



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
CATALISADORES DE METAIS DE TRANSIÇÃO  
SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA. USO NA REFORMA A  
VAPOR DO ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**VANDERLEI SÉRGIO BERGAMASCHI**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Dr. Claudio Rodrigues**

**São Paulo  
2005**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
CATALISADORES DE METAIS DE TRANSIÇÃO  
SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA. USO NA REFORMA A  
VAPOR DO ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**VANDERLEI SÉRGIO BERGAMASCHI**



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

**Orientador:  
Dr. Claudio Rodrigues**

**SÃO PAULO**

**2005**

*Aos meus pais Ana e Arnaldo (“in memorium”),  
responsáveis pela minha formação*

*A minha querida esposa Suzete,  
pelo carinho, compreensão e  
por ter me estimulado a nunca desistir dos meus sonhos*

*Aos meus filhos Marcos Vinícius e Leonardo,  
pelos beijos diários, carinho e alegria em seus sorrisos*

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Finep/Petrobras, pelo apoio financeiro, desta pesquisa.

Ao Dr. Claudio Rodrigues pela orientação, apoio e incentivo, que possibilitaram o desenvolvimento desta tese de doutorado.

A Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho, pela competência, paciência e pela contribuição nas discussões do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo Linardi pelos recursos financeiros disponibilizados a esta pesquisa.

Ao Dr. José Oscar William Vega Bustillos e Sérgio Moura pela dedicação na realização das análises de cromatografia a gás.

Ao Msc. Wilson Roberto dos Santos e as bolsistas Débora Beatriz Fernandes e Lílian Teruie pela contribuição na execução dos experimentos realizados neste trabalho.

Aos pesquisadores e técnicos dos laboratórios de Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Microscopia eletrônica de varredura e Análises térmicas pela realização das análises.

Ao Msc. Gilberto Marcondes, pelas imagens das microesferas.

Ao Dr. Pedro Kiyohara do Instituto de Física da USP/SP pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão

Ao Dr. Yoshio Kawano do Instituto de Química da USP/SP pela realização das análises Raman.

Aos colegas, Edgar, Jamil, Seneda, pela amizade e por tornar o ambiente de trabalho descontraído.

Aos colegas do CQMA João Batista de Andrade, Edson Takeshi, Ricardo Cavaleiro, pelo apoio técnico na montagem do reator de reforma.

Aos membros titulares e suplentes da banca examinadora.

A todos os colegas do IPEN, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA. USO NA REFORMA A VAPOR DO ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Vanderlei Sérgio Bergamaschi

### RESUMO

Uma série de catalisadores foi preparada na forma de microesferas visando a sua utilização na reforma a vapor do etanol para produção de uma mistura gasosa rica em hidrogênio aceitável para ser usado em células a combustível. O desenvolvimento deste trabalho apresentou duas etapas principais. A primeira envolveu a definição das condições de processamento e da composição mais adequada à obtenção dos catalisadores. Prepararam-se uma série de catalisadores pelo método hidrolítico e cromatográfico, utilizando diferentes metais de transição suportados em uma mistura de óxidos de zircônia, alumina, ítria e céria. Caracterizaram-se as amostras utilizando diversas técnicas como: espectrometria de fluorescência de raios-X, radiação de infravermelho para determinação dos elementos carbono e enxofre, análise térmica, espectroscopia de absorção de infravermelho, difração de raios-X, adsorção gasosa (BET) para avaliação da área de superfície específica, distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Compararam-se os resultados de caracterização e verificou-se que, os catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia e estabilizados com ítria ou alumina, preparados pelo método hidrolítico, apresentaram boas propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica. Na segunda etapa, realizaram-se os testes catalíticos para a verificação da atividade e seletividade dos catalisadores utilizando a reação de reforma a vapor do etanol, variando a temperatura da reação, a relação molar água/etanol e o tempo de atividade. Os testes catalíticos revelaram que a atividade e seletividade dos catalisadores preparados pelo método cromatográfico foram adequadas. Entretanto, os catalisadores preparados pelo método hidrolítico apresentaram maior atividade e seletividade em hidrogênio comparado com o método cromatográfico. Os catalisadores de Cu/Ni suportado em  $ZrO_2/Y_2O_3$  e em  $ZrO_2/Al_2O_3$  preparados pelo método hidrolítico apresentaram bom desempenho catalítico sob várias horas de operação. Obteve-se uma boa seletividade em hidrogênio comparado com os demais sistemas catalíticos. Com a otimização dos resultados conclui-se que os suportes estabilizados têm uma função importante na atividade e seletividade na reforma a vapor do etanol.

## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS OF TRANSITION METALS SUPPORTED IN ZIRCONIA. USE IN THE STEAM REFORMING OF ETHANOL FOR OBTAINING HYDROGEN**

**Vanderlei Sérgio Bergamaschi**

### **ABSTRACT**

A series of catalysts was prepared in microspheres form aiming its utilization to steam reforming of ethanol to yield a rich gaseous mixture acceptable hydrogen to be used in fuel cell. The development of the present work shows two main steps. The first one involved the definition of process conditions and more appropriate composition for catalysts obtainment. It has been prepared a series of catalysts by hydrolytic method and chromatographic, using different transition metals supported in mixture of zirconium oxide, alumina, yttria and ceria. The samples were characterized using several techniques such as: X-ray spectrometry fluorescence, infrared radiation for determination of the carbon and sulfur element, thermal analysis, infrared spectroscopy absorption, X-ray diffraction, gas adsorption (BET) for evaluation of specific surface area, granulometric distribution, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The characterization results were compared and it was verified that the nickel and cooper catalysts supported in zirconia and stabilized with yttria or alumina, which were prepared by hydrolytic method, presented good mechanical properties and good thermal stability. In the second stage, the catalysts tests have been done to verify the catalysts activity and selectivity using the reaction of the steam reforming of ethanol, varying the temperature of the reaction, the molar relation water/ethanol and the activity time. The catalytic tests revealed that activity and selectivity of the catalysts prepared by chromatographic method were appropriate. However, the catalysts prepared by hydrolytic method have been shown better activity and selectivity in hydrogen compared to chromatographic method. The catalysts of Cu/Ni supported in  $ZrO_2/Y_2O_3$  and  $ZrO_2/Al_2O_3$  prepared by hydrolytic method presented good catalytic performance under hours of operation. It was obtained a good selectivity in hydrogen compared to others catalysts systems. With the optimization of the results we concluded that stabilized supports have been shown an important function in terms of activity and selectivity in the steam reforming of ethanol.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO..... 1</b>
1.1	Aspectos Gerais..... 1
1.2	OBJETIVOS..... 8
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA..... 9</b>
2.1	Células a Combustível..... 9
2.1.1	Tipos de Células a Combustível..... 11
2.2	Etapas dos Sistemas de Células a Combustível..... 14
2.3	Hidrogênio..... 15
2.4	Aspectos de um Combustível..... 17
2.5	Combustíveis Primários..... 20
2.5.1	Combustíveis de Fontes não Renováveis..... 20
2.5.2	Combustíveis de Fontes Renováveis..... 22
2.6	Tecnologia para Produção de Hidrogênio..... 25
2.6.1	Eletrólise da Água..... 26
2.6.2	Reforma com Oxidação Parcial..... 27
2.6.3	Reforma Auto-Térmica..... 27
2.6.4	Reforma a Vapor..... 28
2.7	Catalisadores..... 38
2.7.1	Níquel..... 40
2.7.2	Cobre..... 41
2.7.3	Cobalto..... 42
2.7.4	Cromo..... 43
2.7.5	Manganês..... 44
2.7.6	Molibdênio..... 44
2.8	Suportes Catalíticos..... 45

	<b>Página</b>
<b>2.8.1</b> Alumínio.....	<b>47</b>
<b>2.8.2</b> Terras Raras.....	<b>49</b>
<b>2.8.2.1</b> Ítrio.....	<b>50</b>
<b>2.8.2.2</b> Cério.....	<b>50</b>
<b>2.8.3</b> Zircônio.....	<b>51</b>
<b>2.8.3.1</b> Compostos de Zircônio.....	<b>55</b>
<b>2.8.3.2</b> Estabilização da Zircônia.....	<b>58</b>
<b>2.9</b> Sistemas Catalíticos.....	<b>59</b>
<b>2.10</b> Métodos de Preparação dos Catalisadores.....	<b>61</b>
<b>2.10.1</b> Método de Precipitação.....	<b>62</b>
<b>2.10.2</b> Método Cromatográfico.....	<b>62</b>
<b>2.10.3</b> Método Sol-Gel de Compostos Organo Metálicos.....	<b>64</b>
<b>2.10.4</b> Método Sol-Gel de Colóides.....	<b>64</b>
<b>2.10.5</b> Método Hidrolítico.....	<b>69</b>
<b>3</b> <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>74</b>
<b>3.1</b> Matérias Primas e Reagentes.....	<b>74</b>
<b>3.1.1</b> Preparação do nitrato de zirconilo.....	<b>74</b>
<b>3.1.2</b> Reagentes.....	<b>76</b>
<b>3.2</b> Equipamentos.....	<b>77</b>
<b>3.3</b> Síntese dos Catalisadores.....	<b>78</b>
<b>3.3.1</b> Método Hidrolítico.....	<b>78</b>
<b>3.3.2</b> Método Cromatográfico.....	<b>82</b>
<b>3.4</b> Programação dos Experimentos Realizados.....	<b>85</b>
<b>3.4.1</b> Condições de preparação e composição das microesferas.....	<b>85</b>
<b>3.4.2</b> Catalisadores Cu/Ni e Cu/Co suportados em zircônia e alumina – Método Cromatográfico.....	<b>86</b>
<b>3.4.3</b> Composição dos íons ativos Cu e Ni no suporte de zircônia – Método Hidrolítico.....	<b>87</b>

	<b>Página</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Composição dos diferentes sistemas catalíticos – Método Hidrolítico..... 88</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Composição do sistema catalítico cobre e níquel suportado em zircônia e estabilizado com alumina, ítria ou céria.- Método Hidrolítico..... 89</b>
<b>3.5</b>	<b>Testes Catalíticos..... 90</b>
<b>3.6</b>	<b>Técnicas de Caracterização..... 92</b>
<b>3.6.1</b>	<b>Análises Químicas..... 92</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Análise Térmica..... 93</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Caracterização Textural e Estrutural..... 93</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Análise dos Gases da Reforma..... 96</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 97</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização da Matéria Prima..... 97</b>
<b>4.2</b>	<b>Definição das Condições de Obtenção das Microesferas..... 99</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Preparação das Soluções de Alimentação..... 99</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Preparação das Microesferas - Método Hidrolítico..... 100</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Tratamento Térmico das Microesferas..... 105</b>
<b>4.2.3.1</b>	<b>Análise térmica..... 105</b>
<b>4.2.3.2</b>	<b>Efeito da temperatura de calcinação..... 106</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Classificação Granulométrica das Microesferas..... 109</b>
<b>4.3</b>	<b>Otimização das Condições de Obtenção dos Catalisadores..... 111</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Obtenção dos Catalisadores pelo Método Hidrolítico..... 111</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Obtenção dos Catalisadores pelo Método Cromatográfico..... 114</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização dos Catalisadores Obtidos pelo Método Hidrolítico..... 115</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Área Superficial – BET..... 115</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Difração de Raios X – DRX..... 117</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Espectroscopia Raman..... 122</b>

	<b>Página</b>
<b>4.4.4</b> Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	<b>123</b>
<b>4.4.5</b> Espectroscopia UV – visível.....	<b>125</b>
<b>4.5</b> Testes Catalíticos.....	<b>126</b>
<b>4.5.1</b> Comparação dos Catalisadores Preparados pelos Métodos Hidrolítico e Cromatográfico.....	<b>126</b>
<b>4.5.2</b> Ensaio com Diferentes Catalisadores.....	<b>128</b>
<b>4.5.3</b> Influência da Temperatura da Reação de Reforma.....	<b>131</b>
<b>4.5.4</b> Efeito da Relação Molar Água/Etanol.....	<b>133</b>
<b>4.5.5</b> Comparação dos Suportes Catalíticos.....	<b>134</b>
<b>4.5.6</b> Efeito da Temperatura de Calcinação do Catalisador.....	<b>136</b>
<b>4.5.7</b> Efeito da Composição dos Catalisadores.....	<b>138</b>
<b>4.5.8</b> Efeito da Adição de Dopantes Potássio e Sódio no Catalisador.....	<b>140</b>
<b>4.6</b> Caracterização da Deposição de Carbono nos Catalisadores Binários.....	<b>142</b>
<b>4.7</b> Efeito da Adição de Estabilizantes nos Catalisadores Ternários.....	<b>145</b>
<b>4.7.1</b> Caracterização dos Catalisadores Ternários.....	<b>145</b>
<b>4.7.2</b> Ensaio com os Catalisadores Ternários na Reforma do Etanol.....	<b>148</b>
<b>4.7.3</b> Caracterização da Deposição de Carbono nos Catalisadores Ternários.....	<b>150</b>
<b>5</b> <b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>153</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>156</b>
<b>TRABALHOS PUBLICADOS</b> .....	<b>157</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>158</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Página</b>
2.1.1.1 Tipos de células a combustível.....	11
2.4.1 Propriedades de alguns combustíveis mais utilizados.....	19
2.7.1 Propriedades químicas dos elementos cromo, cobalto, níquel, cobre, manganês e molibdênio.....	39
2.8.1 Propriedades químicas do alumínio, ítrio, zircônio e cério.....	46
2.8.3.1 Formas do zircônio em solução.....	52
3.4.1.1 Composição de diferentes suportes catalíticos preparados pelo método hidrolítico.....	86
3.4.2.1 Composição das amostras preparadas pelo método cromatográfico para avaliação da influência dos catalisadores Cu/Ni e Cu/Co nos catalisadores binários suportados em zircônia e alumina.....	87
3.4.3.1 Composição das amostras preparadas pelo método hidrolítico, para avaliação do conteúdo dos catalisadores suportados em zircônia.....	87
3.4.4.1 Composição das amostras preparadas pelo método hidrolítico, influência dos elementos de transição nos catalisadores binários.....	88
3.4.5.1 Composição das amostras preparadas pelo método hidrolítico para avaliação dos catalisadores ternários.....	89
4.1.1 Análise química por fluorescência de raios X da zircônia, calcinação a 900 °C.....	98
4.2.1.1 Condições experimentais de preparação das soluções de alimentação para obtenção das microesferas a serem utilizadas como suporte catalítico.....	100
4.3.1.1 Análise química por fluorescência de raios X. Composições dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico.....	113

<b>Tabela</b>		<b>Página</b>
4.3.2.1	Resultados das análises por espectrometria de emissão/induzido (ICP) dos íons de Cu e Ni não retidos nas microesferas de zircônia.....	114
4.4.1.1	Área de superfície das amostras ZH6 e AH1 preparadas pelo método hidrolítico e calcinadas em diferentes temperaturas...	116
4.5.2.1	Resultados da reforma a vapor do etanol sobre diferentes sistemas catalíticos preparados pelo método hidrolítico.....	129
4.6.1	Teores de carbono depositado sobre as amostras (ZH6 e AH1) durante a operação de reforma do etanol, determinado por radiação de infravermelho.....	143
4.7.1.1	Área de superfície específica e volume dos poros, determinados por análises de adsorção gasosa (BET) dos catalisadores ternários calcinados a 450 °C.....	146
4.7.3.1	Teores de carbono depositado sobre as amostras (ZH6EA, ZH6EY e ZH6ECe) durante a operação de reforma a vapor do etanol, determinado por radiação de infravermelho.....	151

