxidos é constituída por aglomerados de partículas nanométricas com formato arredondado, tal como reportado na literatura para materiais do sistema óxido de níquel–alumina preparados por coprecipitação ao se usar precipitantes contendo íons hidroxila^{121,122}.

FIGURA 19: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al₂O₃ correspondente a 15:85.

FIGURA 20: Micrografia (MEV-FEG) do pó preparado na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, por coprecipitação, calcinação a 750°C e moagem em meio de etanol por 15 horas.

5.1.1.2. Efeito da Adição de CTAB

O comportamento de decomposição térmica do pó seco na síntese com CTAB, de acordo com a FIG. 21(A), evidenciou dois estágios principais de perda de massa. O primeiro, na faixa de temperaturas de 50 a 150°C, atribuído à volatilização de água fisicamente adsorvida com perda de massa de 17,4%. O segundo evento, em temperaturas até 500°C, está relacionado a diversos fenômenos tais como a combustão do CTAB^{81,84}, a volatilização de água estrutural e decomposição da estrutura do hidróxido e à combustão do carbono residual dos solventes orgânicos (etanol e butanol) usados nas etapas de lavagem e destilação azeotrópica. A perda de massa (15,8%) neste estágio foi similar àquela referente ao material proveniente da síntese sem CTAB. Os resultados de análise térmica diferencial, apresentados na FIG. 21(B), indicam a presença de processos térmicos similares em cada caso. Estes resultados são indicativos de que o pó seco contém pouco surfactante⁸¹.

Os resultados de TG dos pós secos foram resumidos na TAB. 5, assim como foram apresentados os valores nominais de perda de massa relativos à segunda região de decomposição. Estes valores foram calculados ao se assumir a liberação de um mol de água estrutural para cada mol de hidróxido de níquel ou de alumínio convertido a óxido de níquel ou de alumínio, respectivamente. A fase ortorrômbica (γ -AlOOH) também foi considerada no caso do hidróxido de alumínio conforme o resultado da FIG. 14 e a EQ. 3.1.1.3.

Os espectros no infravermelho, apresentados na FIG. 22, mostraram ausência de bandas de vibração correspondentes aos grupos funcionais da molécula de CTAB nos pós após etapas de secagem (Al15Ni-CTAB-1) e de calcinação (Al15Ni-CTAB-1-750), demonstrando que a maior parte do surfactante foi eliminada durante a etapa de lavagem do gel sintetizado. Esse comportamento foi anteriormente relatado por Yue *et al.*⁸¹. De acordo com os espectros no infravermelho, apresentados na FIG. 22, verificaram-se apenas bandas associadas aos modos de vibração típicos de grupos funcionais presentes nas superfícies das partículas do hidróxido seco (Al15Ni-CTAB-1) e do óxido correspondente (Al15Ni-CTAB-1-750): presença de vibrações de estiramento ($3800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$) e de deformação angular ($1750\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) características dos grupos OH, e modos vibracionais Al–O (abaixo de 1000 cm^{-1})⁸¹. Ademais,

pequenas interferências observadas no espectro do hidróxido e do óxido devem-se possivelmente à contribuição de vibrações do KBr utilizado na confecção das pastilhas.

FIGURA 21: Curvas de TG (A) e DTA (B) dos pós secos de Ni/ Al_2O_3 com razão mássica 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni) e com adição de surfactante na razão molar metais/CTAB= 1,0 (Al15Ni-CTAB-1).

TABELA 5: Resultados de perda de massa dos pós secos obtidos na síntese com agente surfactante na razão molar metais/CTAB correspondente a 1,0 determinados por TG e valores nominais calculados de água estrutural.

Amostra	Variação de massa (%)		Água estrutural*
	Região I (25–150°C)	Região II (150–500°C)	
Al15Ni	13,5	16,1	15
Al15Ni-CTAB-1	17,4	15,8	15

* O valor nominal de água estrutural, em porcentagem, calculado ao se assumir as seguintes equações de decomposição dos hidróxidos de níquel e de alumínio:

FIGURA 22: Espectros no infravermelho obtidos pelo método de pastilhas de KBr para as amostras CTAB, Al15Ni-CTAB-1 e Al15Ni-CTAB-1-750.

As mudanças na estrutura de fases foram acompanhadas por difração de raios X após calcinação do pó na faixa de 600 a 900°C, temperaturas estas que garantem a remoção completa de resíduos de surfactante⁸⁴. É mostrado na FIG. 23 que a adição de CTAB na síntese dos óxidos mistos não altera a formação de fases cristalinas do sistema. Entretanto, o alargamento dos picos de difração indica um menor grau de cristalinidade da amostra proveniente do processo de síntese com CTAB e calcinação a 750°C (em comparação com a FIG. 18), sugerindo que a adição do surfactante retarda a cristalização das fases. Comportamentos similares tanto na formação de fases cristalinas (FIG. 24) quanto nos valores de área superficial (TAB. 6) também foram observados no caso dos óxidos obtidos a partir das reações de coprecipitação com variação na quantidade de agente surfactante adicionada às soluções salinas de partida.

Embora o alargamento dos picos de difração possa ser associado a maiores valores de área superficial, os resultados das medidas de área de superfície específica mostram uma tendência contrária (TAB. 6). A diminuição da área superficial pode ser explicada pela destruição da estrutura porosa formada devido à ausência de controle da taxa de aquecimento do forno empregado para calcinação, que pode ter resultado no colapso de poros pequenos em poros de maior tamanho^{22,83,123}. Os resultados da TAB. 7 indicam que um patamar em temperatura intermediária de calcinação pôde contribuir para produção de pós com elevada área superficial.

A distribuição granulométrica (FIG. 25) revelou que os pós preparados com CTAB, por outro lado, apresentaram valores de diâmetro (d_{50}) na faixa de 2,5 a 3,5 μm , o que pode ser indicativo de um menor estado de aglomeração comparativamente às amostras preparadas sem o surfactante cujo valor de d_{50} permaneceu na faixa de 2,6 a 4,3 μm . Assim, na condição de síntese estudada, em que foi utilizado um excesso de surfactante em relação à concentração micelar crítica (CMC), o CTAB pode ter atuado como um dispersante. Cabe ressaltar que o valor de CMC do CTAB, em água pura, corresponde a $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo que a proporção molar metais/CTAB de 1:3, por exemplo, equivale à concentração de $33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, isto é, em torno de 36 vezes o valor de CMC.

FIGURA 23: Difratomogramas de raios X dos pós cerâmicos com composição $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 15:85 obtidos por coprecipitação com surfactante (metais/CTAB= 1:1), em função da temperatura de calcinação.

FIGURA 24: Difratomogramas de raios X dos pós cerâmicos com composição $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 15:85 obtidos por coprecipitação com surfactante, em função da razão molar metais/CTAB.

TABELA 6: Valores de área de superfície específica e diâmetro de aglomerados (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sintetizados por coprecipitação na presença do surfactante CTAB, em função da temperatura de calcinação.

Código da amostra	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	d_{50} (μm)
Al15Ni-CTAB-1-600	193,5 $\pm$ 2,2	2,74
Al15Ni-CTAB-1-750	181,3 $\pm$ 0,6	2,82
Al15Ni-CTAB-1-900	171,3 $\pm$ 1,9	2,52
Al15Ni-CTAB-2-750	211,3 $\pm$ 0,2	3,34
Al15Ni-CTAB-3-750	130,3 $\pm$ 0,5	2,79

TABELA 7: Influência da taxa de aquecimento sobre os valores de área de superfície específica dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sintetizados por coprecipitação na presença do surfactante CTAB, em função da concentração molar metais/CTAB.

Codificação	Razão molar metais/CTAB	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	
		Rampa rápida^a	Rampa lenta^b
Al15Ni-750	–	232,7 $\pm$ 3,2	206,1 $\pm$ 1,7
Al15Ni-CTAB1-750	1:1	181,3 $\pm$ 0,6	239,2 $\pm$ 1,9
Al15Ni-CTAB2-750	1:2	211,3 $\pm$ 0,2	250 $\pm$ 0,3
Al15Ni-CTAB3-750	1:3	130,3 $\pm$ 0,5	254,1 $\pm$ 0,7

^a A calcinação dos pós secos foi realizada, ao ar, a 750°C com patamar de 60 minutos em forno tipo mufla cuja taxa de aquecimento corresponde a aproximadamente 10°C.min⁻¹.

^b A calcinação dos pós secos foi realizada, ao ar, em forno tubular empregando-se uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹ até 250°C com patamar de 30 minutos seguido de aquecimento a 2°C.min⁻¹ até 750°C com patamar de 60 minutos.

FIGURA 25: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al₂O₃ correspondente a 15:85 sintetizados por coprecipitação com surfactante CTAB.

Em condições ácidas de precipitação, a ausência de uma associação cooperativa entre os monômeros inorgânicos e as moléculas de surfactante produz uma segregação de fases^{77,81}, como sugere o esquema mostrado na FIG. 26.

FIGURA 26: Mecanismo de interação das moléculas de CTAB com cátions alumínio e/ou níquel em função do pH do meio⁸¹.

Nas condições adotadas neste trabalho, o CTAB promoveu uma melhor dispersão dos pós obtidos. Uma vez que as cabeças podem não ter interagido com as superfícies das partículas, estas se orientaram para o solvente de modo a maximizar o contato das longas caudas com o hidróxido. Por sua vez, a interação entre caudas e partículas pode ter contribuído para redução da tensão superficial entre as partículas, ocasionando em pós com menor estado de aglomeração ao término do processo de síntese^{22,81}.