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
2.2.1 Diagrama de blocos das etapas de geração de eletricidade a partir da reforma a vapor do etanol.....	14
2.5.2.1 Formula química estrutural do etanol.....	23
2.5.2.2 Processo de conversão da biomassa, Ciclo do CO <sub>2</sub> .....	25
2.8.1.1 Estruturas prováveis do hidróxido de zircônio.....	54
2.10.5.1 Diagrama de mudança do pH, ligantes de H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> ou O <sup>2-</sup> .....	70
3.1.1.1 Diagrama de blocos das etapas de abertura da zirconita e de obtenção dos cristais de zircônio, adotado neste trabalho.....	75
3.3.1.1 Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo processo hidrolítico.....	79
3.3.1.2 Esquema da unidade de obtenção dos catalisadores pelo método hidrolítico.....	81
3.3.2.1 Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método cromatográfico.....	83
3.3.2.2 Esquema da unidade de obtenção dos catalisadores pelo método cromatográfico.....	84
3.5.1 Diagrama de blocos da reforma a vapor do etanol.....	90
3.5.2 Esquema do sistema empregado na reforma a vapor do etanol....	91
4.2.2.1 Micrografia, obtida por MEV, das microesferas de zircônia. Efeito da temperatura de aquecimento do óleo de silicone.....	102
4.2.2.2 Micrografia obtida por MEV das microesferas de zircônia. Efeito da lavagem com solução alcalina.....	104
4.2.3.1 Análise térmica das microesferas de zircônia.....	105
4.2.3.2 Micrografia obtida por MEV das microesferas de zircônia. Efeito da temperatura de calcinação.....	107
4.2.3.3 Análise térmica das microesferas de alumina.....	108

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
4.2.4.1 Distribuição do tamanho de microesferas de zircônia por faixa granulométrica.....	110
4.3.1.1 Fotografia das microesferas obtidas pelo processo hidrolítico.....	112
4.4.2.1 Difratoograma de raios X das microesferas de zircônia, temperatura de calcinação 450 °C.....	117
4.2.2.2 Difratoograma de raios X das microesferas de zircônia, temperatura de calcinação 600 °C.....	118
4.4.2.3 Difratoograma de raios X das microesferas de zircônia, temperatura de calcinação 900 °C.....	119
4.4.2.4 Difratoograma de raios X, do catalisador Cu/Ni suportado em ZrO <sub>2</sub> . Temperatura de calcinação 900 °C.....	120
4.4.2.5 Difratoograma de raios X, do catalisador Cu/Ni suportado em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Temperatura de calcinação 900 °C.....	121
4.4.3.1 Espectro Raman do catalisador Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> obtido pelo método hidrolítico.....	122
4.4.4.1 Espectroscopia de absorção de infravermelho do catalisador Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> . Efeito da temperatura de calcinação.....	124
4.4.5.1 Espectro UV-visível do catalisador Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> , obtido pelo método hidrolítico.....	125
4.5.1.1 Comparação dos catalisadores Cu/Co e Cu/Ni suportados em ZrO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados pelo método hidrolítico e cromatográfico. Seletividade do hidrogênio em função do tempo de reação de reforma do etanol.....	127
4.5.3.1 Efeito da temperatura da reação de reforma do etanol. Seletividade para os produtos obtidos (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ) sobre o catalisador 2%Cu/5%Ni/ZrO <sub>2</sub> . Condições experimentais; relação molar água/etanol = 3:1.....	132
4.5.4.1 Efeito da relação molar H <sub>2</sub> O/EtOH. Seletividade para os produtos obtidos (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ) sobre catalisador: 2%Cu/5%Ni/ZrO <sub>2</sub> . Condições experimentais: T = 550 °C.....	134

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<p>4.5.5.1 Seletividade para os produtos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>). Comparação dos suportes catalíticos: ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Condições experimentais: T = 550 °C, H<sub>2</sub>O/EtOH = 3:1.....</p>	135
<p>4.5.6.1 Seletividade para os produtos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>). Uso do catalisador 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub> preparado pelo método hidrolítico e calcinado em diferentes temperaturas: (a) T.C. = 450 °C, (b) T.C. = 900°C. Condições experimentais: T.R. = 550 °C, H<sub>2</sub>O/EtOH = 3:1.....</p>	137
<p>4.5.7.1 Seletividade para os produtos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>). Efeito da composição de Cu e Ni no sistema catalítico (a) 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub>; (b) 4%Cu/10%Ni/ZrO<sub>2</sub>; (c) 8%Cu/20%Ni/ZrO<sub>2</sub>.....</p>	139
<p>4.5.8.1 Seletividade para os produtos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>). Efeito do aditivo K ou Na no catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> na reforma a vapor do etanol.....</p>	141
<p>4.6.1 Micrografia, obtidas por MET. Catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, antes e após a reforma do etanol.....</p>	144
<p>4.7.1.1 Difratoograma de raios X dos catalisadores calcinados a 900 °C a) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>.....</p>	147
<p>4.7.2.1 Seletividade para os produtos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>). Efeito da adição de estabilizantes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> no catalisador Cu/Ni. (a) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>; (b)Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c)Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d)Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> .....</p>	149
<p>4.7.3.1 Micrografia, obtidas por MET. Cat. Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) antes da reforma; (b) após a reforma Cat. Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) antes da reforma; (d) após a reforma Cat. Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> (e) antes da reforma; (f) após a reforma..</p>	152

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Aspectos Gerais

A melhoria do padrão de vida das sociedades modernas incluindo a brasileira, está associada entre outros desafios científicos e tecnológicos, ao desenvolvimento de novos processos de geração de energia preferencialmente com a utilização de combustíveis de fontes renováveis, de forma sustentável, que contribuem para a preservação do meio ambiente. O modelo atual que depende, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, não atende a essas características, seja por serem combustíveis não renováveis, seja porque seu processamento e uso geram dióxido de carbono e outros gases poluentes que se acumulam na atmosfera dando origem ao efeito estufa intensificado, responsável pelo aumento da temperatura média da superfície da terra.

A atmosfera, a camada de ar que envolve o planeta terra é constituída por vários gases, os principais são nitrogênio e oxigênio, que juntos, compõem cerca de 99,0% do total e alguns outros presentes em pequenas quantidades, tais como, dióxido de carbono, metano e óxido nitroso, denominados gases do efeito estufa.

O efeito estufa é considerado um fenômeno natural, ou seja, a radiação solar atinge a superfície da terra que absorve a maior parte do calor e reflete o restante para o espaço, desta forma a superfície e a atmosfera da terra são mantidas aquecidas. A quantidade de energia que o planeta absorve e aquela liberada deve ser igual para que a temperatura se mantenha constante. O fenômeno que preocupa os cientistas é em relação ao aumento da concentração dos gases do efeito estufa no ar, que absorvem a luz infravermelha térmica e resulta no redirecionamento de uma maior quantidade de energia térmica refletida e pode aumentar a temperatura média da superfície da terra. Esse fenômeno

denominado de efeito estufa intensificado, pode causar um desequilíbrio na natureza e como consequência nas mudanças climáticas.

Devido à preocupação com as mudanças climáticas ocorridas nos últimos anos em nível internacional, a Convenção das Nações Unidas decidiu por consenso adotar um protocolo sobre as mudanças climáticas, chamado protocolo de Kyoto. Este protocolo estabelece que os países industrializados devam reduzir suas emissões combinadas de gases de efeito estufa pelo menos em 5% em relação aos níveis de 1990, até o período entre 2008 e 2012. Para isso se compromete a buscar novas tecnologias para geração de energia, que permitam reduzir as emissões de gases do efeito estufa e que façam uso mais eficiente dos recursos naturais, priorizando o uso dos recursos renováveis.

O programa brasileiro de uso efetivo de fontes renováveis para geração de energia, de iniciativa do Ministério das Minas e Energia e Ministério da Ciência e Tecnologia, conta com a participação de várias instituições e empresas, com atividades de P&D relacionadas com a chamada "Economia do Hidrogênio". O programa prioriza a utilização da biomassa como fonte renovável, aproveitando o fato de o país ser hoje líder mundial no uso de tecnologias de produção do etanol, como combustível.

Uma das preocupações desse programa é com a geração e distribuição de energia localizada (geração a partir de fontes locais e distribuição na própria região). Com a possibilidade da implantação de sistemas alternativos, como as células a combustível, alimentadas com hidrogênio, obtido da reforma de combustíveis da biomassa, será possível gerar energia no próprio local de consumo, diminuindo as perdas associadas ao transporte de energia e satisfazendo as necessidades de milhões de habitantes que vivem em regiões isoladas e não são atendidas pelas redes de distribuição dos sistemas interligados. Além disso, esses sistemas poderão ser usados também em grandes centros urbanos, fornecendo energia para hospitais, escolas, hotéis e empresas o que permitiria a redução de emissões de dióxidos de carbono ao meio ambiente nas áreas urbanas.

No contexto da utilização das células a combustível no país, é necessário um conjunto de esforços em pesquisa e desenvolvimento não só na área das células a combustível, propriamente dita, mas também, principalmente nas tecnologias para obtenção de hidrogênio, preferencialmente a partir da biomassa, utilizando métodos ambientalmente corretos e economicamente viáveis. Desta forma o uso do hidrogênio na aplicação em células a combustível para produção de energia, no país, terá uma importância fundamental no futuro cenário da economia mundial.

O hidrogênio pode ser gerado por meio de um grande número de processos, envolvendo diversos tipos de combustíveis primários. A escolha do combustível na tecnologia de células a combustível é um aspecto importante a ser considerado no seu desenvolvimento. O uso de combustível proveniente de fontes de energias renováveis para produção de hidrogênio, como exemplo, o etanol tem sido considerado uma rota promissora, por ser menos tóxico e por poder ser obtido de fontes renováveis a partir da biomassa, evitando assim a emissão de CO<sub>2</sub> ao meio ambiente. Nessa rota, o Brasil que já possui uma infraestrutura de produção e distribuição em larga escala desse combustível pode desempenhar um papel relevante no cenário mundial.

Atualmente a rota para produção de hidrogênio pode ser a partir de álcoois, principalmente o etanol, que envolve a reação de reforma a vapor. Essa rota é considerada promissora por apresentar maior eficiência na produção de hidrogênio em relação aos outros processos e não contribui com o aumento da concentração dos gases do efeito estufa. A reforma a vapor consiste numa reação endotérmica de uma mistura combustível/água e tem sua eficiência aumentada com o uso de catalisadores ativos e altas temperaturas.

A estequiometria completa da reação de um mol de etanol produz seis mols de hidrogênio. Segundo (GARCIA e LABORDE 1991) e IOANNIDES 2001, a reforma a vapor do etanol é possível do ponto de vista termodinâmico em temperaturas entre 900 e 1000°C, mas com o uso de catalisadores eficientes a temperatura desta reação pode ser reduzida e por consequência, reduzir o custo do processo.

Em vista disso, pesquisas e inovações tecnológicas, que passam pelo desenvolvimento de novos catalisadores, procurando reduzir os subprodutos indesejáveis e a maximização do produto principal, no caso o hidrogênio, têm sido realizadas em vários institutos, universidades e empresas em todo o mundo.

Os catalisadores a base de metais ativos suportados em óxidos cerâmicos são de fundamental importância para aumentar a conversão e a seletividade do hidrogênio na reação de reforma a vapor do etanol. Entretanto, existem vários desafios no desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes para conversão de compostos orgânicos em hidrogênio. Como o processo de produção de hidrogênio requer altas temperaturas, os desafios são desenvolver catalisadores que apresentem alta estabilidade térmica e elevada atividade para a reação de reforma do etanol com alto rendimento em hidrogênio e resistentes a formação de carbono. Além disso, que tenham um longo período de vida útil, sob as condições operacionais do sistema.

A zircônia por ser extremamente seletiva e apresentar excelente atividade tem sido utilizada como componente padrão de catálise automotiva, na reforma de petróleo, na conversão de  $\text{NO}_x$  para filtração de gases, nas reações catalíticas a altas temperaturas, nas aplicações em cromatografia gasosa, no tratamento de água para consumo doméstico. Dopada com certos elementos químicos, especialmente um óxido metálico, materiais a base de zircônia são também utilizados como catalisadores devido à sua baixa condutividade térmica e boa resistência química, apresentando alto fluxo de separação de compostos gasosos.

A zircônia, devido à presença simultânea de sítios ácidos e básicos em sua superfície, segundo YAO 1984; NAGAI e GONZALEZ 1985; RAJESH e OZKAN 1993, pode ser um material promissor como suporte catalítico por apresentar um aumento da área superficial e excelente atividade. No entanto, apesar de sua boa atividade, a zircônia sofre degradação quando exposta por muito tempo às altas temperaturas, o que resulta na redução da resistência mecânica. A alumina, ítria e céria são consideradas dopantes para estabilização da zircônia. A dopagem da zircônia com esses elementos evita a transformação

tetragonal – monoclínica, com isso melhorando as propriedades mecânicas desses materiais. Vários desenvolvimentos com a finalidade de melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica do suporte catalítico têm sido realizados entre eles o desenvolvimento de suportes zircônia-alumina, zircônia-ítria e zircônia-céria. A combinação das propriedades mecânicas e a estabilidade térmica desses sistemas podem permitir sua aplicação como suportes catalíticos para serem usados na reforma a vapor do etanol. As propriedades físicas e químicas dos sistemas preparados dependem do procedimento sintético usado e do tratamento térmico aplicado.

Os metais nobres tais como platina, paládio, rutênio e ródio, apresentam bom desempenho como catalisadores na reforma do etanol (SALGE, 2005). No entanto, a produção comercial desses catalisadores torna-se inviabilizada devido ao alto custo decorrente de sua escassez (GEORGE, 2005). A substituição dos metais nobres, por elementos de transição de menor custo, é considerada um aspecto econômico importante e pode representar um avanço tecnológico na área de catálise. Portanto, para viabilizar este processo é necessário encontrar catalisadores com alta atividade, seletividade, estabilidade e principalmente baixo custo. Na busca de catalisadores eficientes, uma alternativa é a utilização dos metais de transição. A proximidade dos raios iônicos dos íons di-valentes dos elementos de transição estudados e o número de coordenação oito com o íon  $Zr^{4+}$ , são fatores que justificam a semelhança e a forte interação entre essas espécies.

Os metais de transição são considerados ativos quando usados na reação de reforma a vapor do etanol e por outro lado são menos caros e mais abundantes na natureza, mas alguns são instáveis quimicamente sob certas condições o que torna impróprios para serem usados na reforma a vapor do etanol. Os metais de transição utilizados neste trabalho foram os elementos níquel, cobre, molibdênio, cobalto, cromo e manganês. Sabe-se que esses metais de transição são ativos na reação de reforma a vapor do etanol. No entanto, quando a temperatura da reação atinge 600 °C inicia-se um processo de sinterização, diminuindo a atividade catalítica. Diante desse mecanismo é necessário desenvolver sistemas catalíticos que satisfaçam essas características.

A viabilidade da utilização dos metais de transição como catalisadores na reforma do etanol foram demonstrados em alguns estudos (NAGAI e GONZALEZ 1985; RAJESH e OZKAN 1993; SILVA et al., 1998; CAVALLARO et al., 2001). Já, o uso da zircônia como suporte catalítico estabilizado com alumina, ítria ou céria na forma de microesferas e a adição de metais ativos na forma de sistemas binários e ternários como catalisadores obtidos pelo processo hidrolítico e a caracterização das propriedades desses materiais é um assunto ainda não explorado. Os catalisadores foram selecionados no sentido de promover a reação de reforma do combustível etanol e o suporte catalítico para manter a estabilidade térmica e a resistência mecânica.

Vários métodos de síntese têm sido propostos na literatura, destacando-se aqueles em que a fase ativa é dispersa por impregnação aquosa de sais solúveis ou por impregnação não aquosa de alcóxidos em suporte na forma de óxidos. Existem outros métodos onde a fase ativa é suportada como o método de co-precipitação ou ainda aqueles em que se faz apenas a mistura mecânica dos óxidos. Porém, nesses métodos de sínteses, a dispersão, a concentração da fase ativa, as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores ficam limitadas pelas características do suporte. Dessa forma, grandes esforços têm sido feitos para desenvolver métodos de preparação que maximizem a dispersão da fase ativa de forma homogênea no suporte catalítico.

O método hidrolítico consiste em um processo químico via úmida e baseia-se no processo sol-gel de geleificação interna. Esse método apresenta-se como uma alternativa para aumentar a dispersão e modificar as propriedades da fase ativa/suporte. O fato de o método hidrolítico utilizar precursores em solução aquosa permite um melhor controle da morfologia, homogeneidade e das propriedades texturais e estruturais da fase ativa e do suporte.

A solução de zircônio na forma de nitrato, empregada como matéria prima desta pesquisa foi proveniente da dissolução nítrica do hidróxido de zircônio apresentando uma alta pureza química. Os metais ativos utilizados, tais como, cobre, níquel, cobalto, molibdênio, manganês e cromo também estavam na forma de sais solúveis de nitrato. Para comparação da zircônia como suporte catalítico

empregou-se a alumina a partir de precursores de nitrato de alumínio com pureza de 99,0% em massa, de procedência comercial. Para dar maior estabilidade ao suporte catalítico foram usados estabilizantes de alumínio, ítrio ou cério na forma de nitrato. É importante ressaltar que nos experimentos realizados, empregaram-se para a preparação dos catalisadores, soluções de partida obtidas a partir de matérias primas de elevada pureza química. Todos os experimentos desta pesquisa foram realizados nos laboratórios do CQMA do IPEN.

O desenvolvimento de catalisadores utilizando como suportes catalíticos a zircônia, e como estabilizantes, alumina, ítria ou céria e os metais de transição como metais ativos, visam seu uso na reação de reforma a vapor do etanol para conversão em hidrogênio.

## 1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista a importância tecnológica de produção de hidrogênio para geração de energia elétrica através de células a combustível, o presente trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento e caracterização de catalisadores na forma de microesferas para serem usados na reação de reforma a vapor do etanol.

O trabalho proposto foi dividido em duas etapas. A primeira etapa compreende a definição das condições de preparação e caracterização dos catalisadores, utilizando a zircônia como suporte catalítico. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da dopagem da zircônia com alumina, ítria ou céria na resistência mecânica e estabilidade térmica, o efeito de alguns metais de transição tais como, cobre, cobalto, níquel, cromo, manganês e molibdênio como metais ativos na reforma do etanol para obtenção de hidrogênio.

Estudaram-se nesta etapa as condições de preparação e processamento dos sistemas catalíticos, o efeito da adição dos metais no suporte catalítico, a concentração dos óxidos metálicos e o pH da reação de obtenção das microesferas. Adotou-se o método de hidrólise homogênea como rota de síntese na preparação dos catalisadores, por possibilitar um controle das características físicas e químicas, tais como granulométrica, área de superfície específica e composição química homogênea. Prepararam-se também os catalisadores pelo método cromatográfico para comparação com o método hidrolítico em relação às suas propriedades texturais e estruturais.

A segunda etapa do trabalho teve como objetivo investigar a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores obtidos pelo método hidrolítico e cromatográfico, utilizando a reação de reforma a vapor do etanol na geração de hidrogênio. Estudaram-se nesta etapa os efeitos das variáveis do processo tais como temperatura da reação de reforma a vapor e a relação molar água/etanol, no sentido de se encontrar o máximo rendimento em hidrogênio. Além disso, estudaram-se o efeito do tempo de atividade dos catalisadores.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Células a Combustível

As células a combustível (fuel cells) podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos que utiliza a combinação química entre os gases hidrogênio (H<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>) para gerar energia elétrica, energia térmica (calor) e água. Existe uma diferença significativa entre uma bateria e uma célula a combustível. A bateria tem uma energia química armazenada e é descarregada totalmente com o tempo de uso. As células a combustível, por outro lado, podem ser alimentadas continuamente pelo hidrogênio.

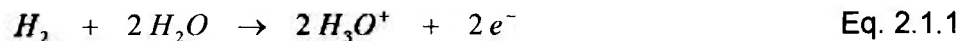
Como as células a combustível convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, seu princípio de funcionamento consiste em converter a energia livre de Gibbs, na oxidação isotérmica do combustível em trabalho elétrico. Este processo não envolve a conversão de calor em energia mecânica. Ao contrário dos motores a combustão, que tem sua eficiência teórica máxima determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre da reação  $\Delta G_R$  e a entalpia da reação  $\Delta H_R$ , segundo a equação descrita abaixo.

$$\eta_{\text{eletroquímico}} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R}$$

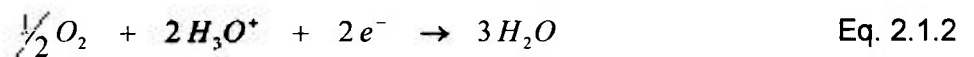
onde,  $\Delta H_R$  representa a energia total da reação e  $\Delta G_R$  a parte desta energia que pode ser convertida em energia elétrica (APPLEBY e FOULKES, 1989).

A conversão do combustível hidrogênio ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos de difusão gasosa separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação do combustível (hidrogênio) ocorre no terminal negativo (-) chamado anodo e a redução do oxidante (oxigênio) ocorre no terminal positivo (+) chamado cátodo (LINDEN, 1984; WENDT e GOTZ, 1997).

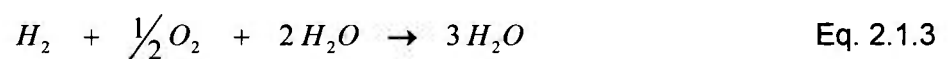
Nestas reações ocorrem à formação de água no catodo e produção de calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico. O gás hidrogênio é cataliticamente dissociado no ânodo formando os prótons  $H_3O^+$  e liberando elétrons de acordo com a equação 2.1.1.



Os elétrons liberados pela separação das moléculas de hidrogênio são conduzidos através de um circuito elétrico externo até o catodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os prótons produzidos na reação anódica são transferidos para o cátodo através do eletrólito, onde são combinados cataliticamente com o oxigênio formando água de acordo com a equação 2.1.2.



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita de acordo com a equação 2.1.3.



Desta forma as células a combustível possuem certas vantagens sobre à combustão porque produzem uma forma eficiente de geração de energia, ou seja, transforma energia química de um combustível em eletricidade, em vez de calor e com isso, o rendimento térmico é mais eficiente. Além disso, o processo não gera gases poluentes como subprodutos, possuem uma construção modular, ocupam pequeno espaço, são silenciosas e flexíveis quanto ao combustível usado (HOHLEIN et al., 2000).

Portanto as células a combustível representam para o futuro a mais importante ferramenta de geração de energia porque pode utilizar o hidrogênio como vetor energético.

### 2.1.1 Tipos de Células a Combustível

As células a combustível são, em geral, conhecidas pelo tipo de eletrólito empregado e a sua temperatura de operação. A natureza do eletrólito e a temperatura de operação são fatores importantes que determinam a identidade da célula a combustível. Quanto à temperatura de operação destacam-se dois grupos principais as de baixa e de alta temperatura de operação.

Na tabela 2.1.1.1 estão resumidos os tipos de células de maior interesse e suas principais características.

Tabela 2.1.1.1: Tipos de células a combustível

	Tipos			
	Membrana	Ácido fosfórico	Carbonatos fundidos	Cerâmicas
	(PEMFC)	(PAFC)	(MCFC)	(SOFC)
Temperatura de operação (°C)	80 a 125	160 a 200	600 a 700	800 a 1000
Eletrólito	Polímero condutor de próton	Ácido fosfórico	Mistura de carbonato de Li/K	Zircônia estabilizada com ítria
Transportador de carga	Íon hidrogênio	Íon hidrogênio	Íon carbonato	Íon oxigênio
Catalisador	platina	platina	níquel	perovskites
Eficiência (%)	40 a 50	40 a 50	50 a 60	45 a 60

Dentre as células a combustível de baixa temperatura de operação (até 200 °C) destaca-se as células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons, ou seja, do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e as células a combustível de ácido fosfórico tipo PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

As células PEM operam a temperaturas relativamente baixas (cerca de 80 °C) devido a este fator, permite partidas rápidas, possuem como vantagens a combinação de alta densidade de potência com alta eficiência na conversão de energia e também por serem compactas e leves, permite operações flexíveis e possuem mobilidade. Desta forma são as mais indicadas para aplicações veiculares. Por outro lado, possuem como desvantagens alto custo da membrana e do catalisador. Este tipo de célula exige alto nível de pureza para o combustível hidrogênio, ou seja, o teor de monóxido de carbono deve estar em torno de 10 a 50 ppm, devido a contaminação do catalisador de platina (Pt).

As células de ácido fosfórico (PAFC) possuem maior desenvolvimento tecnológico até o momento, são as únicas que já possuem módulos comerciais. Apresentam uma ampla aplicação a nível mundial para unidades estacionárias. Várias unidades de 200 kW estão instaladas nos Estados Unidos e na Europa. Estas células geram eletricidade com mais de 40% de eficiência e cerca de 85% do vapor gerado é usado para co-geração de eletricidade. O eletrólito usado é o ácido fosfórico. A temperatura de operação varia entre 160 e 200 °C. Para temperaturas menores o ácido fosfórico torna-se um péssimo condutor iônico e o envenenamento da platina pelo monóxido de carbono no ânodo torna-se mais severo. Este tipo de célula apresenta como desvantagens o uso da platina como catalisador, que é cara, além disso, gera baixa corrente e potência, comparada com outros tipos de células a combustível.

Os inconvenientes relacionados às células de baixa temperatura de operação são os elevados custos vinculados ao polímero utilizado como eletrólito e do eletro-catalisador de platina, utilizado nos eletrodos das células.

As células de alta temperatura de operação tipo SOFC (*SOLID OXIDE FUEL CELL*) e do tipo MCFC (*MOLTEN CARBONETE FUEL CELLS*) são

relativamente tolerantes as impurezas do combustível e são capazes de usar hidrogênio e monóxido de carbono diretamente como combustível ao anodo, não requerem custo externo referente a reforma do combustível.

No grupo de células de alta temperatura, as células de carbonato fundido (MCFC) e as células cerâmicas (SOFC), são adequadas para aplicações estacionárias e co-geração de eletricidade e calor. Mas ainda ocorrem problemas relacionados com os materiais utilizados, devido às altas temperaturas de operação.

As células a combustível a carbonatos fundidos usam uma solução líquida de carbonatos de titio, sódio e/ou de potássio, embebidos em uma matriz formando um eletrólito, altamente condutor de íons carbonatos. Estas células possuem alta eficiência de conversão, ou seja, cerca de 60% ou 85% com co-geração operando a 650 °C. A alta temperatura de operação é necessária para alcançar uma suficiente condutividade do eletrólito. Devido a esta alta temperatura, os catalisadores de metais nobres não são exigidos para os processos eletroquímicos de redução e oxidação na célula, podendo ser utilizado o níquel como catalisador no lugar da platina. Este tipo de célula possui como vantagem tolerância a monóxido de carbono e dióxido de carbono e como desvantagens corrosão do cátodo e difícil controle da interface trifásica.

As células a combustível de óxido sólido é um tipo de célula altamente promissora, que poderá ser utilizada em grandes aplicações de alta potência industrial e estações centrais de geração de eletricidade a grande escala. Um sistema de óxido sólido geralmente utiliza um material cerâmico de óxido de zircônio sólido estabilizado com ítrio, em lugar de um eletrólito líquido, permitindo que as temperaturas de operação alcancem 1000 °C. As eficiências de operação podem chegar a 60% e com co-geração a 85%. Os projetos da tecnologia das células SOFC tipo tubular, estão mais próximos a sua comercialização. As desvantagens deste tipo de célula é que apresentam problemas de expansão térmica dos materiais utilizados e problemas relacionados com a vedação dos sistemas, devido as altas temperaturas de operação.

## 2.2 Etapas dos Sistemas de Células a Combustível

Na figura 2.2.1. é dada uma visão geral das três etapas que envolvem o sistema completo da tecnologia da célula a combustível, partindo de um combustível primário, no caso o etanol, para produzir energia elétrica.

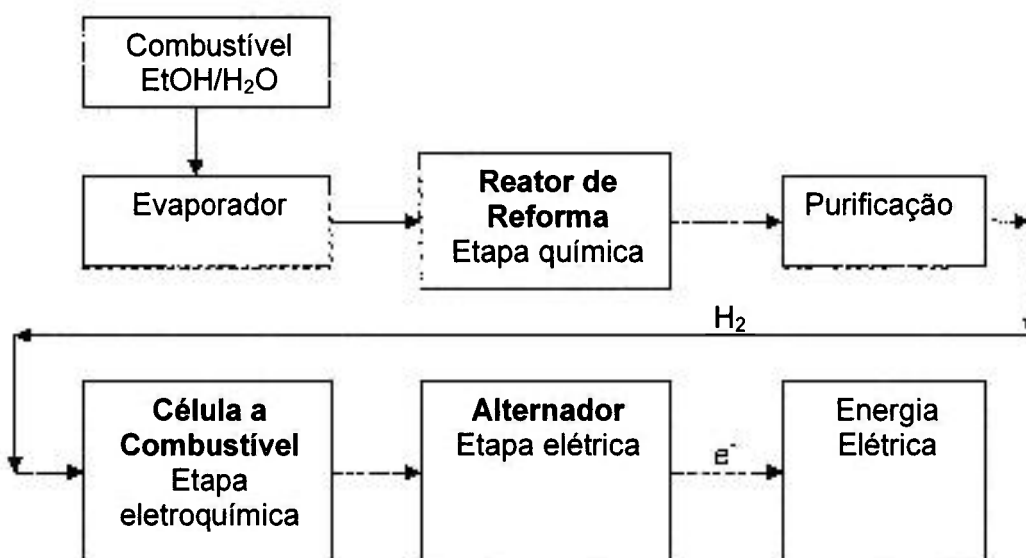


Figura 2.2.1: Diagrama de blocos das etapas de geração de eletricidade a partir da reforma a vapor do etanol.

A primeira etapa está relacionada à reforma a vapor do combustível primário e refere-se ao processamento do combustível líquido (etanol) em uma mistura gasosa, rica em hidrogênio (etapa química). O gás de síntese obtido na etapa de reforma passa por uma etapa de purificação do hidrogênio. O hidrogênio purificado é alimentado no anodo da célula. O oxidante (oxigênio do ar) é alimentado pelo catodo da célula. Na célula ocorre a reação do combustível (hidrogênio) com o oxidante (oxigênio), onde a energia química do combustível é convertida em corrente contínua e energia térmica, gerando água e energia elétrica (etapa eletroquímica). Finalmente, o inversor transforma a corrente contínua em corrente alternada, a qual pode ser utilizada na geração de energia elétrica tanto para uso estacionário como veicular.

Portanto, para o funcionamento contínuo de uma célula a combustível, é necessário o fornecimento de hidrogênio. Para a produção do hidrogênio é necessário o uso de um combustível primário. O Brasil possui um plano de P&D para o programa de sistemas de célula a combustível e sugere uma das linhas de pesquisas como prioritárias a produção de hidrogênio a partir do etanol, um combustível primário obtido de fontes renováveis.

### **2.3 Hidrogênio**

O hidrogênio é o elemento mais simples e mais abundante do universo. Possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido, ou seja, 52.000 BTU/lb ou 120,7 KJ/g (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2003).

No estado natural e sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. Na forma molecular ( $H_2$ ) existe como dois átomos ligados pelo compartilhamento de elétrons – ligação covalente. O hidrogênio normalmente existe combinado com outros elementos, tais como oxigênio e carbono. Como é quimicamente muito ativo raramente permanece sozinho como um único elemento.

Atualmente o hidrogênio é produzido e usado para fins não energéticos. A experiência desta produção e uso traz informações para as possibilidades futuras do uso do hidrogênio nas células a combustível para geração de energia elétrica.

O hidrogênio é o produto final do processamento de outros combustíveis, por isso é considerado como vetor de energia. Tem sido crescentemente estudado e existe um razoável consenso sobre suas vantagens em sistemas de energia do futuro, por ser um combustível limpo, ser obtido de fontes renováveis e por possuir alta quantidade de energia por unidade de massa. Não se pode fazer qualquer análise da situação das células a combustível que não contemple uma avaliação do cenário do hidrogênio, como sua produção, seu armazenamento, distribuição e seu uso final.