Nesta segunda hipótese sobre a redução da área superficial dos pós com adição de CTAB, assume-se que as moléculas de surfactante não tenham direcionado as partículas em suspensão para formar um material hierarquicamente estruturado nas condições experimentais adotadas, devido à fraca interação com as partículas do hidróxido. Considerando-se o valor de pH em torno de 6,0–6,5 medido ao fim das reações de coprecipitação, as partículas do hidróxido provavelmente apresentaram cargas superficiais positivas, como sugerido por Yue *et al.*⁸¹, e as cabeças positivamente carregadas das moléculas de CTAB apresentaram dificuldade para interagir com o hidróxido.

5.1.1.3. Efeito do Tratamento Solvotérmico

É mostrado na FIG. 27 que a inclusão do tratamento solvotérmico, após a síntese, manteve a predominância da fase γ -AlOOH nos pós coprecipitados, embora também tenha favorecido o início da formação da estrutura cristalina cúbica da alumina (γ -Al₂O₃), assim como a formação da fase metaestável NiAl₁₀O₁₆, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente. Contudo, o tratamento dos géis sintetizados não possibilitou a formação do hidróxido de níquel como uma segunda fase, o que sugere a incorporação dos cátions níquel à rede do hidróxido de alumínio no estágio da reação de coprecipitação. Os resultados indicam que o tratamento sob pressão contribuiu para aumentar o grau de cristalinidade das estruturas, evidenciado pelo estreitamento das linhas de difração.

FIGURA 27: Difractogramas de raios X dos pós secos, sintetizados por coprecipitação, na proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni) e tratamento solvotérmico (Al15Ni-TSB) em butanol.

Avaliou-se o comportamento de decomposição térmica da amostra submetida a tratamento solvotérmico como função da temperatura, e verificou-se por meio dos resultados apresentados na FIG. 28(A) que este tratamento resulta em menor perda de massa na análise termogravimétrica. O primeiro evento, na faixa de temperaturas de 50 a 150°C, resultou em uma perda de massa em torno de 8% após tratamento solvotérmico, enquanto o segundo, na faixa de temperaturas até 500°C, resultou em uma perda de massa em torno de 14,5%.

Verificou-se, pela análise térmica diferencial, FIG. 28(B), o deslocamento do segundo evento endotérmico para temperaturas mais elevadas. Esta mudança pode ser explicada pelo fato de que o tratamento solvotérmico possa ter favorecido o crescimento das partículas, o qual dificultou a mobilidade e o rearranjo das partículas durante a transformação de fases. Portanto, um maior consumo de energia térmica foi necessário para a ocorrência da transformação.

FIGURA 28: Curvas de TG (A) e DTA (B) dos pós secos, sintetizados por coprecipitação na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni), tratamento solvotérmico em butanol (Al15Ni-TSB) e com adição de surfactante (Al15Ni-CTAB-1).

De forma análoga, as curvas de TG e DTA foram divididas em duas regiões, sendo uma (25–150°C) também associada à remoção de água fisicamente adsorvida e outra (150–500°C) à transformação de fase para óxidos. Os resultados de TG dos pós secos foram resumidos na TAB. 8, assim como foram apresentados os valores nominais de perda de massa relativos à segunda região de decomposição, conforme já mencionado nas TAB. 2 e 5.

TABELA 8: Resultados de perda de massa dos pós secos determinados por TG e valores nominais calculados de água estrutural.

Amostra	Variação de massa (%)		
	Região I (25–150°C)	Região II (150–500°C)	Água estrutural*
Al15Ni	13,5	16,1	
Al15Ni-CTAB-1	17,4	15,8	15
Al15Ni-TSB	8,3	14,5	

* O valor de água estrutural foi calculado com base nas seguintes equações de decomposição dos hidróxidos de níquel e de alumínio:

Na FIG. 29 é mostrado que o tratamento solvotérmico em butanol não promoveu mudanças na composição de fases cristalinas dos produtos após a calcinação na faixa de temperaturas de 600 a 900°C, comparativamente às demais condições de síntese.

O tratamento solvotérmico levou à redução da área superficial dos óxidos (TAB. 9). No entanto, os valores obtidos ainda são considerados elevados, o que pode ser atribuído ao efeito combinado das condições solvotérmicas, que levaram à formação de defeitos estruturais, e à presença de *n*-butanol como meio de reação, responsável por promover uma redução na tensão superficial entre as partículas e diminuir a agregação²⁴.

FIGURA 29: Difrátogramas de raios X dos pós cerâmicos com composição $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 15:85 obtidos por coprecipitação associada ao tratamento solvotérmico, em função da temperatura de calcinação.

TABELA 9: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al15Ni) sintetizados por coprecipitação e submetidos a tratamento solvotérmico em função da temperatura de calcinação.

Código da amostra	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	d_{50} (μm)
Al15Ni-TSB-600	$223,1 \pm 0,6$	6,28
Al15Ni-TSB-750	$193,9 \pm 0,3$	7,27
Al15Ni-TSB-900	$151,1 \pm 0,9$	2,57

Na micrografia MEV-FEG da FIG. 30 é mostrado que o tratamento solvotérmico em meio de *n*-butanol promoveu o crescimento das partículas que constituem os aglomerados, embora parte delas ainda apresente dimensão nanométrica. Observou-se também a presença de partículas de maior dimensão, provavelmente relativas ao aluminato de níquel.

FIGURA 30: Micrografia (MEV-FEG) do pó preparado na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, por coprecipitação seguida de tratamento solvotérmico, calcinação a 750°C e moagem.

A distribuição granulométrica (FIG. 31) indicou que os pós solvotermicamente tratados são constituídos por aglomerados relativamente maiores, comparados aos materiais obtidos por coprecipitação na ausência de tratamento solvotérmico (FIG. 19).

FIGURA 31: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica Ni/Al₂O₃ correspondente a 15:85 sintetizados por coprecipitação em associação ao uso de tratamento solvotérmico.

5.1.1.4. Efeito da Dopagem com Óxido de Lantânio

A coprecipitação dos íons Ni^{2+} , La^{3+} e Al^{3+} , em meio amoniacal, seguida de calcinação a 750°C por uma hora para obtenção do óxido misto foi efetuada visando a realização de testes catalíticos de reforma do etanol. Os resultados de área superficial, apresentados na TAB. 10, mostraram um decréscimo em torno de 13,5% após adição de lantânio. O tratamento solvotérmico também contribuiu para a diminuição no valor da área superficial do óxido dopado (TAB. 10), possivelmente como efeito do crescimento das partículas conforme discutido anteriormente.

TABELA 10: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio (Al_{15}Ni) sem e com adição de 12% em massa de óxido de lantânio, sintetizados por coprecipitação em associação ao uso de tratamento solvotérmico e calcinação a 750°C .

Código da amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$d_{50} (\mu\text{m})$
Al15Ni-750	$232,7 \pm 3,2$	4,28
Al15Ni12La-750	$201,2 \pm 0,9$	4,79
Al15Ni12La-TSB-750	$187,7 \pm 1,1$	—

É mostrado na FIG. 32 que a coprecipitação dos cátions níquel, lantânio e alumínio conduziu à formação de uma estrutura com menor grau de cristalinidade após calcinação. Os padrões de difração dos produtos calcinados indicaram a presença das fases de alumina gama e $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente. A formação de fases relativas aos sistemas $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ e/ou $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ não foi evidenciada nos difratogramas de raios X.

A distribuição granulométrica (FIG. 33) indicou que os pós dopados também são constituídos por aglomerados de tamanho micrométrico.

FIGURA 32: Difrátogramas de raios X das amostras Al15Ni-750 (a), Al15Ni12La-750 (b) e Al15Ni12La-TSB-750 (c) preparadas pelo método de coprecipitação de hidróxidos mistos seguido de calcinação ao ar a 750°C por uma hora e moagem.

FIGURA 33: Curvas de distribuição granulométrica dos pós com proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ correspondentes a 15:85 e 15:73:12, respectivamente, sintetizados por coprecipitação.

5.1.2. Rota de Mistura de Óxidos

5.1.2.1. Efeito da Estrutura do Suporte

As amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α , obtidas após a moagem dos pós de óxido de níquel e alumina gama ou alfa, apresentaram menores valores de área superficial, comparativamente à obtida por coprecipitação, de acordo com a TAB. 11.

TABELA 11: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO).

Código da amostra	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d ₅₀ (μm)
Al15Ni-750	232,7 ± 3,2	4,28
Al15Ni-MO γ	136,2 ± 0,5	4,59
Al15Ni-MO α	64,8 ± 0,9	1,87

No caso da amostra Al15Ni-MO γ , a diminuição em área específica em relação à alumina de fase gama (APÊNDICE B) pode ser explicada pela cobertura da camada superficial da alumina, a qual foi ocasionada pela boa dispersão dos aglomerados do pó de óxido de níquel durante a mistura. No caso da amostra Al15Ni-MO α , por outro lado, o aumento no valor de área superficial em relação à alfa alumina (APÊNDICE B) está relacionado à contribuição da fase óxido de níquel. Na comparação entre as amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α , verificou-se uma drástica redução em área de superfície específica para o compósito preparado com alumina em sua forma não ácida (α -Al₂O₃). Este comportamento é ocasionado pela obtenção da fase alfa por meio de calcinação do pó em temperaturas da ordem de 1200°C. Como a transformação para a fase alfa ocorre por nucleação e crescimento de partículas em temperaturas demasiadamente elevadas, a formação de agregados resulta na dificuldade de controle das características físicas dos pós.