A energia gerada pelas células a combustível utilizando o hidrogênio diretamente de cilindros como combustível elimina toda a emissão de CO<sub>2</sub>, por ser um vetor de energia altamente puro, mas por outro lado o gás hidrogênio armazenado em cilindros apresenta um alto grau de periculosidade, pois os cilindros são volumosos e pesados e as tecnologias de armazenamento ainda estão em fase de desenvolvimento.

Portanto, um dos desafios para o desenvolvimento das células a combustível são as barreiras tecnológicas relacionadas com a produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio que poderão dificultar a instalação dos sistemas energéticos. Por estes motivos, o hidrogênio usado no estado gasoso como vetor energético nas células a combustível é mais apropriado para o trânsito de massa, frotas de companhias e carros que operam dentro de uma região, podendo assim retornar para as estações de abastecimento de hidrogênio centralizadas.

Cresce no mundo um movimento em favor da “Economia do Hidrogênio”. Esta expressão refere-se a um sistema de energia baseado no hidrogênio, para produção, armazenamento, distribuição e utilização de energia.

É difícil prever ainda as formas de transporte e armazenamento a serem adotadas. Isso implica em desenvolver sistemas capazes de produzir hidrogênio de forma competitiva e em escalas compatíveis com as opções de geração de energia elétrica no futuro. Portanto uma das características mais importante da “Economia do Hidrogênio” está na substituição da matéria prima obtida dos combustíveis fósseis. O hidrogênio pode ser produzido de diversas fontes de energia e por diversas formas, ou seja, a partir da gaseificação de biomassa, da eletrólise da água, da energia solar ou por produção biológica.

#### **2.4 Aspectos de um Combustível**

As demandas globais de energia devem crescer de 78% a 92% até o ano de 2020. Os riscos associados ao suprimento e impactos ao meio ambiente fazem crescer o interesse em combustíveis “limpos”, seguros e sustentáveis.

O enfoque do Brasil é na implementação de opções promissoras e de maior interesse nacional norteados pela atratividade e viabilidade. A atratividade deve levar em conta, além da eletricidade, outros possíveis produtos, como a produção de hidrogênio. A viabilidade é condicionada pelo estágio científico e tecnológico.

Muitas são as fontes de energia que o homem vem utilizando através dos tempos, porém, é a partir de combustões que ele tem obtido a maior parte da energia da qual necessita.

As combustões são consideradas transformações químicas que envolvem a queima de um material combustível na presença de um comburente (geralmente o oxigênio) sendo, freqüentemente, utilizadas com o objetivo de obter energia na forma de calor. Nesse sentido, pode-se dizer que os combustíveis são “geradores de calor”.

No entanto, a produção de calor, embora seja necessária, não é condição suficiente para que um material seja considerado um bom combustível.

Além da capacidade de liberar calor, os combustíveis primários devem apresentar também certas características que garantam um bom desempenho durante sua queima, de acordo com a finalidade à qual estão destinados.

Os combustíveis primários são aqueles avaliados potencialmente em grandes quantidades comerciais e não necessariamente derivados de qualquer outro combustível (BROWN 2001). Etanol, metanol, gasolina e gás natural são exemplos de combustíveis primários atualmente utilizados em diferentes setores das atividades do homem.

Algumas qualidades na escolha de um combustível primário a ser usado para produzir hidrogênio, devem ser levadas em consideração, tais como: a composição química, fácil manuseio, baixa ou nenhuma toxicidade, competitivo do ponto de vista econômico e de preferência ser obtido de fontes renováveis. A tabela 2.4.1. fornece as propriedades do hidrogênio e de alguns combustíveis primários de uso mais comum, como o etanol, metanol, gasolina e gás natural (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1981; HANDBOOK OF CHEMISTRY 1985; AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1976; AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1988).

Além das características como a volatilidade e inflamabilidade um dos aspectos a ser considerado na escolha de um combustível é sua eficiência, avaliada em relação à quantidade de calor que é capaz de produzir. A quantidade de calor liberada por unidade de massa do combustível é referida como seu poder calorífico, geralmente expresso em Kcal/Kg ou KJ/Kg.

Analisando os dados das propriedades dos combustíveis pode-se comparar a quantidade de calor produzido na combustão, usando a mesma massa. Assim percebe-se, por exemplo, que na combustão de um quilograma de hidrogênio é obtida uma quantidade de calor cerca de três vezes maior (61,0 BTU/lb) do que a obtida na combustão da mesma massa de gasolina (20,4 BTU/lb) e 5 vezes maior que do etanol (12,8 BTU/lb). Por outro lado, o etanol possui uma quantidade de calor de combustão maior que o metanol, além disso, é o único combustível primário obtido de fontes renováveis, em grande escala.

Tabela 2.4.1: Propriedades de alguns combustíveis mais utilizados

Propriedades	Combustíveis				
	Etanol	Metanol	Gasolina	Gás Natural	Hidrogênio
Fórmula química	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$	$C_4$ a $C_{12}$	$CH_4$	$H_2$
Peso molecular	46,07	32,04	100 a 105	16,04	2,02
Composição:					
massa (%)					
- carbono	52,2	37,5	85 a 88	75	0
- hidrogênio	13,1	12,6	12 a 15	25	100
- oxigênio	34,7	49,9	0	-	0
Viscosidade					
(centipoise)	1,19	0,59	0,37 a 0,4	-	-
Limite de inflamabilidade:					
Volume (%)					
- menor	1,9	7,3	1,4	5,3	4,1
- maior	4,3	36	7,6	15	74
Calor latente de vaporização:					
(BTU/lb)	396	506	150	219	192
Poder calorífico:					
(BTU/lb)					
- maior	12,80	9,75	18,8 a 20,4	23,6	61,0
- menor	11,50	8,57	18,0 a 19,0	21,3	52,0

A necessidade de obter hidrogênio puro, a partir de fontes primárias, é um desafio de grande importância (JOST, 2000; HOHLEIN et al. 2000; WESTERHOLM, 1999). A seguir será destacado as vantagens e desvantagens de diferentes combustíveis primários.

## **2.5 Combustíveis Primários**

Os combustíveis primários podem ser obtidos de fontes não renováveis (combustíveis fósseis) e fontes renováveis (biomassa).

### **2.5.1 Combustíveis de Fontes não Renováveis**

#### **a) Metanol**

Os institutos de pesquisas e as indústrias vêm pesquisando a possibilidade do uso do metanol para produção de hidrogênio. Células a combustível a metanol têm o potencial de reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> em até 30%, comparado com os veículos convencionais de hoje, ou seja, veículos automotivos movidos a combustíveis fósseis.

Atualmente, o metanol é produzido do gás natural, que é encontrado em grandes quantidades em várias partes do mundo. Outra fonte de metanol seria proveniente de fontes renováveis de energia como resíduos de madeira e sobras orgânicas, mas esta tecnologia de produção de metanol não está disponível atualmente.

Embora não exista atualmente uma infra-estrutura para a produção do metanol, este combustível poderia ser distribuído através das redes de distribuição de combustíveis já existentes (como redes de distribuição de gasolina e etanol).

O metanol possui como vantagem, em relação aos demais combustíveis, menor temperatura de reforma a vapor, ou seja, de 250 a 350 °C

(LIN, 1998). Por outro lado apresenta como desvantagens maior toxicidade, mais volátil e atualmente seu custo de produção é maior em relação ao etanol, além disso, é produzido de fontes não renováveis (MAGGIO et. al., 1998).

### **b) Gasolina**

As indústrias automobilísticas em todo o mundo também estão pesquisando a possibilidade de usar gasolina como combustível primário para geração de hidrogênio nas células a combustível. O atrativo é que veículos movidos por célula a combustível, utilizando a reforma da gasolina não dependem de grandes mudanças na infra-estrutura. Porém, a gasolina é mais difícil de ser convertida em hidrogênio, devido à grande estrutura de sua cadeia carbônica, por consequência, a liberação de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> ao meio ambiente. Desta forma desafios técnicos impedem de se utilizar gasolina em veículos movidos à célula a combustível de estarem disponíveis até o momento, devido à dificuldade em relação à etapa de reforma deste combustível.

Para que seja viável o sistema de célula a combustível utilizando gasolina, uma tecnologia de reforma deste combustível deve ser desenvolvida para transformar a gasolina do estado líquido para gás hidrogênio, com um grande rendimento. Para que isso ocorra, é necessário gastar muita energia para poder quebrar as ligações da cadeia carbônica da gasolina, (AHMED et al., 1997).

### **c) Gás Natural**

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que na temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. O principal componente do gás natural é o metano (em média de 80 a 90% na composição), etano (5 a 15%) e em menor concentração encontra-se o nitrogênio e o gás carbônico dentre outros componentes. Embora a sua composição química varie de acordo com a fonte, o gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando respirado em altas concentrações. Por se apresentar no estado gasoso, possui desvantagem em relação aos combustíveis líquidos, devido aos fatores de manuseio e armazenamento (FRENI, 2001). Para facilitar a

identificação de vazamentos, são adicionados ao gás compostos à base de enxofre (Mercaptanas) em concentrações suficientes para lhe dar um odor marcante.

Antes de usar o metano na reforma a vapor, numa primeira etapa ele deve ser tratado para remover o enxofre e outros contaminantes, tais como, particulados e metais alcalinos. Nesta etapa o gás metano é misturado com uma pequena quantidade de hidrogênio e introduzido sobre um reator contendo um catalisador. A reação de reforma do metano é fortemente endotérmica, e a temperatura do reator deve estar entre 350 e 400 °C.

Na segunda etapa (reforma a vapor do metano) uma molécula de água reage com uma de metano, produzindo uma molécula de monóxido de carbono e três moléculas de hidrogênio. Como o metano é quimicamente estável, o processo requer a presença de um catalisador eficiente e temperatura da reação em torno de 800 °C (MATSUMURA e NAKAMORI 2004).

A vantagem de usar o metano como combustível é que ele produz menos CO<sub>2</sub> por unidade de energia gerada, quando comparado com qualquer outro combustível fóssil (ARMOR, 1999). Possui também outra vantagem, seu preço é menor comparado com outros combustíveis fósseis (AHMET et al. 2002).

## **2.5.2 Combustíveis de Fontes Renováveis**

### **a) Álcool Etilico (Etanol)**

Denomina-se álcool todo composto orgânico que possui o grupo (-OH) ligado diretamente a um carbono saturado. Os álcoois podem ser classificados segundo o tipo de carbono onde se localiza o grupo (-OH). A fórmula química estrutural do etanol é apresentada na figura 2.5.2.1.

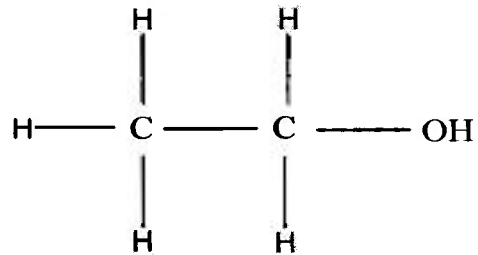


Figura 2.5.2.1: Fórmula química estrutural do etanol.

Assim o álcool etílico (etanol) de fórmula química ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) é um combustível líquido, incolor e inflamável. As moléculas dos álcoois podem fazer pontes de hidrogênio entre si e com as moléculas de água, o que explica o fato de ser solúvel nesse meio. Por serem saturados praticamente não possuem caráter ácido.

A indústria da cana de açúcar no Brasil mantém o maior sistema de produção de energia comercial a partir da biomassa no mundo, através do etanol.

Varias tecnologias têm sido desenvolvidas para geração de energias “renováveis”, em geral baseadas nos benefícios ambientais. O etanol obtido de fontes renováveis (biomassa) tem sido usado em larga escala como insumo energético no Brasil e no mundo. No Brasil, a infra-estrutura para produção e distribuição do etanol já existe e está bem evoluída, colocando o país em posição privilegiada para distribuir combustíveis alternativos. A implantação de sistemas energéticos de células a combustível também poderia dar maior impulso ao uso do etanol, sendo que o país já dispõe de tecnologia para produção comercial de etanol a partir de biomassa com preços extremamente competitivos no mercado internacional.

Deve-se destacar que o etanol é usado em grandes escalas como combustível em motores automotivos, na mistura da gasolina e para o bio-diesel. Com estas possibilidades já existentes, o etanol também pode ser utilizado em larga escala para produção de hidrogênio através do uso de um sistema catalítico

adequado para que ocorra a reação de reforma (transformação do combustível líquido em gás) com maior rendimento possível, neste caso, em hidrogênio. Portanto, nos últimos anos há um grande interesse na produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, para ser usado em células a combustível.

O etanol possui certas vantagens em relação aos outros combustíveis primários. Por ser um combustível líquido é considerado de fácil manuseio, menos tóxico em relação ao metanol (MAGGIO et al. 1998).

É produzido de fontes renováveis e já está implantado o sistema de produção e distribuição no Brasil. Possui menor pressão de vapor, menor ponto de fulgor, maior densidade volumétrica teórica, não requer uso de aditivos à base de Pb, apresenta menor emissão de particulados e orgânicos voláteis e não contribui para o aumento dos gases causadores do efeito estufa, (AMPHLETT et al. 1998; BROWN 2001).

Pode-se observar na figura 2.5.2.2 que, quando o etanol, produzido de fontes renováveis é utilizado como combustível, existe um equilíbrio dos gases do efeito estufa emitidos na natureza, ou seja, o etanol produzido diretamente via fermentação da biomassa, pode ser promissor para controlar a produção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Uma vez que a biomassa absorve o  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera, gerado através da reforma a vapor do etanol e repõe o mesmo  $\text{CO}_2$ , fechando o ciclo. Desta forma, não contribuindo para o agravamento do efeito estufa (IOANNIDES, 2000).

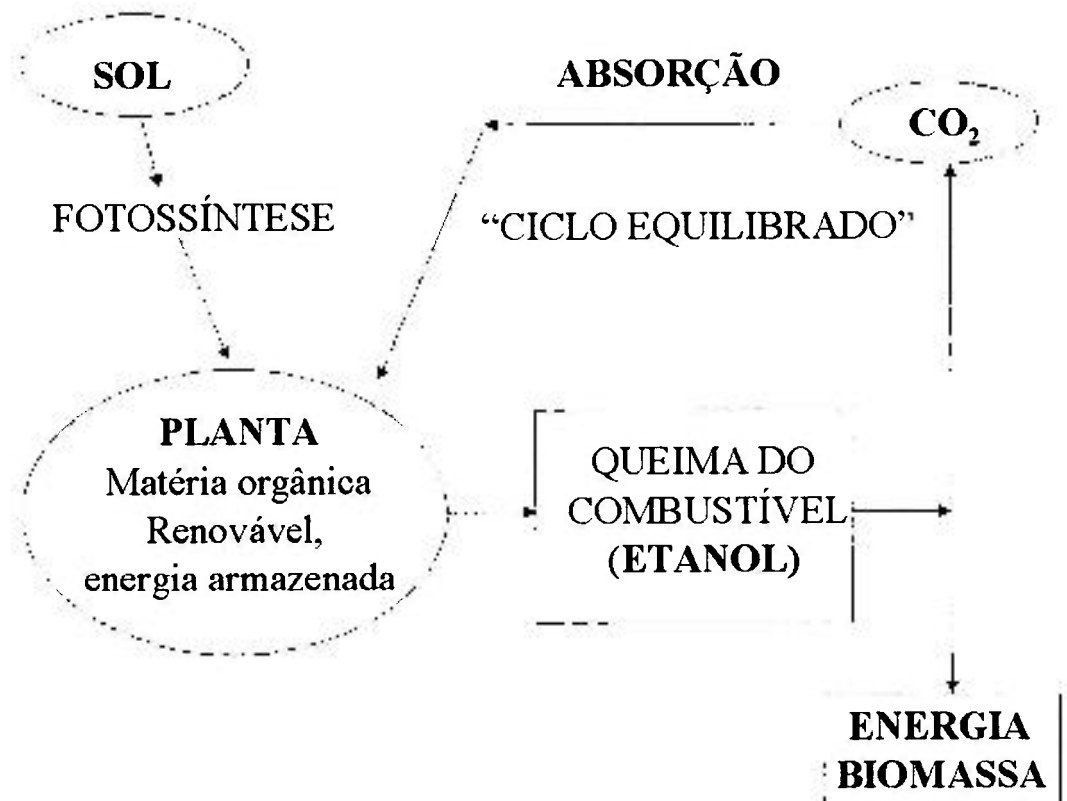


Figura 2.5.2.2: Processo de conversão da biomassa - Ciclo do CO<sub>2</sub>.

Diante deste cenário, utilizou-se o etanol como combustível primário nos testes catalíticos, através da reação de reforma a vapor para geração de hidrogênio.

## 2.6 Tecnologia para Produção de Hidrogênio

A escolha do método de produção de hidrogênio depende da disponibilidade dos recursos, da quantidade e da pureza do hidrogênio exigida. Os pesquisadores estão estudando um grande número de processos para produção de hidrogênio economicamente viável e ambientalmente aceitável.

Esses processos podem ser divididos em duas principais áreas de pesquisa, tecnologia de produção eletrolítica (eletrólise da água) e tecnologia de produção termoquímica (rota catalítica) que incluem a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma auto-térmica que podem ser usadas para produzir hidrogênio a partir de combustíveis primários, tais como, etanol, metanol, gasolina e metano (WILD e VERHAAK, 2000).

### 2.6.1 Eletrólise da Água

A eletrólise da água é considerada um método eletrolítico de produção de hidrogênio e consiste na separação dos elementos hidrogênio e oxigênio da água aplicando uma corrente elétrica. A adição de um eletrólito, como um sal, aumenta a condutividade da água e melhora a eficiência do processo. A carga elétrica quebra a ligação química entre os átomos de hidrogênio e oxigênio e separa os componentes atômicos, criando partículas carregadas. Os íons se formam em dois pólos no ânodo polarizado positivamente, e no cátodo polarizado negativamente. O hidrogênio produzido concentra-se no catodo, enquanto que o oxigênio concentra-se no ânodo de acordo com a equação 2.6.1.1.



Uma voltagem mínima de 1,24 V é necessária para separar os átomos de oxigênio e de hidrogênio, utilizando água pura a uma temperatura de 25 °C e uma pressão de 10 Kg.cm<sup>-2</sup>. Esta tensão varia de acordo com as alterações de pressão e temperatura (ONDA et al. 2004).

A menor quantidade de eletricidade necessária para eletrolisar um mol de água é de 65,3 Watts-hora (a 25 °C). A produção de um metro cúbico de hidrogênio requer 0,14 Kilowatts-hora de energia elétrica ou 4,8 Kilowatts-hora por metro cúbico. Por este motivo este processo é considerado extremamente caro.

### **2.6.2 Reforma com Oxidação Parcial**

O processo de reforma com oxidação parcial é baseado na combustão de um combustível líquido com uma quantidade limitada de oxigênio para evitar a completa oxidação (DAMS et al. 2000).

O processo de oxidação parcial também é operado com o auxílio de um sistema catalítico. Quando um sistema catalítico é usado, a reforma com oxidação parcial pode ser realizada em temperaturas mais baixas e o aquecimento pode ser fornecido diretamente para o catalisador. O processo de oxidação parcial possui as seguintes vantagens: fornece um sistema simplificado destinado para eliminação de água, as características de respostas de transiente são potencialmente melhores, desde que no processo não exista transferência de calor envolvido, dependendo do combustível não existe produção de fuligem e não requer transferência de calor (AHMED et al. 1998). Possui como desvantagens o baixo nível de eficiência, ou seja, baixo teor de hidrogênio no produto gasoso devido a presença do nitrogênio e necessidade de purificação do gás devido à alta quantidade de CO produzido.

### **2.6.3 Reforma Auto-Térmica**

O processo de oxidação parcial e o processo de reforma a vapor podem ser combinados desde que a liberação de calor da reação de oxidação parcial possa ser utilizado pela reação endotérmica da reforma a vapor. Este sistema é conhecido como reforma auto-térmica (DAMS et al. 2000).

Uma vantagem significativa da tecnologia de reforma auto-térmica é a integração térmica direta da fonte de aquecimento (combustão parcial) e a camada catalítica, ou seja, apresenta um melhor balanço térmico.

A desvantagem deste processo é semelhante ao processo de reforma com oxidação parcial, ou seja, baixo nível de eficiência.

#### 2.6.4 Reforma a Vapor

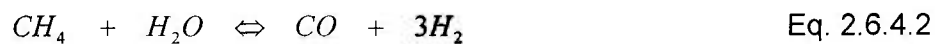
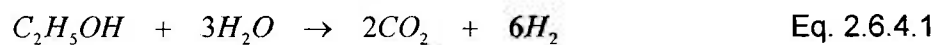
A reforma de um combustível primário pode ocorrer no próprio corpo das células de alta temperatura de operação, principalmente nas SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) e MCFC (Molten Carbonate Electrolyte Fuel Cell) onde se pode aproveitar o calor produzido no módulo para as reações químicas de reforma. Nas células de baixa temperatura de operação não é possível este aproveitamento, sendo necessário um reator de reforma separado para que ocorra a reação de reforma do combustível primário (ACRESS et al. 1997).

O gás hidrogênio pode ser produzido pela reforma a vapor de combustíveis primários, usando um reator de reforma na presença de um catalisador adequado às condições da reação. O uso de catalisadores na reação de reforma do etanol resulta em menores temperaturas de operação e menor tempo de reação, além de reduzir o consumo de energia usada no processo e maximizar o rendimento em hidrogênio.

O manuseio do gás hidrogênio armazenado em cilindros pode ser perigoso, devido à formação de uma mistura explosiva de hidrogênio e oxigênio do ar, a qual possui baixo limite de inflamabilidade. O processo de reforma a vapor utilizando um combustível primário é, porém, um caminho viável para resolver o problema de manuseio do hidrogênio. Desta forma a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do etanol pode viabilizar o uso deste combustível como vetor de energia, removendo as dificuldades de estocagem e distribuição.

O processo de reforma a vapor é considerado promissor e apresenta as seguintes vantagens em relação aos outros processos: não requer oxidação do combustível, possui maior eficiência, tamanho reduzido do sistema como um todo e produz alta concentração de hidrogênio (BROWN 2001; MING et al. 2002). Diante deste contexto adotou-se o processo de reforma a vapor para realizar os testes catalíticos para geração de hidrogênio.

A reação de reforma a vapor do etanol utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono e envolve a reação do etanol com vapor em superfícies catalíticas. Para que ocorra a quebra da ligação dos reagentes é necessário o fornecimento de energia, logo estamos diante de um processo endotérmico. A reação estequiométrica para máxima produção de hidrogênio corresponde à formação de 6 mols de H<sub>2</sub> para 1 mol de etanol (GARCIA e LABORDE 1991; IOANNIDES 2001).



Estas reações são realizadas em duas etapas. Na primeira etapa o etanol é convertido em uma mistura gasosa de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, segundo a equação 2.6.4.1, onde por decomposições e reações paralelas formam-se também CH<sub>4</sub> e CO. Na segunda etapa o CH<sub>4</sub> reage com água para formar H<sub>2</sub> e CO, equação 2.6.4.2, sendo que parte do CO reage com água para formar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, conforme a equação 2.6.4.3. Nestas reações os parâmetros mais importantes são temperatura, relação molar água/etanol. Além disso, para maximizar o rendimento em hidrogênio é necessário conhecer os efeitos destas variáveis sobre a composição do produto gasoso. A partir dessas reações será necessária uma etapa de purificação do hidrogênio, antes de ser usado nas células a combustível.

O princípio de funcionamento da reforma a vapor do etanol pode ser descrito da seguinte forma: a reação catalítica ocorrida na fase gasosa é realizada através dos catalisadores os quais possuem uma estrutura porosa contendo os metais ativos. Os reagentes e os produtos difundem através das estruturas dos catalisadores, enquanto o calor da reação é fornecido e removido por condução. Na reforma os catalisadores são distribuídos dentro de um tubo concêntrico onde são aquecidos com alto fluxo de calor.

A reforma a vapor do etanol com o auxílio de um catalisador necessita de altas temperaturas de operação, ou seja, na faixa de 450 a 650 °C para produção de hidrogênio com alto rendimento. Devido à necessidade de operar nestas temperaturas ocorrem vários problemas, sendo um deles a estabilidade do catalisador, devido à tendência do vapor em sinterizar o suporte e o catalisador, embora o maior problema esteja na formação de carbono na superfície do sistema catalítico.

Verificou-se através da literatura que diferentes tipos de tecnologias associadas com as células a combustível (no caso da reforma a vapor) encontram-se em estágios bastante distintos de desenvolvimento tecnológico.

Apesar do processo de reforma a vapor ser conhecido, ele é usado extensivamente para produzir hidrogênio para aplicações químicas, mas a literatura sobre a reforma do etanol para obtenção de hidrogênio a ser utilizado em células a combustível é muito escassa, por ser um assunto relativamente recente. Alguns autores reportaram sobre a utilização de alumina como suporte catalítico, mas a utilização da zircônia estabilizada como suporte catalítico na reforma a vapor do etanol é um assunto pouco explorado. Nos últimos anos foram publicados alguns trabalhos sobre experimentos empregando diferentes sistemas catalíticos, como descritos a seguir.

LUENGO et al. (1992) utilizaram níquel-cobre-cromo suportados em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na reforma a vapor do etanol. Operando o reator de reforma na faixa de temperatura de 300 a 550 °C e variando a relação molar água/etanol de 0,4 a 2,0; os autores concluíram que o sistema catalítico 4%Ni/0,75%Cu/0,25%Cr suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou-se altamente ativo na gaseificação do etanol, obtendo-se uma seletividade de 58,3% em  $\text{H}_2$ .

A reforma do etanol foi estudada por (CAVALLARO e FRENI 1996), utilizando um catalisador de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . As condições de operação do processo foram temperaturas entre 527 e 727 °C e pressão acima de 100 bars, tendo como base um modelo cinético. Para temperatura acima de 357 °C, foi obtido o equilíbrio para sistemas catalíticos de  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO/CuO/SiO}_2$  e

nenhuma quantidade de produto residual foi formado para relação  $H_2O/C_2H_5OH$  mesmo em relação menor que 3 mol/mol. Em um trabalho mais recente CAVALLARO (2000), estudou a reforma do etanol utilizando um catalisador de  $Rh/Al_2O_3$ . Uma relação de 8,4 mol/mol de  $H_2O/C_2H_5OH$  foi usada para simular a composição de um combustível ambientalmente limpo a partir da fermentação de vegetais provenientes da biomassa. As temperaturas estudadas foram na faixa de 550 °C a 650 °C. O autor conclui que o suporte de  $Al_2O_3$  promove a desidratação do álcool, enquanto todas as outras reações são catalisadas pelo ródio. Para temperatura da reação em 650 °C, não ocorreu nenhuma formação de resíduo e o catalisador manteve-se ativo por várias horas.

MARINO et al. (1998) estudaram o efeito de diferentes cargas de cobre sobre o sistema catalítico  $Cu/Ni/K/\gamma Al_2O_3$ . Eles encontram aceitáveis performances para hidrogênio operando a baixas temperaturas (300 °C), na reforma do etanol e concluíram que o cobre é o agente ativo e o níquel promove a ruptura da ligação C-C, aumentando a seletividade do hidrogênio. Em um trabalho mais recente MARINO et al. (2004) estudaram a gaseificação do etanol usando um catalisador de  $Cu/Ni/K/\gamma Al_2O_3$ . A reação de reforma a vapor foi realizada à baixa temperatura (300 °C) e à pressão atmosférica. Foram investigados a influência do efeito difusional, o tempo de residência, a relação molar água/etanol e a distribuição dos produtos gasosos. Os autores concluíram que a gaseificação do etanol a 300 °C usando o catalisador de  $Cu/Ni/K/\gamma Al_2O_3$  foi favorecida pela diminuição da resistência difusional, alto tempo de residência e baixa relação água/etanol. Foi sugerido que o mecanismo ocorrido na reação envolve os sítios de cobre e níquel.

KLOUZ et al. (2002) estudaram o efeito da temperatura da reação e da relação molar água/etanol em um processo de reforma a vapor usando um sistema catalítico de  $Ni/Cu/SiO_2$ . Os resultados mostraram-se satisfatórios em relação à produção do hidrogênio, ou seja, usando altas temperaturas de reação (600 °C) e alta relação molar água/etanol (3,5) foi favorável no sentido de maximizar o rendimento em hidrogênio e limitar a formação de  $CH_4$  e de depósito de carbono na superfície do catalisador.

BREEN et al. (2002) estudaram uma série de metais de transição suportados em vários óxidos e investigaram a atividade desses catalisadores na reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. Os parâmetros usados na reação de reforma foi temperatura entre 400 e 750 °C e relação molar água/etanol em 3:1. Os autores concluíram que, utilizando alumina como suporte catalítico os catalisadores usados são mais ativos à baixa temperatura de operação, para a desidratação do etanol. Para altas temperaturas, obteve-se uma maior produção de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e menor produção de CH<sub>4</sub>. A ordem de atividade dos elementos foi Rh > Pd > Ni = Pt. Para os catalisadores suportados em céria/zircônia a formação de eteno não foi observada e a ordem de atividade dos elementos foi Pt > Rh > Pd. O suporte de céria/zircônia mostrou-se mais ativo em relação ao suporte de alumina.

FATSIKOSTAS et al. (2002) estudaram a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, utilizando um sistema catalítico de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtido pelo método de impregnação. Foram investigados os seguintes parâmetros, temperatura da reação, relação molar água/etanol e velocidade da reação. Os resultados revelaram que o catalisador de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta atividade e seletividade para produção de hidrogênio e grande estabilidade na reforma a vapor do etanol. O aumento da estabilidade deste catalisador deve ser devido à limpeza do carbono depositado sobre a superfície de níquel pelas espécies de oxicarbonato de lantânio, as quais, estão presentes nas partículas de níquel sob certas condições da reação. Em um trabalho mais recente FATSIKOSTAS et al. (2004) estudaram o mesmo sistema catalítico (Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obtido por diferentes métodos de preparação, tais como sol-gel, impregnação e adsorção. Os autores concluíram que o método sol-gel apresentou melhores resultados na seletividade do hidrogênio em relação aos outros métodos.

LIORCA et al. (2002) estudaram a eficiência de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol usando um catalisador de cobalto. O catalisador de cobalto foi preparado pelo método de impregnação usando diferentes suportes tais como, MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dentre estes suportes catalíticos estudados ZnO mostrou melhor

performance. Utilizando o sistema catalítico Co/ZnO, obteve-se uma conversão de etanol de 100% e seletividade para hidrogênio de 73,8%. Em um trabalho recente LIORCA et al. (2004) estudaram o efeito da adição de sódio sobre o catalisador de Co/ZnO para produção de H<sub>2</sub> a partir do etanol. O catalisador foi preparado pelo método de co-precipitação. As quantidades de sódio adicionadas aos sistemas catalíticos, foram 0,06; 0,23; 0,78 e 0,98% em massa. As condições de reforma a vapor do etanol foram, temperatura da reação entre 250 a 450 °C e relação molar etanol:água igual 1:13. Os autores concluíram que a reforma a vapor do etanol procede via hidrogenação do etanol para acetaldeído e reforma do acetaldeído através de espécies de acetato utilizando o catalisador de Co/ZnO. O efeito da adição de sódio sobre o catalisador de Co/ZnO também foi demonstrado. O melhor rendimento encontrado foi de 74,2% em H<sub>2</sub> para uma temperatura de reforma em 400 °C e a quantidade de sódio no catalisador de 0,78%.

SRINIVAS et al. (2003) usaram um sistema catalítico de NiO suportado em CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> na reforma a vapor do etanol e investigaram a relação Ce/Zr sobre níquel, utilizando o método de preparação hidrotérmico. Os catalisadores foram preparados pelo método hidrotérmico usando uma autoclave rotativa, variando a quantidade de NiO de 1 a 40% em peso e a relação de CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> de 1:10, 1:1 e CeO<sub>2</sub> puro. Os catalisadores preparados apresentaram boa estabilidade e atividade catalítica na reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que o conteúdo de níquel, a relação Ce/Zr e a área de superfície específica, influenciam na atividade catalítica. Os catalisadores contendo uma relação mássica Ce/Zr igual a 1, foram superiores em relação a outras composições. O sistema catalítico com composição 40%NiO/30%CeO<sub>2</sub>/30%ZrO<sub>2</sub> manteve-se estável por 500 horas de operação de reforma a vapor do etanol.