Os resultados de difração de raios X das amostras contendo 15% em massa de níquel, apresentados na FIG. 34, indicaram a formação de fases

distintas de alumina gama ou alfa e de óxido de níquel, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425, 82-1399 e 65-6920, respectivamente.

FIGURA 34: Difratoogramas de raios X das amostras $\text{Al}_{15}\text{Ni-MO}\gamma$ (a) e $\text{Al}_{15}\text{Ni-MO}\alpha$ (b).

Os resultados de distribuição granulométrica, apresentados na FIG. 35, indicaram que os compósitos preparados pelo método de mistura de óxidos também são constituídos por aglomerados de tamanho micrométrico.

De forma geral, a análise por microscopia evidenciou que a mistura de óxidos possibilitou a formação de um compósito cujas partículas são heterogêneas quanto ao formato e tamanho, indicativo da dificuldade de controle das propriedades físicas com o uso deste método de síntese. Observou-se, no caso da micrografia MEV-FEG da FIG. 36 relativa à amostra $\text{Al}_{15}\text{Ni-MO}\gamma$, a presença de partículas de maior dimensão, provavelmente relativas ao óxido de níquel, e de menor tamanho, relativas à alumina de fase gama.

FIGURA 35: Curvas de distribuição granulométrica dos pós obtidos por mistura de óxidos.

FIGURA 36: Micrografia (MEV-FEG) da amostra Al15Ni-MO γ obtida na proporção mássica Ni/Al₂O₃ 15:85 por meio do método de mistura de óxidos.

5.1.2.2. Efeito da Dopagem com Óxido de Lantânio

O efeito de promoção do óxido de lantânio nas propriedades físicas dos compósitos também foi verificado. A adição de La_2O_3 contribuiu para um aumento da área superficial da amostra $\text{Al15Ni-MO}\gamma$ (TAB. 12), o que pode estar relacionado com a incorporação dos íons La^{3+} à estrutura do suporte de alumina⁵⁹.

TABELA 12: Valores de área de superfície específica e diâmetro médio (determinado pela técnica de espalhamento de laser) dos aglomerados dos óxidos mistos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO).

Código da amostra	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	d_{50} (μm)
$\text{Al15Ni12La-MO}\gamma$	$184,6 \pm 0,4$	9,33
$\text{Al15Ni12La-MO}\alpha$	$35,4 \pm 0,4$	—

O padrão de difração de raios X, apresentado na FIG. 37, indicou a presença das fases de óxido de níquel e alumina gama, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 65-6920 e 10-0425, respectivamente. Fases La_2O_3 ou relativas ao sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ não foram evidenciadas no difratograma da amostra dopada. Entretanto, observou-se um menor grau de cristalinidade da estrutura do suporte após dopagem, possivelmente como efeito da modificação do arranjo dos átomos na rede da alumina devido à presença de íons lantânio.

Por outro lado, no caso da amostra $\text{Al15Ni12La-MO}\alpha$, onde foi observada a formação de aluminato de lantânio (FIG. 38), notou-se a diminuição da área superficial (TAB. 12). O resultado de difração de raios X da amostra $\text{Al15Ni12La-MO}\alpha$ (FIG. 38) indicou a presença das fases NiO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e LaAlO_3 com estrutura do tipo perovskita, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 65-6920, 10-0425 e 85-1071, respectivamente. A presença de alumina de fase gama, mesmo após calcinação do suporte em temperatura demasiadamente elevada (1200°C), evidenciou que a transformação da fase γ para aluminas de fase θ e α foi inibida pela adição de La_2O_3 ^{59,124}.

FIGURA 37: Difratomogramas de raios X das amostras Al15Ni-MOγ (a) e Al15Ni12La-MOγ (b) preparadas por mistura mecânica de pós de NiO com γ-Al₂O₃ e 12%La₂O₃-γAl₂O₃.

FIGURA 38: Difratomogramas de raios X das amostras Al15Ni-MOα (a) e Al15Ni12La-MOα (b) preparadas por mistura mecânica de pós de NiO com α-Al₂O₃ e 12%La₂O₃-αAl₂O₃.

Os resultados de distribuição granulométrica, apresentados na FIG. 39, indicaram a presença de aglomerados de tamanho micrométrico.

FIGURA 39: Curvas de granulométrica das amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni12La-MO γ .

5.2. Estudo de Redução do Óxido de Níquel em Atmosfera de Hidrogênio

Nesta subseção, os resultados de redução do óxido de níquel serão apresentados e discutidos simultaneamente. Na sequência, o efeito da adição de lantânia será avaliado no comportamento de redução. Os resultados das análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) relativos ao comportamento de redução das amostras não dopadas são apresentados na FIG. 40. Neste estágio, avaliou-se a redução em atmosfera de 4% H₂/Ar (v/v) do óxido de níquel contido nas amostras Al15Ni-750, Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α .

No caso da amostra Al15Ni-750, obtida por coprecipitação, observou-se uma perda de massa de 14,6% até 800°C. O rendimento deste processo de redução, calculado como a razão entre o valor de perda de massa obtido a partir da curva de TG e o valor nominal de 21,4% equivalente à massa de oxigênio liberada na redução do óxido de níquel, corresponde a 68,2%. O resultado de DTA, mostrado na FIG. 40(B), sugere que o evento endotérmico mais significativo pode ser atribuído à volatilização de água fisicamente adsorvida (próximo a 137°C).

FIGURA 40: Curvas TG (A) e DTA (B) das amostras Al15Ni-750, Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α obtidas na proporção mássica Ni/Al₂O₃ 15:85 e submetidas a um programa controlado de aquecimento com taxa de 10°C.min⁻¹ até 800°C sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).

O resultado de difração de raios X, apresentado na FIG. 41(b), indicou que não houve formação de níquel metálico após redução até 800°C, confirmando a necessidade de maior tempo de reação e/ou de temperaturas mais elevadas para que o níquel contido na fase $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ seja convertido a Ni^0 . Como observado na FIG. 41(c), houve formação de níquel metálico após redução com patamar à 700°C por 4 horas. Contudo, a presença da fase $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ reflete uma difícil acessibilidade aos íons Ni^{2+} .

FIGURA 41: Difrátogramas de raios X da amostra Al15Ni-750 antes (a) e após redução até 800°C sem tempo de patamar (b) e até 700°C com tempo de patamar fixado em 240 minutos (c), sob atmosfera dinâmica de 4% H_2/Ar (v/v).

No caso da amostra Al15Ni-MOy, obtida por mistura de pós de NiO e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observou-se uma perda de massa de 14,7% até 800°C. Este valor representa um rendimento de redução correspondente a 68,7%. Por outro lado, o resultado de DTA sugeriu a presença de dois eventos de maior significância, os quais foram atribuídos à volatilização de água fisicamente adsorvida (~70°C) e à redução do óxido de níquel suportado (~535°C). O resultado de difração de raios X, apresentado na FIG. 42(b), indicou que houve formação de níquel metálico após redução até 800°C, conforme comparação dos dados de difração com a ficha ICDD 89-7128.

Em contraste, observou-se uma pequena perda de massa (4,7% até 800°C) durante a redução da amostra Al15Ni-MO α , a qual foi obtida por mistura de pós de NiO e α -Al₂O₃. O valor representa um rendimento de 22%. Verificou-se com o resultado de DTA a presença de três eventos endotérmicos de maior significância: o primeiro, em torno de 100°C, correspondendo às reações de dessorção de água fisicamente adsorvida, o segundo, observado em uma temperatura ao redor de 200°C, possivelmente correspondendo à redução de aglomerados de óxido de níquel não suportado^{4,6,42-44} e, o terceiro, em torno de 430°C, relativo à redução de partículas de óxido de níquel em fraca interação com o suporte. O resultado de difração de raios X (apresentado na FIG. 43) indicou que também houve formação de níquel metálico após redução até 800°C, conforme comparação dos dados de difração com a ficha ICDD 89-7128. Notou-se ainda a presença de picos característicos de NiO após a redução.

FIGURA 42: Difrátogramas de raios X da amostra Al15Ni-MO γ antes (a) e após (b) redução até 800°C sem tempo de patamar, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).

Na comparação entre o comportamento de redução das amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α , ambas preparadas pelo método de mistura de óxidos, observou-se que as reações de redução iniciaram em menores temperaturas quando o óxido de níquel foi disperso sobre o suporte de menor área superficial (α -Al₂O₃), FIG. 40(B). A menor reatividade da α -alumina provavelmente permitiu a

obtenção de maiores quantidades de óxido de níquel “livre”, o que resultou na diminuição das temperaturas de redução. Contudo, foram notadas perdas de massa relativamente menores neste caso, FIG. 40(A), indicativo do menor grau de redutibilidade da amostra Al15Ni-MO α ⁴¹.

FIGURA 43: Difratomogramas de raios X da amostra Al15Ni-MO α antes (a) e após (b) redução até 800°C sem tempo de patamar, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).

O menor grau de redutibilidade pode estar relacionado à ausência de grupos hidroxila nas superfícies das partículas do suporte. Segundo a literatura, estes grupos funcionais auxiliam na migração de átomos de níquel, o que facilita a redução dos aglomerados de NiO^{41,42}. Adicionalmente, suportes de baixa área superficial tendem a limitar a movimentação dos átomos^{41,42}.