FRENI et al. (2003) investigaram a reforma a vapor do etanol usando um catalisador de níquel e cobalto suportado em MgO preparado pelo método de impregnação. As condições usadas nos testes catalíticos foi temperatura da reação de reforma do etanol em 725 °C e a mistura de alimentação água/etanol de 8,4 mol/mol. Os resultados indicaram que o catalisador de Ni/MgO possui boas propriedades e mostrou-se eficiente na produção de hidrogênio a partir da

reforma a vapor do etanol. O catalisador de níquel apresentou maior atividade e seletividade para  $H_2$  em relação ao catalisador de cobalto e como consequência uma menor tendência do níquel metálico a ser oxidado durante a reação. Os autores concluíram que os catalisadores de níquel e cobalto são afetados pela sinterização inicial devido à presença de excesso de água na reação a vapor, embora o processo de sinterização afete somente as partículas metálicas menores. O suporte de MgO teve melhor performance para altas temperaturas (650 °C), apresentando pequena formação de carbono.

LIGURAS et al. (2003) investigaram o desempenho catalítico, usando metais nobres como Rh, Ru, Pt e Pd suportados em  $Al_2O_3$ , MgO e  $TiO_2$  preparados pelo método de impregnação, na reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. Os autores encontraram que para pequenas quantidades de catalisadores o ródio é significativamente mais ativo e seletivo para formação de hidrogênio, comparado com rutênio, platina e paládio. O desempenho do catalisador foi melhorado ainda mais, com o aumento de Rh de 0,5 para 2,0% em peso no sistema catalítico, levando a uma maior conversão do etanol e seletividade para o hidrogênio. Os autores concluíram que para temperaturas entre 600 e 800 °C e usando uma relação molar água/etanol 3:1, o catalisador com 5% de Rh suportado em  $Al_2O_3$  é capaz de converter completamente o etanol com seletividade para o hidrogênio acima de 95%, por um longo período de reação de reforma do etanol.

FRUSTERI et al. (2004) investigaram a estabilidade do sistema catalítico de NiO/MgO adicionando potássio em sua composição na faixa de 1% a 8% em peso, no sentido de melhorar a estabilidade do catalisador. Foram investigadas a estabilidade, a atividade catalítica, a taxa de formação de carbono e a produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que o potássio dopado no sistema catalítico Ni/MgO apresentou-se aceitável na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. O excesso de água usado na alimentação do combustível não afetou a estabilidade do catalisador e contribuiu para melhorar a produção de hidrogênio. A adição de potássio estabiliza o catalisador principalmente no sentido de sinterização do níquel,

enquanto a formação de carbono não foi influenciada pela adição do metal alcalino.

COMAS et al. (2004) estudaram a influência da temperatura variando na faixa de 300 a 500 °C e o efeito da relação molar água/etanol, usando um catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que para temperatura a 300 °C, o etanol reage completamente para formar metano, CO e H<sub>2</sub>, via acetaldeído e etileno. Para temperatura entre 400 e 500 °C a reação de reforma do etanol torna-se significativa sendo que a 500 °C a composição da reação é determinada pelo equilíbrio termodinâmico. Utilizando alta temperatura de operação, ou seja, acima de 500 °C e alta relação molar água/etanol obtiveram um maior rendimento em hidrogênio, aumentando a formação do metano e limitando a formação de carbono na superfície do catalisador, embora tenham constatado que a concentração de CO foi muito alta.

GOULA et al. (2004) estudaram a reação de reforma a vapor do etanol para produção de uma mistura gasosa rica em hidrogênio usando um catalisador comercial de paládio suportado em alumina. Os autores estudaram a atividade e a seletividade do catalisador variando a temperatura da reação, a relação molar água/etanol e o tempo de contato, além disso, foi avaliada a estabilidade do catalisador com o tempo de uso. Os autores concluíram que o catalisador comercial de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta estabilidade e seletividade catalítica para a reação de reforma a vapor do etanol. Também encontraram que uma boa produção de hidrogênio depende da otimização das condições experimentais. A menor formação de CO foi obtida para temperatura em 450 °C. A formação de carbono foi insignificante para a relação molar H<sub>2</sub>O/EtOH igual a estequiométrica.

SUN et al. (2004) desenvolveram um sistema catalítico de níquel suportado em ítria por três métodos distintos. No método 1, o pó de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi misturado com solução de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sob contínua agitação por 6 horas a 90 °C. No método 2, o pó de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi misturado com solução de NiSO<sub>4</sub>, também sob contínua agitação e no método 3 as soluções de NiSO<sub>4</sub>, de K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e a amostra sólida de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram misturados ao mesmo tempo durante 24 horas. A atividade do catalisador foi testada na reforma a vapor do etanol, variando a temperatura

entre 300 e 600 °C. O sistema catalítico de Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta atividade e boa estabilidade na reforma a vapor do etanol e produziu uma mistura gasosa rica em hidrogênio em baixa e média temperatura de operação. A seletividade catalítica do hidrogênio preparado pelos métodos (1), (2) e (3) foram de 53,5, 53,7 e 59,6% respectivamente. A seletividade do hidrogênio para o catalisador preparado pelo método 3 foi maior em relação aos outros métodos. Os autores concluíram que, isto deve ser pelo fato deste catalisador ter apresentado uma alta área de superfície. Desta forma utilizaram o catalisador preparado pelo método 3, a 300 °C onde a conversão do etanol foi de 98% e a seletividade em hidrogênio foi de 38%. A 380 °C a conversão do etanol manteve-se em 98%, mas a seletividade em H<sub>2</sub> passou para 55%. Com o aumento da temperatura da reação de reforma de 380 para 500 °C, a conversão do etanol aumentou para 100%, mas a seletividade em H<sub>2</sub> manteve-se em 55%. Para temperatura de operação em 600°C, o rendimento em hidrogênio foi de 58%.

KADDOURI e MAZZOCCHIA (2004) estudaram a influência das condições de preparação do catalisador de cobalto suportado em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor do etanol. Os sistemas catalíticos foram preparados pelos métodos de impregnação (IMP), sol-gel (SG) e a combinação dos dois métodos (ISG). Os autores concluíram que, a seletividade do H<sub>2</sub> e a distribuição dos produtos dependem do procedimento de preparação dos catalisadores e da natureza do suporte usado. A máxima seletividade obtida para H<sub>2</sub> foi de 62% e 67%, para o catalisador Co/SiO<sub>2</sub> método (ISG) e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> método (IMP) respectivamente. Usando o catalisador de Co/SiO<sub>2</sub> obtido pelo método (SG) a formação de metano foi drasticamente diminuída, enquanto a produção de acetaldeído foi aumentada. Os catalisadores obtidos foram investigados pela técnica de caracterização XPS. Diante dos resultados os autores concluíram que houve uma maior incorporação de espécies ativas de cobalto no suporte de SiO<sub>2</sub> em relação ao suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Além destes estudos, foram publicados alguns trabalhos sobre as condições termodinâmicas empregando-se diferentes sistemas catalíticos na reforma a vapor do etanol.

GARCIA e LABORDE 1991, examinaram o equilíbrio termodinâmico na reforma a vapor do etanol para produzir hidrogênio. A variação da pressão foi de 1 a 9 atmosferas, a temperatura na faixa de 127 °C a 527 °C e a relação da mistura água/etanol foram na faixa de 0,1 a 1,0. As melhores condições para produção de hidrogênio foram temperaturas maiores que 377 °C, pressão atmosférica e água em excesso na mistura de alimentação. Nestas condições o metano é minimizado e a formação de carbono é termodinamicamente reduzida.

VASUDEVA et al. (1996) realizaram outro estudo de equilíbrio termodinâmico da reforma do etanol, sob condições favoráveis para formação do carbono. A reação de equilíbrio do hidrogênio apresentou um rendimento de 5,5 mols por mol de etanol na alimentação. Os resultados obtidos diferem de GARCIA e LABORDE sob as condições de formação do carbono.

FISHTIK et al. (2000) realizaram uma análise termodinâmica da produção do hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Neste trabalho, a temperatura de reforma foi entre 427 e 527 °C, com alta relação molar água/etanol. Os autores concluíram que nestas condições a reação do etanol para produção de hidrogênio é predominante e que a quantidade de produtos indesejados, como CO e CH<sub>4</sub> são minimizados.

Um trabalho mais recente sobre análise termodinâmica da reforma do etanol para produção de hidrogênio foi apresentado por IOANNIDES (2001). O autor fez uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol, utilizando célula a combustível de condutor protônico (SPFC), dando ênfase nos dois tipos de aplicações de células a combustível, móveis e estacionárias. Dois tipos de processadores para o etanol foram empregados, nas etapas de reforma a vapor e oxidação parcial. O autor verificou que o etanol diluído com água numa relação 55% v/v água/etanol é mais aceitável do que etanol puro. Usando uma relação molar água/etanol maior que a estequiométrica, reduziu a eficiência na produção de hidrogênio, porque aumentou a necessidade de entalpia para vaporizar a água.

Os trabalhos citados referentes à reforma do etanol, são considerados fundamentais para o conhecimento e desempenho deste trabalho. O desenvolvimento da tecnologia para produção de hidrogênio neste momento é extremamente valioso e a reforma dos combustíveis primários representa a ligação de hidrogênio com as células a combustível. Portanto a reforma de um combustível primário tem um potencial importante no futuro do hidrogênio, sem as restrições impostas pelo uso do gás hidrogênio armazenado em cilindros.

## **2.7 Catalisadores**

Os catalisadores utilizados neste trabalho, como Ni, Co, Cu, Cr, Mn e Mo pertencem aos elementos de transição da tabela periódica. Elementos de transição são aqueles cujo sub-nível de maior energia de seus átomos, é d. Constituem o bloco d, os grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB e VIIIB da tabela periódica.

A tabela 2.7.1 apresenta algumas das propriedades mais importantes dos elementos químicos, cobre, cobalto, níquel, cromo, manganês e molibdênio (WINTER, 1998).

Os metais de transição com mesmo estado de oxidação quando adicionados aos suportes possuem uma estrutura bem definida. Os fatores considerados importantes na dispersão da fase ativa são os estados de oxidação dos íons metálicos, o caráter d e o raio atômico. Esses fatores possuem grande influência na seletividade e atividade dos catalisadores. Os íons metálicos usados como dopantes geralmente são de menor tamanho e menor valência comparados com o íon do suporte usado. Quando os íons de menor valência são substituídos por íons de maior valência existe a criação de espaços na estrutura, criando vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias criadas na estrutura do suporte possuem uma função importante na estabilização do sistema catalítico.

Tabela 2.7.1: Propriedades química dos elementos, cobre, cobalto, níquel, cromo, manganês e molibdênio (WINTER, 1998).

Elementos	Cromo	Molibdênio	Manganês	Cobalto	Níquel	Cobre
Símbolo	Cr	Mo	Mn	Co	Ni	Cu
Grupo	6	6	7	8	9	10
N° oxidação (mais comum)	+3	+6	+2	+2	+2	+2
N° atômico	24	42	25	27	28	29
Massa atômica	52,0	95,94	54,9	58,9	58,7	63,5
Volume atômico (cm <sup>3</sup> )	7,23	9,38	7,35	6,69	6,59	7,11
Raio atômico (cm <sup>3</sup> )	1,17	1,45	1,17	1,16	1,15	1,17
Raio iônico (Å)	0,84	0,73	0,80	0,74	0,72	0,72
Raio covalente [pm]	127	145	139	126	121	138
Comprimento da ligação (M-M) [pm]	249,8	272,5	273,1	250,6	249,2	255,6
Eletronegatividade (escala Pauling)	1,66	2,16	1,55	1,88	1,91	1,90
Configuração eletrônica	[Ar] 3d <sup>5</sup> .4s <sup>1</sup>	[Kr] 4d <sup>5</sup> .5s <sup>1</sup>	[Ar] 3d <sup>5</sup> .4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>7</sup> .4s <sup>1</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup> .4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> .4s <sup>1</sup>

A seguir será dada uma visão geral das ocorrências desses elementos de transição, segundo Anuário Mineral Brasileiro – Departamento Nacional de Produção Mineral (AMB/DNPM, 2001) e algumas de suas propriedades químicas.

### 2.7.1 Níquel

Na crosta terrestre o níquel é o vigésimo quarto elemento mais abundante da terra. O níquel não ocorre como metal nativo. Os seus principais minérios são os sulfuretos, os silicatos e os arsenatos.

A Austrália possui as maiores reservas mundiais de níquel com 19,3% seguida de Cuba com 16,4%, Canadá 10,7%, Indonésia 9,3%, África do Sul 8,6% e Rússia 6,6%. O Brasil classifica-se na 9ª posição em reservas mundiais. A Rússia detém o primeiro lugar como produtor mundial de níquel, com 86% da produção. Em segundo lugar vem o Canadá, seguido pela Austrália. O Brasil ocupa a 11ª colocação, como produtor mundial de níquel.

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não ferrosas para consumo no setor industrial. O óxido de níquel e os sais de níquel são muito usados como catalisadores em diversos processos químicos.

A química dos compostos de níquel está praticamente limitada ao estado de oxidação +2, podendo existir em solução aquosa tanto como íons simples de  $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ , que são verdes, como íons complexos. Adicionando-se base a essas soluções aquosas, há precipitação do hidróxido de níquel +2, cor verde claro, que desidratado termicamente, fornece NiO finamente dividido que é negro. Os íons complexos de níquel são tão numerosos quanto os de cobalto e estáveis à oxidação pelo ar.

### 2.7.2 Cobre

O cobre é um dos metais mais antigos da civilização mundial. Sua importância na história da humanidade marcou uma época denominada "Idade do Bronze". Na atualidade, o cobre mantém sua relevância para o homem, graças às suas características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial.

O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais. Existem dois grupos de minerais: os primários ou sulfatados que ocorrem em zonas mais profundas da crosta terrestre com maior teor em cobre e os oxidados ou secundários, de origem mais superficial, de menor teor em cobre. Os minerais com maior interesse comercial são a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), que possui 79,8% de cobre, e a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) com 34,5% de cobre.

As reservas mundiais de cobre atingiram, em 2002, um total de 970 milhões de toneladas de metal contido. As maiores reservas estão no Chile com 38,2% seguida dos EUA com 7,2% de participação. As reservas brasileiras somaram 17,4 milhões de toneladas de cobre contido, correspondendo a 1,8% das reservas mundiais. O estado do Pará detém cerca de 87,0% de cobre das reservas brasileira.

O cobre, sob a forma pura ou combinada, é utilizado para diferentes finalidades nos seguintes setores da atividade humana: indústria elétrica, eletrônica, automobilística, cerâmica e química. Na indústria química é usado como agente oxidante, como fungicida e opacificador, sendo importante sua aplicação como catalisador.

Os compostos de cobre apresentam números de oxidação +1 (cuprosos) e + 2 (cúpricos). Os primeiros são facilmente oxidáveis, sendo estáveis

somente os compostos muito insolúveis ou os íons complexos; o estado de oxidação +2 é o mais comum observado nos compostos de cobre.

O íon cúprico é aparentemente incolor, pois muitos de seus sais anidros são brancos. Entretanto, sais de cobre +2 hidratados e suas soluções aquosas são azuis, devido à presença do íon cobre +2 hidratado. Em geral soluções aquosas desses sais são ácidas por causa da ocorrência de hidrólise.

### 2.7.3 Cobalto

O cobalto não é um elemento muito abundante na natureza, mas está distribuído nas rochas, no mar, em águas minerais e no carvão. Praticamente todo o cobalto que se produz no mundo provém do tratamento de minérios complexos de outros elementos, como o cobre e níquel. Apresenta propriedades semelhantes às do níquel, com o qual se associa geralmente. Os principais minerais de cobalto são a carrolite, a lineíte, a esmaltite e a cobaltite. Estes minerais encontram-se principalmente no Zimbabwé, na Alemanha, no Canadá, no Marrocos e na Austrália. As principais fontes de cobalto no Brasil estão associadas aos minérios de cobre localizados nos estados de Goiás, Bahia, Minas Gerais e Amazonas.

O cobalto e os seus compostos têm várias aplicações, mas são largamente usados em processos industriais como catalisadores. Como exemplo, o molibdato de cobalto é um catalisador muito utilizado na indústria petrolífera na reforma de petróleo.

O cobalto apresenta estados de oxidação +2 e +3 em seus compostos, sendo o mais comum o +2. Ao contrário do íon ferro +2, o cobalto +2 não se oxida facilmente e suas soluções se conservam indefinidamente, mesmo expostas ao ar. As soluções aquosas de cobalto  $2+$  são cor-de-rosa e contêm o íon hidratado  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

#### 2.7.4 Cromo

As reservas mundiais de cromo no ano de 2002 somaram 7,0 bilhões de toneladas em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido, das quais 77,9% estão concentradas na África do Sul e 5,8% no Casaquistão. As demais reservas estão distribuídas em outros países, como Índia, Estados Unidos e Brasil. A produção mundial de cromo atingiu 13,1 milhões de toneladas, destacando-se como principais países produtores a África do Sul que contribui com 44,2% dessa oferta e Casaquistão com 17,5%. O Brasil, como único produtor de cromo no continente americano, continua com uma participação modesta, com 0,1% das reservas e menos de 1,0% da oferta mundial. As reservas brasileiras de cromo estão distribuídas geograficamente no estado da Bahia 69,2%, do Amapá 26,5% e de Minas Gerais 4,3%.

A cromita ou minério de cromo possui em sua composição proporções variadas de óxidos de cromo, ferro, alumínio e magnésio. Em função da composição dos óxidos presentes, as seguintes espécies de minerais mais importantes são a cromita, a magnesiocromita e a aluminocromita.

Mundialmente, a cromita é consumida pelos setores metalúrgicos, refratário e químico. Na indústria química, cujo consumo atinge 8% da produção mundial de cromita, os produtos derivados do cromo a partir do bicromato têm a sua principal aplicação na manufatura de pigmentos, no curtume de couro e na indústria de tecidos. Compostos de cromo são essenciais nas artes gráficas, em fungicidas e como catalisadores em diversos processos químicos industriais.

A química do crômio é complicada pela existência de vários estados de oxidação, variando de +2 a +6, sendo mais estável o +3 representado por  $\text{Cr}^{3+}$  (crômico). Os compostos de crômio são todos coloridos. Muitos sais crômicos, como nitrato de crômio 3+ ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ), dissolve-se em água dando soluções de cor violeta, devido ao íon crômico hidratado. Soluções de sais crômicos podem ser expostas ao ar, sem haver oxidação ou redução e, em geral, são ligeiramente ácidas devido à hidrólise do  $\text{Cr}^{3+}$ .

### 2.7.5 Manganês

O manganês é um metal distribuído nos ambientes geológicos nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Porém, os óxidos constituem as mais importantes fontes comerciais como, a pirolusita e a manganita. As reservas mundiais de minério de manganês são da ordem de 5,1 bilhões de toneladas, cuja distribuição continental obedece à seguinte proporção: A África do Sul detém as maiores reservas mundiais 78,53%, seguida da Ucrânia 10,2% e do Gabão 3,14%. O Brasil possui aproximadamente 152 milhões de toneladas (3,0% das reservas mundiais).

O minério de manganês ocupa um papel importante no Brasil seja pelas reservas existentes, seja pela produção de ferro-ligas e aço. O consumo ainda abrange a produção de pilhas eletrolíticas, cerâmicas, ligas especiais e produtos químicos.

O manganês apresenta, em seus compostos, estados de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7. A maioria destes compostos é colorida e paramagnética. No estado +2, o manganês existe como íon manganês 2+ ( $Mn^{2+}$ ), um dos poucos íons cor-de-rosa da química. Ao contrário do  $Cr^{2+}$ , o  $Mn^{2+}$  é um agente redutor, desta forma as soluções neutras ou ácidas de seus sais podem ser convertidas quando expostas ao ar. Quando se adiciona uma base ao  $Mn^{2+}$  forma-se um precipitado branco de  $Mn(OH)_2$  que, ao contrário dos sais de manganês 2+, é prontamente oxidado pelo ar ao estado +3.

### 2.7.6 Molibdênio

O metal molibdênio ocorre na natureza, sendo seu principal minério a molibdenita, contendo o dissulfeto de molibdênio. Outros minérios com possível interesse industrial são a powelilita e a wulfenita. O molibdênio também pode ser obtido como produto secundário na extração do tungstênio.

Em termos de reservas de molibdênio, os Estados Unidos possuem em torno de 5,4 milhões de toneladas, correspondendo a 28,4% das reservas mundiais, seguido do Chile com 13,2% e do Canadá com 4,8%. As diminutas reservas brasileiras efetivamente avaliadas estão localizadas na mina de Carajás no estado do Pará. A pequena produção interna de concentrado de molibdênio, nos anos em que existiu, foi proveniente dos garimpos de esmeraldas da Bahia. Nos últimos anos não tem havido produção de molibdênio no Brasil.

O molibdênio aplica-se sobretudo na produção de aços e ligas especiais, com elevada resistência e dureza. Entre outras aplicações, deve referir-se o uso corrente do seu dissulfureto como lubrificante sólido, análogo à grafite. Os compostos de molibdênio são utilizados na indústria de corantes, de pigmentos inorgânicos e também são usados na indústria petrolífera como catalisadores de gasolinas de elevado índice de octanas.

O molibdênio possui número atômico 42 e pertence ao subgrupo do cromo. É considerado um metal com ponto de fusão extremamente alto e excelente resistência à corrosão. O estado de oxidação mais importante do molibdênio é o +6, existente, por exemplo, no trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), um óxido ácido que se dissolve em soluções básicas, formando uma série complicada de oxianions chamados molibdatos, sendo o mais simples deles o  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Nem o  $\text{MoO}_3$  nem os molibdatos são agentes oxidantes eficientes. Quando reduzido, o  $\text{MoO}_3$  pode formar um óxido azul forte, de composição variável.

## **2.8 Suportes Catalíticos**

A tabela 2.8.1, apresenta algumas das propriedades mais importantes dos elementos químicos, zircônio, alumínio, ítrio e cério, que serão utilizados como suportes catalíticos e estabilizantes neste trabalho (WINTER 1998).

Tabela 2.8.1: Propriedades químicas do alumínio, ítrio, zircônio e cério (WINTER, 1998).

Elementos	Alumínio	Ítrio	Zircônio	Cério
Símbolo	Al	Y	Zr	Ce
Nº oxidação (mais comum)	+3	+3	+4	+4
Nº Atômico	13	39	40	58
Massa atômica	27	88,9	91,2	140,12
Volume atômico (cm <sup>3</sup> )	10	19,9	14	20,7
Raio atômico (Å)	1,25	1,80	1,55	1,85
Raio iônico (Å)	0,67	1,04	0,86	1,01
Raio covalente [pm]	118	162	148	N.I.
Comprimento da ligação [pm]	286,3	255,1	317,9	365,0
Eletronegatividade (escala Pauling)	1,61	1,22	1,33	1,12
Configuração eletrônica	[Ne] 3s <sup>2</sup> .3p <sup>1</sup>	[Kr] 4d <sup>1</sup> .5s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>2</sup> .5s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup> .5d <sup>1</sup> .6s <sup>2</sup>

A seguir será dada uma visão geral das ocorrências dos elementos zircônio, alumínio, ítrio e cério, segundo Anuário Mineral Brasileiro – Departamento Nacional de Produção Mineral (AMB/DNPM, 2001) e suas propriedades químicas.

### 2.8.1 Alumínio

O alumínio é um dos metais mais abundantes em nosso planeta. Constitui 8,8% em peso na crosta terrestre e sua utilização comercial só é superada pelo ferro. As reservas mundiais de alumínio atingiram 32,8 bilhões de toneladas em 2002. Os países da Austrália e Guiné possuem juntos mais de 50% das reservas mundiais. O Brasil aparece em 3º lugar e detém cerca de 2,5 bilhões de toneladas, equivalente a 7,6% do total global. A capacidade de produção mundial gira em torno de 40 milhões de toneladas anuais, das quais 92% são usadas na produção de alumínio metálico e os demais 8% são convertidos em produtos de alumina, que são usados em diversas aplicações comerciais.

A bauxita é a principal matéria-prima utilizada na indústria do alumínio. A alumina na forma hidratada pode ser encontrada no estado natural e também pode ser preparada na forma sintética. A alumina na forma sintética é o resultado do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. A alumina produzida é o principal insumo para a produção do alumínio metálico. A produção mundial de bauxita, em torno de 95%, é utilizada na preparação de alumina, denominada bauxita grau metalúrgico. As bauxitas grau não metalúrgicos ou refratários são empregadas nas indústrias químicas, de abrasivos e de cimento.

O alumínio pertence ao grupo III da tabela periódica e apresenta propriedades tipicamente metálicas, embora seja quimicamente ativo, resiste à corrosão devido à formação de uma película protetora do óxido. A estabilidade da película protetora está relacionada à alta temperatura de fusão do  $Al_2O_3$ , que é superior a 2000 °C (MERCK INDEX, 1976).

O alumínio em contato com o ar une dois de seus átomos a três átomos de oxigênio (íons trivalentes) por meio de ligações iônicas formando óxido de alumínio (PERUZZO & CANTO 1996). O  $Al_2O_3$ , à temperatura ambiente, é encontrado no estado sólido devido às forças elétricas de atração de seus cátions e ânions (FELTRE 1997). Embora não seja tão reativo, o alumínio é um excelente redutor, com altos potenciais de ionização (até 28,44 elétrons volts). A carga

elevada do  $\text{Al}^{3+}$  e seu pequeno raio iônico ( $0,67 \text{ \AA}$ ) são responsáveis por sua grande energia de hidratação. As soluções aquosas de quase todos os sais de alumínio são ácidas, devido a hidrólise do íon  $\text{Al}^{3+}$ . Este íon é certamente hidratado na forma  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Quando se adiciona uma base nas soluções aquosas de alumínio, forma-se um precipitado branco de fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , facilmente solúvel. O íon alumínio de carga tripla pode formar sais por cristalização a partir de soluções aquosas que contêm ânions e cátions de carga simples.

Muitas das propriedades físicas do alumínio estão relacionadas à sua estrutura cristalina de face centrada (CFC). Seus átomos são unidos através de ligações metálicas. Segundo a Teoria da Nuvem Eletrônica, alguns átomos do metal perdem elétrons de suas últimas camadas; esses elétrons permanecem entre os átomos do metal e produzem uma força que mantém os átomos unidos (HARTWIG et al., 1997). Dentre as principais propriedades do alumínio destaca-se sua densidade. Na sua forma pura é mole, mas a adição de outros metais torna-se resistente. Sendo muito leve (densidade  $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ), o alumínio encontra grande uso como material estrutural.

Suportes de alumina preparados por métodos químicos possuem porosidades relativamente altas com boas características para serem usados nas reações de separação dos gases, mas apresentam como desvantagem a sua desativação, devido ao depósito de carbono em sua superfície, quando se utiliza compostos orgânicos.

Da mesma forma que a zircônia, a alumina também apresenta excelentes propriedades tais como: elevada dureza, alta resistência à abrasão e à corrosão. Estes fatores justificam o elevado número de aplicações deste material como refratários, abrasivos, elementos como meio de moagem, próteses e suportes de catalisadores. A alumina pode ser usada como suporte de catalisadores por ser considerada um material de baixo custo de produção, possui propriedades ácidas e básicas moderadas, alta área específica, estabilidade térmica elevada e é fácil controlar suas propriedades texturais.

### 2.8.2 Terras Raras (Cério e Ítrio)

Denominam-se lantanídeos o grupo de quinze elementos da tabela periódica compreendido do elemento de número atômico 57 (lantânio), até o número atômico 71 (lutécio). Os elementos deste grupo possuem propriedades físicas e químicas bastante semelhantes. Outros dois elementos geralmente ocorrem associados aos elementos lantanídeos, possuindo também propriedades semelhantes, o de número atômico 21 (escândio) e o de número atômico 39 (ítrio). Para este grupo de 17 elementos, incluindo o escândio e o ítrio, usa-se o termo “terras raras”.

A denominação “terras raras” dada a esses elementos, não constitui uma expressão muito apropriada. Na realidade, os elementos são metais e não são raros. O cério é o elemento mais abundante entre os lantanídeos. Sabe-se que o túlio é o elemento menos abundante entre os lantanídeos, mesmo assim, é mais abundante que a platina.

Atualmente, são conhecidos muitos minerais contendo quantidades variáveis de terras raras. O interesse econômico limita-se aos que apresentam maior concentração desses elementos que, no entanto, são poucos. Há três minerais do grupo das terras raras que podem ser considerados para a exploração industrial, a monazita, xenotima e a bastnaesita.

A China possui 57,9% das reservas mundiais de terras raras e tem como sua principal fonte a bastnaesita. Em seguida, aparecem a Comunidade dos Estados Independentes (CEI) com 13,7% e os Estados Unidos com 9,2%, cuja principal reserva de terras raras também é proveniente de bastnaesita. O Brasil ocupa a 7ª posição nas reservas mundiais com 0,1% de participação. As reservas brasileiras de terras raras estão distribuídas geograficamente nos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais e Bahia. As reservas mundialmente conhecidas, cerca de 154 milhões de toneladas, continuam sendo insuficientes para a demanda do mercado global.

O campo de aplicações das terras raras é amplo, apresentando muitas áreas que vêm sendo desenvolvidas nos países industrializados. Dentre as áreas de aplicação industrial pode-se destacar a catálise.

### **2.8.2.1 Ítrio**

O ítrio é um elemento químico de transição do grupo IIIB da tabela periódica, de símbolo Y. À temperatura ambiente, o ítrio encontra-se no estado sólido. Na forma metálica é prateado, dúctil e estável em contato com o ar. Ocorre principalmente em rochas ígneas da crosta terrestre, associado aos minérios de lantanídeos, como resultado de seus raios iônicos similares. É usado em processo metalúrgico e na composição de ligas de alumínio e magnésio para dar maior resistência. Seu composto mais importante, o óxido de ítrio, é usado na fabricação de certos vidros. Além disso, é usado em cerâmicas especiais como estabilizante, devido ao fato de seu óxido apresentar elevado ponto de fusão, alta resistência mecânica e baixas características de expansão. Também pode ser usado como catalisador, apresentando boa estabilidade térmica.

### **2.8.2.2 Cério**

O cério também é um elemento químico que pertence ao grupo IIIB da tabela periódica. É o elemento químico mais abundante desse grupo, que é conhecido também como grupo dos lantanídeos ou terras raras. A química do cério é predominante iônica e determinada pelo tamanho de seu cátion trivalente ( $Ce^{3+}$ ).

O cério é um metal dúctil, prateado, maleável, de número atômico 58 e símbolo Ce. Seu estado físico é sólido e encontra-se junto com outros lantanídeos em diversos minerais, como a alanita, bastnaesita, cerita e em particular a monazita, que é um mineral rico em lantanídeos. É obtido mediante a eletrólise de

cloreto de cério ( $\text{CeCl}_3$ ) fundido ou através da redução térmica do fluoreto de cério ( $\text{CeF}_3$ ).

Os compostos de cério são usados como componentes na preparação da liga Misch metal, material empregado em isqueiros, em foguetes luminosos, na fabricação de camisas incandescentes de lampiões, na indústria de vidros e na indústria química e automobilística como catalisador.

Desta forma as demandas por materiais, como cério e ítrio que possuem combinações das propriedades mecânicas, elétricas, óticas, magnéticas, térmicas e catalíticas estão crescendo nos últimos anos.