Em contraste, a conversão do óxido de níquel contido na amostra Al15Ni-MO γ aumentou possivelmente como resultado da presença de uma maior concentração superficial de grupos OH sobre o suporte, promovendo a mobilidade dos átomos de níquel. As reações de redução, no entanto, iniciaram em temperaturas mais elevadas devido à elevada reatividade do suporte, o que levou à formação de maiores quantidades de aluminato de níquel e/ou de espécies de óxido de níquel interagindo fortemente com a alumina gama^{41,42}.

Na TAB. 13 são apresentados os resultados das porcentagens mássicas das fases cristalinas presentes nas amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α antes e após o processo de redução. Como já mencionado, a quantificação de fases foi obtida por meio do refinamento de parâmetros cristalográficos das estruturas destas amostras, sendo realizado nos difratogramas experimentais (APÊNDICE A).

Na TAB. 13 não são apresentados os resultados das porcentagens mássicas das fases NiAl₁₀O₁₆ e γ -Al₂O₃ presentes na composição da amostra Al15Ni-750, devido à ausência de um modelo teórico da fase NiAl₁₀O₁₆ para refinamento de Rietveld.

Os resultados, apresentados na TAB. 13, indicam a presença de menor quantidade de óxido de níquel na amostra Al15Ni-MO γ como efeito da maior reatividade do suporte de alumina gama. Entretanto, observou-se completa conversão de NiO comparativamente à amostra Al15Ni-MO α . Verificou-se, por outro lado, a presença de maior quantidade de óxido de níquel na amostra Al15Ni-MO α , o que resultou em um maior teor de níquel metálico após a redução.

TABELA 13: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α antes e após redução até 800°C (sem patamar) sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).

Código da amostra	Concentração de fases (% massa)			
	NiO	γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	Ni ⁰
Al15Ni-MO γ	10,4	89,6	—	—
Al15Ni-MO α	17,5	—	82,5	—
Al15Ni-MO γ (reduzido)	—	94,3	—	5,7
Al15Ni-MO α (reduzido)	5,5	—	85,3	9,2

Verificou-se por meio dos difratogramas (FIG. 41–43) das amostras reduzidas Al15Ni-750, Al15Ni-MO γ e Al15Ni-MO α que o método de síntese por coprecipitação permitiu a produção de menores partículas de níquel metálico em relação às partículas dos catalisadores preparados por mistura mecânica, tendo

em vista o maior alargamento dos picos relativos à fase Ni^0 das amostras reduzidas Al15Ni-750. Estes resultados são indicativos de que a coprecipitação possibilita maior controle sobre o tamanho das partículas de níquel após redução.

O efeito da adição de óxido de lantânio na promoção da redução do óxido de níquel contido nas amostras sintetizadas é mostrado na FIG. 44.

FIGURA 44: Curvas TG (A) e DTA (B) das amostras Al15Ni12La-750, Al15Ni12La-TSB-750, Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α obtidas na proporção mássica Ni/Al₂O₃ 15:85, dopadas com 12% em massa de La₂O₃ e submetidas a um programa controlado de aquecimento com taxa de 10°C.min⁻¹ até 800°C, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).

No caso da amostra Al15Ni12La-750, observou-se uma maior perda de massa (18,8% até 800°C) frente ao comportamento de redução da amostra Al15Ni-750. Comparativamente, os eventos endotérmicos mais significantes foram relacionados à volatilização de água fisicamente adsorvida, em torno de 100°C, e à redução das partículas de óxido e/ou aluminato de níquel na faixa de temperaturas de 350 a 750°C.

A facilidade de redução da amostra Al15Ni12La-750 é um indicativo da maior habilidade de interação dos íons La^{3+} com a alumina, o que permitiu a formação de óxido de níquel em fraca interação com o suporte^{52-54,60}. A incorporação preferencial de cátions La^{3+} pode ser explicada com base na diferença de eletronegatividade entre os pares de ligações Ni-O e La-O. Segundo a escala Pauling, os valores de eletronegatividade dos íons oxigênio, níquel e lantânio correspondem a 3,44, 1,91 e 1,10, respectivamente¹²⁵. Nesta condição, ânions O^{2-} presentes na rede da alumina tendem a atrair mais fortemente os elétrons da camada de valência do aditivo La^{3+} comparado com Ni^{2+} , o que pode resultar no enfraquecimento de ligações do tipo Ni-O^{69,70}.

Os resultados de difração de raios X, apresentados na FIG. 45, indicaram uma formação inicial de níquel metálico após redução até 800°C (FIG. 45b), destacando o efeito positivo da incorporação de cátions lantânio e confirmando a hipótese relacionada ao enfraquecimento da interação entre o níquel e a alumina. Como observado na FIG. 45c, a formação de fases é pouco alterada após redução com patamar à 700°C por 4 horas.

Na comparação entre as amostras Al15Ni12La-750 e Al15Ni12La-TSB-750, notou-se menor perda de massa no caso da amostra preparada a partir do tratamento solvotérmico do gel precursor, indicativo da maior dificuldade de redução. Este comportamento pode ser explicado pela melhor interação entre os íons Ni^{2+} e a matriz uma vez que o tratamento em temperatura intermediária (150°C por 15 horas) favoreceu a cristalização dos óxidos, sobretudo, a formação da fase $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$.

Recentemente, Kovanda *et al.*⁹⁸ obtiveram óxidos mistos de níquel-alumínio pela rota de coprecipitação em associação com tratamento hidrotérmico realizado à 180°C durante períodos de 4 a 20 horas para aplicação na reação

catalítica de decomposição do óxido nitroso. Após realização do tratamento hidrotérmico dos géis, os autores reportaram uma melhora no grau de cristalinidade tanto dos produtos secos quanto dos calcinados a 450 e 900°C. Similarmente aos resultados apresentados neste trabalho, Kovanda *et al.*⁹⁸ também reportaram a dificuldade de redução dos óxidos mistos hidrotérmicamente tratados, a qual foi atribuída à melhor interação entre os íons Ni^{2+} e a matriz de alumina.

FIGURA 45: Difrátogramas de raios X das amostras Al15Ni12La-750 antes (a) e após redução até 800°C sem tempo de patamar (b) e até 700°C com tempo de patamar fixado em 240 minutos (c) sob atmosfera dinâmica de 4% H_2/Ar (v/v).

Também foi verificado que a incorporação de lantânio à alumina facilitou a redução do óxido de níquel suportado como indicado pelos resultados de análise térmica das amostras preparadas por mistura de óxidos Al15Ni12La- $\text{MO}\gamma$ e Al15Ni12La- $\text{MO}\alpha$.

5.3. Estudo do Desempenho Catalítico na Reforma do Etanol

Nesta subseção, os resultados dos testes de reforma do etanol serão apresentados e discutidos simultaneamente. Os testes catalíticos foram realizados em pós de níquel suportado em alumina dopada com lantânia.

5.3.1. Conversão do Etanol e Composição do Efluente

A distribuição de produtos da reação de reforma a vapor e a conversão de etanol (X_{etanol}) relativas aos catalisadores obtidos a partir das amostras preparadas pelas rotas de síntese por coprecipitação em associação ao uso de tratamento solvotérmico (Al15Ni12La-750 e Al15Ni12La-TSB-750) e mistura de óxidos (Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α) são apresentadas nas FIG. 46 e 47, respectivamente. Uma vez que a conversão de equilíbrio é superior a 99,8% (em mol)^{114,126}, observou-se, neste trabalho, conversão incompleta de etanol.

5.3.1.1. Catalisador Obtido por Coprecipitação

Em se tratando dos resultados referentes ao catalisador obtido a partir da amostra Al15Ni12La-750, observou-se conversão de etanol em torno de 70% (em mol) ao fim de 28 horas de reação (FIG. 46A). Foram produzidos etano (C_2H_6), acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) e, em menor quantidade, dióxido de carbono (CO_2) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) como principais subprodutos da reação. Detectou-se a presença de 0,8% (em mol) de metano (CH_4) ao longo dos trinta primeiros minutos de reação e ausência de monóxido de carbono (CO) e eteno (C_2H_4). Após 4 horas, a concentração de hidrogênio no efluente alcançou valor próximo a 25% e diminuiu para 17% (em mol) ao fim de 28 horas de teste. A grande quantidade de etano no efluente sugere que o catalisador não é suficientemente ativo para ruptura da ligação C–C. Em contraste, a distribuição de produtos indica que a reação de desidratação para formação de eteno (C_2H_4) (EQ. 3.3.9–10) não é a que promove a formação de carbono. Notou-se a presença de 0,8% (em mol) de metano durante a primeira hora de reação. Ainda foram detectadas quantidades em torno de 2% (em mol) de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e dióxido de carbono (CO_2) ao fim de 28 horas de ensaio catalítico, as quais puderam ser atribuídas à reação de condensação aldólica (EQ. 5.3.1.1.1)³⁹.

FIGURA 46: Distribuição de produtos e conversão de etanol (X_{etanol}) da reação de reforma a vapor à 500°C com razão molar água para etanol de 3:1 e pressão atmosférica, sobre os catalisadores Al15Ni12La-750 (A) e Al15Ni12La-TSB-750 (B).

FIGURA 47: Distribuição de produtos e conversão de etanol (X_{etanol}) da reação de reforma a vapor à 500°C com razão molar água para etanol de 3:1 e pressão atmosférica, sobre os catalisadores Al15Ni12La-MO γ (A) e Al15Ni12La-MO α (B).

5.3.1.2. Catalisador Obtido por Coprecipitação e Tratamento Solvotérmico

Em se tratando dos resultados referentes ao catalisador obtido a partir da amostra Al₁₅Ni₁₂La-TSB-750, observou-se conversão de etanol em torno de 60% (em mol) ao fim de 28 horas de reação (FIG. 46B). A desativação ocorreu de forma mais severa sobre este catalisador, a qual comprometeu a capacidade de conversão de etanol. A formação de eteno (EQ. 3.3.9–10), paralelamente à diminuição da conversão, é um indicativo de menor atividade para ruptura da ligação C–C. Neste caso, a reação de desidratação (EQ. 3.3.9–10) pode representar uma rota importante para formação de carbono e desativação catalítica. Interessantemente, o catalisador mostrou-se mais seletivo para hidrogênio uma vez que a concentração no efluente atingiu um valor em torno de 55% (em mol) após 28 horas de reação. Observaram-se ainda quantidades moderadas de óxidos de carbono (CO e CO₂), metano (CH₄), acetaldeído (C₂H₄O) e, em menor teor, acetona (C₃H₆O) (EQ. 5.3.1.1.1) e acetato de etila (C₄H₈O₂) (EQ. 5.3.1.2.1) como subprodutos de reação de reforma³⁹.

É possível que a maior quantidade de hidrogênio produzida tenha sido oriunda das reações de reforma a vapor do metano (EQ. 3.3.5) e de *shift* (EQ. 3.3.6). A produção de hidrogênio por meio destas reações pode ser justificada pela diminuição dos valores de porcentagens molares de metano e monóxido de carbono com o decorrer do tempo de reforma.

5.3.1.3. Catalisador Suportado em γ-Alumina Dopada

Os resultados referentes ao desempenho do catalisador obtido a partir da amostra Al₁₅Ni₁₂La-MOγ (FIG. 47A) mostraram que a conversão atingiu valores próximos a 95% (em mol) ao fim de 28 horas de reação. A capacidade superior de conversão de etanol deste catalisador em relação aos materiais coprecipitados é um indicativo da elevada atividade para ruptura das ligações C–C (EQ. 3.3.4–6). No entanto, a incompleta conversão pode estar relacionada à produção de eteno (EQ. 3.3.9).

Além de hidrogênio, notou-se a formação de monóxido de carbono, metano, acetaldeído e, em menor teor, acetona e acetato de etila como principais produtos da reação. Verificou-se ainda uma elevada produção inicial de hidrogênio possivelmente em decorrência da maior acessibilidade dos reagentes às superfícies das partículas de níquel. Contudo, houve uma perda na capacidade de produção de H₂ de aproximadamente 20%, a qual ocorreu em paralelo com a formação de eteno.

5.3.1.4. Catalisador Suportado em α -Alumina Dopada

Os resultados referentes ao desempenho do catalisador obtido a partir da amostra Al₁₅Ni₁₂La-MO α (FIG. 47B) indicaram elevada instabilidade deste material devido à perda de aproximadamente 60% (em mol) da capacidade de conversão de etanol (X_{etanol}). Entretanto, o catalisador mostrou-se mais seletivo para hidrogênio uma vez que a concentração atingiu um valor em torno de 60% (em mol), após 28 horas de reação. Observou-se a formação de óxidos de carbono (CO e CO₂), eteno (C₂H₄), metano (CH₄), acetaldeído (C₂H₄O) e, em menor quantidade, acetato de etila (C₄H₈O₂) como principais subprodutos da reação. Notou-se uma considerável diminuição na produção de eteno (C₂H₄) e um aumento na formação de CO₂.

É possível que a maior quantidade de hidrogênio produzida sobre este catalisador também tenha provindo das reações de reforma a vapor do metano (EQ. 3.3.5), de *shift* (EQ. 3.3.6), de reforma a vapor do acetaldeído (EQ. 3.3.15), além da reforma a vapor do eteno (EQ. 5.3.1.4.1)¹⁰.

5.3.2. Considerações Sobre o Desempenho dos Catalisadores

Os resultados de difração de raios X dos catalisadores após uso na reação de reforma são apresentados na FIG. 48 com o objetivo de se correlacionar a estrutura e o desempenho na produção de hidrogênio pela reforma do etanol.

Na comparação com os resultados obtidos a partir das amostras Al15Ni12La-750 e Al15Ni12La-TSB-750 (FIG. 32), verificou-se que houve transformação da alumina γ (cúbica) para a fase δ (tetragonal) após a reação de reforma (FIG. 48) conforme comparação dos dados de difração com a ficha ICDD 88-1609. A fase $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ também foi observada. Fases relativas ao níquel metálico (Ni^0) e ao sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ não foram evidenciadas nos difratogramas da FIG. 48. Embora os resultados de análise térmica (FIG. 44) e de difração das amostras reduzidas (FIG. 45) tenham indicado a formação de níquel metálico, a ausência de picos relativos à Ni^0 nos difratogramas das FIG. 48a e b é um indicativo da dificuldade de redução do aluminato de níquel a níquel metálico.

FIGURA 48: Difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos a partir das amostras Al15Ni12La-750 (a), Al15Ni12La-TSB-750 (b), Al15Ni12La-MO γ (c) e Al15Ni12La-MO α (d) após uso na reforma do etanol.

A maior capacidade de produção de hidrogênio do catalisador obtido a partir da amostra Al15Ni12La-TSB-750, por sua vez, pode ser explicada como

resultado da formação de poros de maior tamanho induzida pelo tratamento solvotérmico, o que pode ter permitido melhor escoamento da mistura reacional (etanol e água). Recentemente, Kovanda *et al.*⁹⁸ mostraram, por meio de porosimetria com intrusão de mercúrio, um aumento no grau de porosidade de óxidos mistos de níquel–alumínio após tratamento hidrotérmico do gel precursor e destacaram uma melhora na atividade dos catalisadores durante aplicação na reação de decomposição do N_2O .

Nos catalisadores obtidos a partir das amostras Al15Ni12La-MO γ (FIG. 48c) e Al15Ni12La-MO α (FIG. 48d), observou-se, após reforma, a presença de fases relativas ao grafite (ICDD 75-1621) além da estrutura cristalina tetragonal (fase δ) da alumina e das fases Ni⁰, NiAl₁₀O₁₆, e LaAlO₃, esta última presente apenas na composição da amostra Al15Ni12La-MO α . Notou-se também a presença de mais picos relativos ao grafite no difratograma do catalisador obtido a partir da amostra Al15Ni12La-MO α , indicativo de uma maior quantidade de depósitos de carbono. Adicionalmente, verificou-se que picos de grafite coincidem com os de Ni⁰ para valores 2θ de 44,5° e 51,8°. A despeito deste resultado, os testes de reforma (FIG. 47) indicaram maior capacidade de produção de hidrogênio sobre este catalisador. Segundo Mattos *et al.*³⁹, em alguns casos o metal pode permanecer ativo durante a reforma a vapor do etanol mesmo com uma quantidade considerável de carbono depositado. Nestes, os átomos de carbono são responsáveis pela formação de depósitos na forma de filamentos que não encapsulam completamente as partículas, deixando superfícies ativas expostas aos reagentes e intermediários da reação.

De acordo com os resultados de TG, apresentados na FIG. 49(A), perdas de massa foram observadas na região de temperaturas entre 400 e 650°C após aquecimento, ao ar, dos catalisadores usados. Este comportamento foi atribuído à combustão do carbono adsorvido às superfícies das partículas de níquel metálico^{34,52,53,60}. Segundo os resultados de DTG, apresentados na FIG. 49(B), a máxima taxa de decomposição permaneceu em torno de 600°C. As quantidades de carbono correspondentes às perdas de massa nas curvas de TG foram determinadas para cada amostra e apresentadas na TAB. 14. Para fins de comparação, também foram apresentados resultados da literatura. Observou-se que a rota de coprecipitação proposta para a síntese dos catalisadores foi mais

efetiva na obtenção de materiais com boa resistência frente à deposição de carbono.

FIGURA 49: Curvas TG (A) e DTG (B) dos catalisadores obtidos a partir das amostras Al15Ni12La-750, Al15Ni12La-TSB-750, Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α após uso na reação de reforma a vapor do etanol. Os pós foram submetidos a um programa controlado de aquecimento com taxa de 20°C.min⁻¹ até 1000°C sob fluxo de ar.

TABELA 14: Comparação entre o teor de carbono acumulado sobre os catalisadores preparados neste trabalho e da literatura.

Resultados deste Trabalho		Resultados da Literatura					
Amostra	Teor de C (g/g _{catal})	Catalisador	Condições Reforma			Teor de C (g/g _{catal})	Referência
			r* (molar)	T (°C)	t (h)		
Al15Ni12La-750	0,007	20%Ni/(Al ₂ O ₃ –10%La ₂ O ₃)	2,0	600	2	0,02	52
Al15Ni12La-TSB-750	0,29	15%Ni/(12%La–Al ₂ O ₃)	3,0	600	6	0,0042	34
Al15Ni12La-MOγ	0,54	12,7%Ni/(Al ₂ O ₃ –15%La ₂ O ₃)	3,0	500	24	0,42	53
Al15Ni12La-MOα	0,71	20%Ni/(Al ₂ O ₃ –12%La ₂ O ₃)	7,5	700	4	0,056	60

* r= razão água/etanol

Com base nesses resultados, a baixa seletividade para hidrogênio da amostra Al15Ni12La-750 é atribuída à estrutura cristalina do catalisador, enquanto a desativação dos demais materiais é relacionada à deposição de carbono, sendo mais intensa para a amostra cujo suporte foi calcinado a 1200°C (Al15Ni12La-MOα). De acordo com a literatura^{38,39}, a melhor estabilidade durante a reforma a vapor está relacionada ao menor tamanho das partículas de níquel metálico. Nesse sentido, a estabilidade dos materiais preparados por coprecipitação deve-se à presença de partículas pequenas de níquel, embora estas não tenham sido identificadas por DRX devido à sobreposição de picos. Por outro lado, a produção de hidrogênio foi mais eficiente no caso dos catalisadores preparados por mistura de óxidos. No caso destes materiais, a presença de níquel metálico, como evidenciada nos difratogramas das amostras reduzidas (FIG. 42 e 43), torna-se importante na produção de hidrogênio.

6. CONCLUSÕES

A rota de coprecipitação de hidróxidos associada ao uso de surfactante CTAB e tratamento solvotérmico, avaliada neste trabalho, mostrou-se adequada para obtenção de pós cerâmicos à base de níquel e alumínio de elevada área superficial, o que torna o material em questão adequado para uso em catálise. A adição de óxido de lantânio modificou o arranjo dos átomos de níquel e alumínio, levando à formação de materiais com menor grau de cristalinidade após etapa de calcinação, embora com valores de área superficial dos pós ligeiramente inferiores. Em contraste, o emprego do método de síntese por mistura de óxidos possibilitou a obtenção de materiais cerâmicos compósitos com menor área superficial e constituídos por fases distintas de alumina e de óxido de níquel. Neste caso, a adição de óxido de lantânio ao suporte modificou as propriedades físicas dos compósitos tais como aumento da área superficial, para os materiais preparados com a matriz de γ -alumina, e supressão da transformação para a fase α em temperatura elevada de calcinação.

A natureza do suporte influenciou fortemente as propriedades físicas e a redução do óxido de níquel contido nas amostras. De forma geral, os pós constituídos por óxido de níquel e α -alumina apresentaram menor grau de redução a níquel metálico, embora a concentração de níquel metálico tenha sido maior devido à menor reatividade do óxido de níquel com a matriz. Analogamente, observou-se o efeito positivo da presença de óxido de lantânio na redução do óxido de níquel suportado.

Em relação ao desempenho dos materiais desenvolvidos, na reação de reforma a vapor do etanol, a coprecipitação conduziu à obtenção de catalisadores mais estáveis frente à deposição de carbono. No entanto, a produção de hidrogênio é mais eficiente quando o níquel está presente em fase separada do suporte de alumina, como é o caso dos catalisadores preparados por mistura de óxidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do processo de síntese por coprecipitação em associação ao uso de CTAB, em condições básicas, variando-se a concentração do surfactante em relação à concentração micelar crítica com o objetivo de se avaliar a influência da organização das micelas nas propriedades físico-químicas dos materiais.
- Realização de ensaios catalíticos para avaliação do desempenho dos catalisadores obtidos pela rota de coprecipitação em associação ao uso de surfactante CTAB.
- Estudo do processo de coprecipitação e uso de CTAB com tratamento solvotérmico a fim de se avaliar as mudanças promovidas nas propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados seguido de realização de testes catalíticos de reforma do etanol.
- Estudos de espectroscopia e de dessorção térmica dos compostos adsorvidos sobre os catalisadores durante a reforma do etanol com a finalidade de se propor mecanismos de reação usando-se técnicas de caracterização como espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS–FTIR) e dessorção à temperatura programada (TPD) com câmaras para análises *in situ*.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R. Estudo do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades físicas de óxidos mistos de níquel e alumínio coprecipitados. In: 57° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2013, Natal. **Anais do 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Natal, 2013, p. 705-716.

CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R. Efeito do tratamento solvotérmico nas propriedades físicas de pós à base de óxidos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação. In: 58° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2014, Bento Gonçalves. **Anais do 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Bento Gonçalves, 2014, p. 446-457.

CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R. Synthesis of nickel–aluminum oxide powders by coprecipitation. In: 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE SCIENTIFIC BASES FOR THE PREPARATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS, 2014, Louvain-la-Neuve. **PREPA11 Book of Abstracts**. Louvain-la-Neuve, 2014, p. 81-82.

CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R. Influência dos métodos de coprecipitação e mistura mecânica nas características de compósitos óxido de níquel-alumina. In: 21° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2014, Cuiabá. **Anais do 21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá, 2014, p. 190-197.

CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R. Effect of solvothermal treatment on physical properties of nickel and aluminum based oxide powders synthesized by coprecipitation. **Mater. Sci. Forum**, in press.

APÊNDICE A – Resultados de parâmetros do refinamento pelo Método Rietveld para quantificação de fases cristalinas

A quantificação de fases cristalinas foi obtida por meio do refinamento de parâmetros cristalográficos das estruturas das amostras, pela comparação dos difratogramas experimentais e teóricos. Para esta finalidade, utilizou-se o método Rietveld com o auxílio do programa computacional GSAS (Sistema Generalizado de Análise de Estruturas de Allen Larson e Robert von Dreele do Laboratório Nacional de Los Álamos, EUA, 1991). Os modelos teóricos são encontrados em arquivos de informações cristalográficas que contêm dados de estrutura (simetria do grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede da célula unitária, deslocamentos atômicos, ocupação atômica) e de características físicas (tamanho de cristalito, microdeformação). Neste trabalho, utilizou-se o arquivo “.cif” (*Crystallographic Information File*) obtido da literatura com auxílio do *International Table for Diffraction Data*. É importante destacar que as fichas usadas para identificação de fases nos difratogramas, obtidas do banco de dados ICDD, diferem dos arquivos “.cif”, os quais contêm um maior número de informações cristalográficas.

Codificação	Resultados do refinamento		
	R_p	wR_p	χ^2
Al15Ni-MO γ	0,0565	0,069	$1,0802 \times 10^4$
Al15Ni-MO α	0,0832	0,1004	$2,3369 \times 10^4$
Al15Ni-MO γ (reduzido)	0,0659	0,0787	$5,3001 \times 10^3$
Al15Ni-MO α (reduzido)	0,1128	0,1416	$2,7764 \times 10^4$

APÊNDICE B – Valores de área de superfície específica e composição de fases cristalinas dos pós obtidos pelas rotas de síntese por coprecipitação de hidróxidos em associação com uso de surfactante CTAB e tratamento solvotérmico e mistura de óxidos

Codificação	$A_{B.E.T.} (m^2.g^{-1})$	Composição de fases
NiO	$46,9 \pm 0,5$	NiO
$\gamma-Al_2O_3$	$193,8 \pm 2,6$	$\gamma-Al_2O_3$
$\alpha-Al_2O_3$	$14,4 \pm 0,2$	$\alpha-Al_2O_3$
Al15Ni-600	$257,1 \pm 2,0$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-750	$232,7 \pm 3,2$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-900	$173,2 \pm 0,9$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-TSB-600	$223,1 \pm 0,6$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-TSB-750	$193,9 \pm 0,3$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-TSB-900	$151,1 \pm 0,9$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-CTAB-1-600	$193,5 \pm 2,2$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-CTAB-1-750	$181,3 \pm 0,6$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-CTAB-1-900	$171,3 \pm 1,9$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-CTAB-2-750	$211,3 \pm 0,2$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-CTAB-3-750	$130,3 \pm 0,5$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni12La-750	$201,2 \pm 0,9$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni12La-TSB-750	$187,7 \pm 1,1$	NiAl ₁₀ O ₁₆ ; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-MO γ	$136,2 \pm 0,5$	NiO; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni-MO α	$64,8 \pm 0,9$	NiO; $\alpha-Al_2O_3$
Al15Ni12La-MO γ	$184,6 \pm 0,4$	NiO; $\gamma-Al_2O_3$
Al15Ni12La-MO α	$35,4 \pm 0,4$	NiO; $\gamma-Al_2O_3$; LaAlO ₃

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ISHIGURO, Y. Arquivo Sobre Energia e Desenvolvimento Sustentável. Instituto de Estudos Avançados, 2001-2005. Disponível em: <http://www.ieav.cta.br/enu/yuji/fosseis.php>. Acesso em: 24 set. 2012.
2. SILVEIRA, J. L.; BRAGA, L. B.; DE SOUZA, A. C. C.; ANTUNES, J. S.; ZANZI, R. The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 13, p. 2525-2534, 2009.
3. POTTMAIER, D.; MELO, C. R.; SARTOR, M. N.; KUESTER, S.; AMADIO, T. M.; FERNANDES, C. A. H.; MARINHA, D.; ALARCON, O. E. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 19, p. 678-691, 2013.
4. ARAKAKI, A. R. ***Estudo de síntese e processamento de compósitos de óxido de níquel-céria dopada utilizados como anodo de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC)***. 2014. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
5. LINARDI, M. ***Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível***. São Paulo: Artliber, 2010.
6. YOSHITO, W. K. ***Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico do compósito NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido***. 2011. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
7. HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energ. Fuels*, v. 19, p. 2098-2106, 2005.
8. BICÁKOVÁ, O.; STRAKA, P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v.37, p. 11563-11578, 2012.
9. BALAT, M.; BALAT, M. Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 34, p. 3589-3603, 2009.

10. VAIDYA, P. D.; RODRIGUES A. E.; Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chem. Eng. J.**, v. 117, p. 39-49, 2006.
11. OAKLEY, J. H.; HOADLEY, A. F.A. Industrial scale steam reforming of bioethanol: A conceptual study. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 35, p. 8472-8485, 2010.
12. CHEEKATAMARLA, P. K.; FINNERTY, C. M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. **J. Power Sources**, v. 160, p. 490-499, 2006.
13. BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chem. Pap.**, v. 65, p. 251-266, 2011.
14. BION, N.; DUPREZ, D; EPRON, P. Design of nanocatalysts for green hydrogen production from bioethanol. **Chem. Sus. Chem.**, v. 5, p. 76-84, 2012.
15. MENG, N.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, K. H. C. A review on reforming bioethanol for hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.
16. CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J. A.; NUÑO, L.; QUINTANA, B.; CÓRDOVA, I.; ZEIFERT, B.; TAPIA, C.; FUENTES, G. A. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 39, p. 1-19, 2014.
17. SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C. C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 477-510, 1995.
18. PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catal. Today**, v. 34, p. 281-305, 1997.
19. LU, L.; SEVONKAEV, I.; KUMAR, A.; GOIA, D. V. Strategies for tailoring the properties of chemically precipitated metal powders. **Powder Technol.**, v. 261, p. 87-97, 2014.
20. XIAO, J.; WAN, Y.; DENG, H.; LI, J.; LIU, Y. Effects of drying method on preparation of nanometer α -Al₂O₃. **J. Cent. South Univ. Technol.**, v. 14, p. 330-335, 2007.

21. SEO, J. G.; YOUN, M. H.; PARK, S.; JUNG, J. C.; KIM, P.; CHUNG, J. S.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over nickel catalysts supported on cationic surfactant-templated mesoporous aluminas. **J. Power Sources**, v. 186, p. 178-184, 2009.
22. JUNG, Y.; YOON, W.; RHEE, Y.; SEO, Y. The surfactant-assisted Ni-Al₂O₃ catalyst prepared by a homogeneous precipitation method for CH₄ steam reforming. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 37, p. 9340-9350, 2012.
23. SUCHANEK, W. L. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: Study of the processing variables and growth mechanisms. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, p. 399-412, 2010.
24. LI, G.; LIU, Y.; LIU, C. Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 167, p. 137-145, 2013.
25. LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, p. 1995-2012, 1998.
26. BUSCA, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. **Catal. Today**, v. 226, p. 2-13, 2014.
27. MCNUTT, M. K. **Mineral commodity summaries**, U. S. Geological Survey, 2012.
28. CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Quím. Nova**, v. 25, p. 490-498, 2002.
29. KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 110, p. 19-48, 2004.
30. IVANOVA, A. S. Aluminum oxide and systems based on it: properties and applications. **Kinet. Catal.**, v. 53, p. 425-439, 2012.
31. SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. **Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders**. Nagoya: Nagoya Institute of Technology, 2009, p. 23-31. (Annual Report, Vol. IX)
32. MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quím. Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

33. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over $\text{Ni}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ce}$, La , Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 32, p. 1462-1471, 2007.
34. LIBERATORI, J. W. C.; RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Appl. Catal., A*, v. 137, p. 197-204, 2007.
35. CHOONG, C. K. S.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; WANG, Z.; ANG, T. P.; BORGNA, A.; LIN, J.; HONG, L.; CHEN, L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. *Appl. Catal., A*, v. 407, p. 145-154, 2011.
36. SOLOMON, D.; KRISHNA, K. The coming sustainable energy transition: History, strategies, and outlook. *Energ. Policy*, v. 39, p. 7422-7431, 2011.
37. GHONIEM, A. F. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. *Prog. Energ. Combust.*, v. 37, p. 15-51, 2011.
38. SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catal. Today*, v.111, p. 103-110, 2006.
39. MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem. Rev.*, v. 112, p. 4094-4123, 2012.
40. DE KORTE, P. *The influence of Ni/Al ratio on the properties of coprecipitated nickel/alumina catalysts*. 1988. Tese (Doutorado) – Technische Universiteit, Delft.
41. RICHARDSON, J. T.; SCATES, R. M.; TWIGG, M. V. X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ steam reforming catalysts. *Appl. Catal., A*, v. 267, p. 35-46, 2004.
42. JANKOVIC, B.; ADNADEVIC, B.; MENTUS, S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere. *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, p. 567-575, 2008.
43. CHATTERJEE, R.; BANERJEE, Sab.; BANERJEE, Say.; GHOSH, D. Reduction of nickel oxide powder and pellet by hydrogen. *Trans. Indian Inst. Met.*, v. 65, p. 265-273, 2012.

44. JEANGROS, Q.; HANSEN, T. W.; WAGNER, J. B.; DAMSGAARD, C. D.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; HÉBERT, C. VAN HERLE, J.; HESSLER-WYSER, A. Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM. **J. Mater. Sci.**, v. 48, p. 2893-2907, 2013.
45. ROJAS, A. R.; ESPARAZA-PONCE, H. E.; FUENTES, L. In situ X-ray Rietveld analysis of Ni-YSZ solid oxide fuel cell anodes during NiO reduction in H₂. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 38, p. 2276-2282, 2005.
46. CHEN, I.; SHIUE, D. Reduction of nickel-alumina catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 429-434, 1988.
47. BENTALEB, F.; MARCEAU, E. Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 156, p. 40-44, 2012.
48. MUROYAMA, H.; NAKASE, R.; MATSUI, T.; EGUCHI, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1575-1581, 2010.
49. VISCAÍNO, A. J.; LINDO, M.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1985-1992, 2012.
50. HAN, S. J.; BANG, Y.; YOO, J.; SEO, J. G.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of nickel content. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 8285-8292, 2013.
51. ELIAS, K. F. M.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 4407-4417, 2013.
52. FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **J. Catal.**, v. 225, p. 439-452, 2004.
53. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. **Catal. Today**, v. 129, p. 336-345, 2007.

54. MELCHOR-HERNÁNDEZ, C.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; DÍAZ G. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol-gel. **Fuel**, v. 107, p. 828-835, 2013.
55. ZHAN, W.; GUO, Yu.; GONG, X.; GUO, Ya; WANG, Y.; LU, G. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. **Chin. J. Catal.**, v. 35, p. 1238-1250, 2014.
56. ADACHI, G.; IMANAKA, N. The binary rare earth oxides. **Chem. Rev.**, v. 98, p. 1479-1514, 1998.
57. BARRERA, A.; FUENTES, F.; VINIEGRA, M.; AVALOS-BORJA, M.; BOGDANCHIKOVA, N.; CAMPA-MOLINA, J. Structural properties of Al_2O_3 - La_2O_3 binary oxides prepared by sol-gel. **Mater. Res. Bull.**, v. 42, p. 640-648, 2007.
58. SUN, Q.; ZHENG, Yi.; ZHENG, Yo.; XIAO, Y.; CAI, G.; WEI, K. Synthesis of highly thermally stable lanthanum-doped ordered mesoporous alumina. **Scr. Mater.**, v. 65, p. 1026-1029, 2011.
59. BRYLEWSKIN, T.; BUCKO, M. M. Low-temperature synthesis of lanthanum monoaluminate powders using the co-precipitation–calcination technique. **Ceram. Int.**, v. 39, p. 5667-5674, 2013.
60. VALLE, B.; ARAMBURU, B.; REMIRO, A.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Effect of calcination/reduction conditions of $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. **Appl. Catal., B**, v. 147, p. 401-410, 2014.
61. PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chem. Rev.**, v. 101, p. 1981-2017, 2001.
62. ANDREW, S. P. S. Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts. **Chem. Eng. Sci.**, v. 36, p. 1431-1445, 1981.
63. CHEN, I.; LIN, S.; SHIUE, D. Calcination of nickel/alumina catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 926-929, 1988.
64. GAO, D.; WANG, She.; ZHANG, C.; YUAN, Z.; WANG, Shu. Methane combustion over $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Effect of chlorine ions and water on catalytic activity. **Chin. J. Catal.**, v. 29, p. 1221-1225, 2008.

65. MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. **Int. Mater. Rev.**, v. 41, p. 85-115, 1996.
66. YADAV, T. P.; YADAV, R. M.; SINGH, D. P. Mechanical milling: A top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. **Nanosci. Nanotechnol.**, v. 3, p. 22-48, 2012.
67. AKANDE, A. J.; IDEM, R. O.; DALAI, A. K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. **Appl. Catal., A**, v. 287, p. 159-175, 2005.
68. LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, p. 4847-4854, 1950.
69. MARTÍNEZ, R.; ROMERO, E.; GARCIA, L.; BILBAO, C. The effect of lanthanum on Ni–Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust. **Fuel Process. Technol.**, v. 85, p. 201-214, 2003.
70. MARTÍNEZ, R.; ROMERO, E.; GUIMON, C.; BILBAO, R. CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni–Al catalysts modified with lanthanum. **Appl. Catal., A**, v. 274, p. 139-149, 2004.
71. SEO, J. G.; YOUN, M. H.; NAM, I.; HWANG, S.; CHUNG, J. S.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas over mesoporous Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by a co-precipitation method: Effect of Ni/Al atomic ratio. **Catal. Lett.**, v. 130, p. 410-416, 2009.
72. RAY, J. C.; YOU, K.; AHN, J.; AHN, W. Mesoporous alumina (I): Comparison of synthesis schemes using anionic, cationic, and non-ionic surfactants. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 100, p. 183-190, 2007.
73. LIU, Q.; WANG, A.; WANG, Xu.; GAO, P.; WANG, Xi.; ZHANG, T. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 111, p. 323-333, 2008.
74. DAI, S.; BARNES, C. E. Mesoporous materials. In: ATWOOD, J. L.; STEED, J. W. **Encyclopedia of supramolecular chemistry**. Marcel Dekker Inc., 2004. v. 1. p. 845-851.
75. NAIK, B.; GHOSH, N. N. A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. **Recent Pat. Nanotechnol.**, v. 3, p. 213-224, 2009.

76. YUE, M. B.; JIAO, W. Q.; WANG, Y. M.; HE, M. CTAB-directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy polyacids. ***Micropor. Mesopor. Mat.***, v. 132, p. 226-231, 2010.
77. GU, D.; SCHÜTH, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. ***Chem. Soc. Rev.***, v. 43, p. 313-344, 2014.
78. LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Morphologically controlled synthesis of mesoporous aluminas. ***Micropor. Mesopor. Mat.***, v. 100, p. 35-44, 2007.
79. KIM, Y.; KIM, C. KIM, P. YI, J. Effect of preparation conditions on the phase transformation of mesoporous alumina. ***J. Non-Cryst. Solids***, v. 351, p. 550-556, 2005.
80. WANG, W.; ZHANG, K.; YANG, Y.; LIU, H.; QIAO, Z.; LUO, H. Synthesis of mesoporous Al_2O_3 with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method. ***Micropor. Mesopor. Mat.***, v. 193, p. 47-53, 2014.
81. YUE, M. B.; XUE, T.; JIAO, W. Q.; WANG, Y. M.; HE, M. CTAB-directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB. ***Solid State Sci.***, v. 13, p. 409-416, 2011.
82. LEE, H. C.; KIM, H. J.; RHEE, C. H.; LEE, K. H.; LEE, J. S.; CHUNG, S. H. Synthesis of nanostructured γ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. ***Micropor. Mesopor. Mat.***, v. 79, p. 61-68, 2005.
83. TOLEDO, J. A.; BOKHIMI, X.; LOPEZ, C.; ANEGELES, C.; HERNANDEZ, F.; FRIPIAT, J. J. Synthesis of highly porous aluminas mediated by cationic surfactant: Structural and textural properties. ***J. Mater. Res.***, v. 20, p. 2947-2954, 2005.
84. KIM, J. H.; JUNG, K. Y.; PARK, K. Y.; CHO, S. B. Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor: Effect of CTAB and urea. ***Micropor. Mesopor. Mat.***, v. 128, p. 85-90, 2010.
85. CONTRERAS, J. L.; GÓMEZ, G.; ZEIFERT, B.; SALMONES, J.; VÁZQUEZ, T.; FUENTES, G. A.; NAVARRETE, J.; NUÑO, L. Synthesis of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst using mesoporous alumina prepared with a cationic surfactant. ***Catal. Today***. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.010>. Acesso em: 21 jan. 2015.

86. PAGAC, E. S.; PRIEVE, D. C.; TILTON, R. D. Kinetics and mechanism of cationic surfactant adsorption and coadsorption with cationic polyelectrolytes at the silica-water interface. **Langmuir**, v. 14, p. 2333-2342, 1998.
87. SOMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bull. Mater. Sci.**, v. 23, p. 453-460, 2000.
88. DJURISIC, A. B.; XI, Y. Y.; HSU, Y. F.; CHAN, W. K. Hydrothermal synthesis of nanostructures. **Recent Pat. Nanotechnol.**, v. 1, p. 121-128, 2007.
89. INOUE, M. Glycothermal synthesis of metal oxides. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 16, p. 1291-1303, 2004.
90. DEMAIZEAU, G. Solvothermal and hydrothermal processes: The main physico-chemical factors involved and new trends. **Res. Chem. Intermed.**, v. 37, p. 107-123, 2011.
91. PEROTTA, A. J. Nanosized corundum synthesis. **Mat. Res. Innovat.**, v. 2, p. 33-38, 1998.
92. PANASYUK, G. P.; DANCHEVSKAYA, M. N.; BELAN, V. N.; VOROSHILOV, I. L.; IVAKIN, Y. D. Phenomenology of corundum crystal formation in supercritical water fluid. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 16, p. 1215-1221, 2004.
93. CHO, S. B.; VENIGALLA, S.; ADAIR, J. H. Morphological forms of α -alumina particles synthesized in 1,4-butanediol solution. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 88-96, 1996.
94. MINGYUAN, T.; SHI, E.; WANG, B.; YUAN, R.; LI, W.; ZHONG, W.; GUO, J. Solvothermal preparations of α -alumina and boehmite crystallites and investigations on the formation of their morphologies. **Sci. China Ser. E**, v 41, p. 280-294, 1998.
95. BELL, N. S.; ADAIR, J. H. Adsorbate effects on glycothermally produced α -alumina particle morphology. **J. Cryst. Growth**, v. 203, p. 213-226, 1999.
96. MEKASUWANDUMRONGA, O.; WONGWARANON, N.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P. Effect of Ni-modified α - Al_2O_3 prepared by sol-gel and solvothermal methods on the characteristics and catalytic properties of Pd/ α - Al_2O_3 catalysts. **Mater. Chem. Phys.**, v. 111, p. 431-437, 2008.

97. NASKAR, M. K. Hydrothermal synthesis of petal-like alumina flakes. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, p. 2392-2395, 2009.
98. KOVANDA, F.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRÁTOVÁ, K.; OBALOVÁ, L.; PACULTOVÁ, K.; BASTL, Z.; GRYGAR, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. **J. Solid State Chem.**, v. 182, p. 27-36, 2009.
99. NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.
100. ALVARADO, F. D.; GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. **Chem. Eng. J.**, v.165, p. 649-657, 2010.
101. AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming. **Top. Catal.**, v.30-31, p. 487-492, 2004.
102. BREEN, J. P.; BURCH, R.; COLEMAN, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. **Appl. Catal., B**, v. 39, p. 65-74, 2002.
103. BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. **J. Power Sources**, v. 124, p. 99-103, 2003.
104. 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. **Appl. Catal., B**, v. 43, p. 345-354, 2003.
105. SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 30, p. 437-445, 2005.
106. ERDOHELYI, A.; RASKÓ, J.; KECSKÉS, T.; TÓTH, M.; DÖMÖK, M.; BAÁN, K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. **Catal. Today**, v. 116, p. 367-376, 2006.
107. MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-Al₂O₃. **Quím. Nova**, v. 30, p. 339-345, 2007.

108. BICHON, P.; HAUGOM, G.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A. Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni catalysts. **Top. Catal.**, v. 49, p. 38-45, 2008.
109. DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W.; MACHOCKI, A. Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications. **Catal. Today**, v. 137, p. 453-459, 2008.
110. HUANG, L.; XIE, J.; CHEN, R.; CHU, D.; HSU, A. T. Fe promoted Ni-Ce/Al₂O₃ in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. **Catal. Today**, v. 130, p. 432-439, 2009.
111. BILAL, M.; JACKSON, S. D. Steam reforming of ethanol over Rh and Pt catalysts: Effect of temperature and catalyst deactivation. **Catal. Sci. Technol.**, v. 3, p. 754-766, 2013.
112. MAI, E. F. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
113. da SILVA, S. G. **Estudo do efeito do suporte em catalisadores de cobalto e níquel para obtenção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
114. da SILVA, M. E.; de SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Análise técnica preliminar de reforma de etanol para acionamento de célula de combustível de carbonato fundido. In: BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING, 10., 2004, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro: ABCM, 2004. Disponível em: <http://www.abcm.org.br/pt/wpcontent/anais/encit/2004/artigos/symp_energy/CIT04-0479.pdf>. Acesso em: 09 mar 2015.
115. SPINNER, N.; MUSTAIN, W. E. Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol. **Electrochim. Acta.**, v. 30, p. 5656-5666, 2011.
116. TEMUJJIN, J.; JADAMBAA, Ts.; MACKENZIE, K. J. D.; ANGERER, P.; PORTE, F.; RILEY, F. Thermal formation of corundum from aluminum hydroxides prepared from various aluminum salts. **Bull. Mater. Sci.**, v. 23, p. 301-304, 2000.

117. ACHOURI, I. E.; ABATZOGLOU, N.; FAUTEUX-FELEBVRE, C.; BRAIDY, N. Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation. **Catal. Today**, v. 207, p. 13-20, 2013.
118. KIM, P.; KIM, Y.; KIM, H.; SONG, I. Y.; YI, J. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. **Appl. Catal., A**, v. 272, p. 157-166, 2004.
119. HELLGARDT, K.; CHADWICK, D. Effect of pH of precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 405-411, 1998.
120. AREÁN, C. O.; MENTRUIT, M. P.; LÓPEZ-LÓPEZ, A. J.; PARRA, J. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method. **Col. Surf. A**, v. 180, p. 253-258, 2001.
121. KISS, E.; BOSKOVIC, G.; LAZIC, M.; LOMIC, G.; MARINKOVIC-NEDUCIN, R. The morphology of NiO-Al₂O₃ catalyst. **Scann.**, v. 28, p. 236-241, 2006.
122. JUNG, Y.; YOON, W.; SEO, Y.; RHEE, Y.; The effect of precipitants on Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by a co-precipitation method for internal reforming in molten carbonate fuel cells. **Catal. Commun.**, v. 26, p. 103-111, 2012.
123. BENKACEM, T.; AGOUDJIL, N. Synthesis of mesoporous titania with surfactant and its characterization. **Am. J. Appl. Sci.**, v. 11, p. 1437-1441, 2008.
124. HOSSAIN, M. M.; LOPEZ, D.; HERRERA, J.; DE LASA, H. I. Nickel on lanthanum-modified γ -Al₂O₃ oxygen carrier for CLC: reactivity and stability. **Catal. Today**, v. 143, p. 179-186, 2009.
125. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity**. New York, N. Y.: HarperCollins, 1993.
126. GARCÍA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 16, p. 307-312, 1991.