### 2.8.3 Zircônio

Na crosta terrestre, o zircônio ocorre normalmente associado ao háfnio, na proporção de 50 para 1. A principal fonte de zircônio é a zirconita, que também é conhecida como zircão. Trata-se de um silicato de zircônio de fórmula química  $\text{ZrSiO}_4$ . Em termos teóricos, a composição da zirconita é de 67% em  $\text{ZrO}_2$ , 32%  $\text{SiO}_2$  e 2%  $\text{HfO}_2$ .

Outros minerais de zircônio conhecidos são a baddeleyta e o caldasito. A baddeleyta (óxido de zircônio) é o segundo minério mais importante de zircônio, contém teores de óxido de zircônio que variam entre 96,5 a 98,5%. O caldasito, também conhecido como zirkita, cuja ocorrência só tem registro no Brasil, é um minério de zircônio que se apresenta como uma mistura de zirconita e baddeleyta.

Com relação à distribuição dos depósitos minerais de zircônio, a Austrália, África do Sul, Ucrânia e EUA, totalizam em torno de 84% das reservas mundiais. As reservas brasileiras de minério de zircônio de maior expressão referem-se à zirconita associada à cassiterita que se encontra no estado do Amazonas e nos depósitos de areias monazíticas litorâneas dos estados da Paraíba, Rio de Janeiro e Ceará. No maciço alcalino de Poços de Caldas/MG, estão localizadas as reservas de caldasito com participação de 2,2% no total

nacional. Atualmente, o Brasil ocupa a 6ª posição das reservas mundiais de zircônio, correspondendo a 2,5 milhões de toneladas de  $ZrO_2$ , equivalente à cerca de 5% na participação global.

O zircônio é classificado como um elemento de transição, pertencente ao grupo IV B da tabela periódica de número atômico 40. O estado de oxidação mais estável é o +4, embora seja citada na literatura a existência de compostos bivalentes e trivalentes no estado sólido (HAHN, 1961).

O zircônio não manifesta nenhuma preferência estequiométrica e por apresentar uma alta razão carga/raio iônico, exibe um número de coordenação elevado (6, 7 ou 8), assim como, uma grande variedade de poliedros de coordenação. Como consequência da elevada razão entre carga e o raio iônico, a química das soluções aquosas de zircônio é caracterizada pela hidrólise e pela formação de espécies polimerizadas (FARWORTH, 1985). A tabela 2.8.3.1 apresenta algumas das possíveis formas do zircônio em solução aquosa para várias faixas de pH (ELISON e PETROV, 1965).

Tabela 2.8.3.1: Formas do zircônio em solução (ELISON e PETROV, 1965).

pH	Espécies de Zircônio
0	$Zr^{4+}$ , $Zr(OH)^{3+}$ (monômeros)
0 – 1,0	$Zr^{4+}$ , $Zr(OH)^{3+}$ , $Zr(OH)_2^{2+}$ , $Zr(OH)_3^+$ , $Zr(OH)_4$ (monômeros)
1,0 – 1,5	$Zr(OH)^{3+}$ , $Zr(OH)_4$ (monômeros)
1,5 – 4,0	$Zr(OH)_4$ (monômero)
4,0 – 12,0	$Zr(OH)_4^{4-x}$ (polímero) $[Zr(OH)_4]_n$ (cristais verdadeiros)
> 12,0	zirconatos

A reação de olação ocorre em certas condições de concentração de zircônio e acidez da solução, conduzindo à formação de íons poliméricos, sendo que as hidroxilas podem ser substituídas por ânions presentes na solução. Normalmente, o grau de substituição é determinado pelo pH da solução, pela concentração dos reagentes e pelo grupo a ser substituído. De uma maneira geral, a obtenção de precipitados de hidróxidos de zircônio ocorre pela adição de hidróxidos solúveis em soluções contendo sais de zircônio. Quando este precipitado é submetido a um tratamento térmico, ele exibe características do dióxido de zircônio amorfo, ou seja, quase que completa ausência do grupo OH. Com base neste fato, alguns pesquisadores têm denominado este composto como “óxido de zircônio hidroso”, onde *hidroso* indica que a água está ligada em proporções não estequiométricas.

ZAITSEV (1966) propôs algumas estruturas prováveis dos hidróxidos de zircônio, com base no conhecimento das estruturas de alguns de seus compostos. Na figura 2.8.1.1 são apresentadas as estruturas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  sugeridas por ZAITSEV. Na forma  $\alpha$ , os átomos de zircônio são ligados alternadamente por pontes duplas de hidroxilas e pontes de oxigênio. Na forma  $\gamma$ , são ligados apenas por pontes de oxigênio. Essas estruturas provavelmente ocorrem devido às reações de olação e oxolação, possibilitando a conversão de uma ponte dupla de hidroxilas em ponte de oxigênio.

Os hidróxidos  $\alpha$  e  $\gamma$  correspondem aos compostos de fórmula  $Zr(OH)_4$  e  $ZrO(OH)_2$  (dois grupos OH ligados ao mesmo átomo de zircônio formando espécie oxo-aquo). A forma  $\beta$  pode ser obtida a partir de soluções de cloreto ou nitrato de zirconilo, quando se utilizam altas concentrações de zircônio.

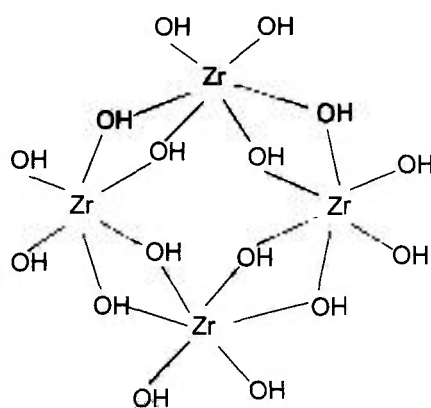
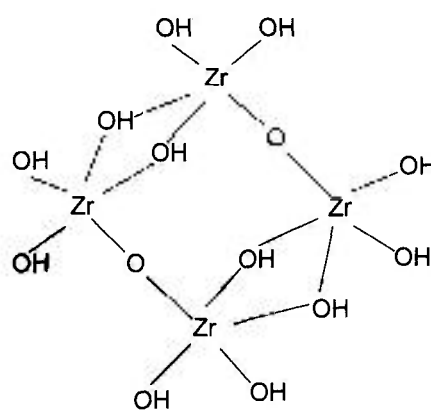
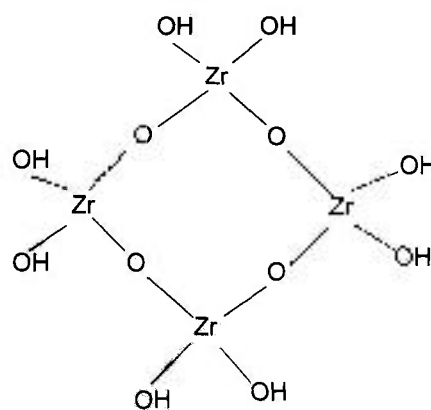
estrutura  $\alpha$ estrutura  $\beta$ estrutura  $\gamma$ 

Figura 2.8.1.1: Estruturas prováveis do hidróxido de zircônio

Dentro de uma grande diversidade de compostos de zircônio são destacados, em termos de aplicações industriais, os produtos como óxido de zircônio, sulfato de zircônio, tetracloreto de zircônio, carbonato de zircônio e hidróxido de zircônio. Dentre esses produtos o hidróxido de zircônio possui maior interesse no seu emprego como composto precursor para zircônia e compostos de zircônio como o nitrato de zirconilo. A obtenção de compostos de zircônio para aplicações comerciais é de grande importância, permitindo a utilização nas indústrias metalúrgica, eletrônica, cerâmica, automobilística e química. Na indústria química vem crescendo seu uso em catálise, devido à combinação de suas propriedades térmicas, mecânica e química.

### 2.8.3.1 Compostos de Zircônio

Os compostos de zircônio contendo os íons hidróxidos, nitratos e óxidos são de interesse para as reações de sínteses.

#### a) Hidróxidos

A adição de soluções alcalinas a soluções aquosas de sais de zircônio provoca a formação de um precipitado amorfo de cor branca, correspondente ao hidróxido de zircônio, segundo ELISON e PETROV (1969). Em relação à estrutura do hidróxido de zircônio, a atração entre o átomo de zircônio e oxigênio de um dos grupos hidroxil pode desencadear um rearranjo, levando à formação de um grupo oxi e outro aquo. Assim, o hidróxido de zircônio pode ser representado como um dióxido de zircônio hidroso ou hidratado ( $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ), onde a água aparece fracamente ligada em proporções não estequiométricas (BLUMENTHAL, 1958). Quando o hidróxido de zircônio é precipitado a partir de soluções aquecidas fortemente ácidas ( $>1$  molar), onde está presente como  $Zr^{4+}$ , o precipitado obtido é hidróxido de zircônio  $Zr(OH)_4$  (ELISON e PETROV, 1969).

### b) Nitratos

A formação do nitrato de zirconilo em soluções aquosas é muito complexa, devido à falta de conhecimento do tipo de nitrato de zirconilo formado, pois são vários os produtos de hidrólise formados pela dissolução do zircônio pelo ácido nítrico. LISTER e McDonald, apud BROWN (1972) investigaram a possibilidade da existência de íons e moléculas presentes em soluções de zircônio no meio nítrico variando a relação  $\text{NO}_3^- / \text{Zr}$  no intervalo de 2 a 4. Neste intervalo os autores encontraram os seguintes íons  $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2,(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  e as seguintes moléculas  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ .

Segundo CHAUVENET e NICOLLE, apud BROWN (1972), o nitrato de zirconilo de composição química  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , é o composto mais comum, obtido em soluções aquosas contendo zircônio e íons nitrato. Com o tempo o nitrato de zirconilo sofre hidrólise formando um outro tipo de nitrato, com a seguinte composição química  $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ .

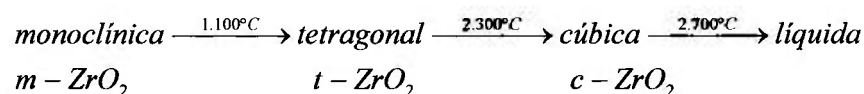
Nos últimos anos vem crescendo o uso do zircônio na forma de nitrato para aplicações nas áreas de catálises e manufatura de outros compostos de zircônio.

### c) Óxidos de Zircônio

Cinco tipos de óxidos de zircônio são citados na literatura:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrO}_3$ . Destes, somente o dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), também denominado de zircônia, se encontra sob forma estável (CLARK et al., 1973; MELLOR, 1947).

A zircônia pura é um composto sólido de cor branca, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão de aproximadamente 2700 °C. O método de preparação usado está em função do grau de pureza requisitado. Industrialmente, a zircônia pode ser obtida mediante a decomposição térmica da zirconita com carbono por ignição a 1400 °C, como também pela calcinação do hidróxido de zircônio à temperatura de 900 °C (BENEDICT et al., 1981).

O polimorfismo é um dos aspectos mais importantes da zircônia. À temperatura e pressão ambiente, a estrutura estável é a monoclinica, que sofre uma transformação em torno de 1100 °C, adquirindo uma estrutura tetragonal. A 2300 °C, a forma tetragonal se transforma na cúbica, tipo fluorita, a qual é estável até o ponto de fusão de 2700 °C (CLOUGH 1985; STEVENS 1986). Essas transformações de fases são apresentadas segundo o esquema abaixo.



Apesar de a estrutura monoclinica ser a fase estável à temperatura ambiente, muitos pesquisadores observaram que a calcinação de certos compostos de zircônio (*nitratos e hidróxidos*) em temperaturas relativamente baixas (*da ordem de 400 a 550 °C*), produz uma zircônia com estrutura tetragonal, a qual é geralmente considerada uma forma metaestável do dióxido de zircônio (RITJEN 1970; SAKHAROV et al., 1972; SATO et al., 1979).

Neste contexto a zircônia utilizada como suporte estrutural apresenta excelentes propriedades, tais como alto ponto de fusão (2700 °C) e baixo coeficiente de dilatação térmica, o que lhe confere grande resistência a altas temperaturas, excelente resistência química e boa resistência mecânica. Tem-se mostrado promissora para agir como trocador inorgânico por ser altamente resistente a ataques por solventes, podendo-se utilizar um grande número de eluentes e obtendo-se, assim, altos níveis de seletividade. Pode ainda ser dopada com outros compostos, aumentando a possibilidade de troca iônica (SHALLIKER et al., 1997).

A zircônia é extremamente seletiva e apresenta emprego em catálise, seja como fase ativa, seja como suporte de catalisadores e tem aumentado significativamente o seu uso nos últimos anos porque é quimicamente mais

estável, em relação a outros materiais clássicos, tais como alumina, sílica e titânia (GOPALAN, 1995). As atividades catalíticas podem ser baseadas na própria zircônia ou na adsorção superficial de metais nesse óxido. Portanto a zircônia na forma porosa pode ser uma alternativa bem sucedida como material a ser usado em suporte catalítico devido à alta atividade para conversão de combustíveis (ARATA e HINO 1990) e de suas propriedades como trocador ácido-base (TANABE 1994).

### **2.8.3.2 Estabilização da Zircônia**

Como já mencionado anteriormente a zircônia pura exibe três fases polimórficas bem definidas. Em decorrência do polimorfismo, a zircônia pura empregada a temperaturas elevadas sofre grande variação de volume, que ocorre durante o resfriamento. Esta variação de volume pode causar rupturas nos materiais preparados. Para que os materiais à base de zircônia possam ser empregados com boa resistência mecânica e térmica, são adicionados óxidos que dependendo da concentração, podem estabilizar as fases. Por esta razão, devem ser utilizados estabilizantes para melhorar as propriedades estruturais dos materiais à base de zircônia.

Quanto menor for a diferença entre os raios iônicos do estabilizante e do suporte, maior será a eficiência de estabilização, ou seja, menor será a porcentagem de dopante requerida para estabilização completa. Neste contexto os óxidos de alumínio, de ítrio e de cério usados como estabilizantes atendem a estas características.

LIVAGE et al. (1968) sugeriram uma teoria, na qual, a vacância de oxigênio é responsável pela estabilização da zircônia. Por exemplo, no sistema  $ZrO_2 / Y_2O_3$  a estabilização da zircônia é atingida pela substituição de parte dos íons  $Zr^{4+}$  por íons  $Y^{3+}$ . Esta substituição conduz à formação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade de cargas. Este mesmo mecanismo ocorre para os demais estabilizantes.

Entre os fatores que podem influenciar a estabilização das fases polimórficas estão a concentração, o tamanho e a carga dos cátions dopantes.

Em função do tamanho e da valência dos cátions dopantes são descritos, os seguintes mecanismos.

- *Cátions trivalentes maiores do que o cátion zircônio ( $Y^{3+}$ ):* Estes cátions apresentam tendência à formação de coordenação 8 com oxigênio, fazendo com que as vacâncias de oxigênio estejam associadas ao  $Zr^{4+}$ .

- *Cátions trivalentes menores do que o cátion zircônio ( $Al^{3+}$ ):* A estabilização é alcançada da mesma maneira citada no caso do ítrio. Entretanto, o número de coordenação para cátions dopantes, neste caso é 6, resultando em uma menor fração de poliedros, pois ocorre uma competição entre os íons dopantes e os íons de zircônio pelas vacâncias de oxigênio, o que diminui a estabilidade em relação ao ítrio.

- *Cátions tetravalentes maiores do que o cátion zircônio ( $Ce^{4+}$ ):* Obtém-se a zircônia estabilizada pela expansão da rede catiônica. Esta expansão causa o aumento da fase tetragonal, o que resulta na redução da estabilidade.

Tendo em vista as excelentes propriedades apresentadas pela zircônia, alumina, ítria e céria esses materiais foram utilizados nos sistemas catalíticos deste trabalho.

## 2.9 Sistemas Catalíticos

Muitos sistemas catalíticos de composições variáveis são conhecidos e mencionados como compostos que apresentam estequiometria variável. As duas maneiras mais comuns de estequiometria variável aparecem quando átomos são inseridos nas vacâncias ou espaços vazios, ou substituídos de uma estrutura. Estequiometria variável é mais comum com metais dos blocos p, d, f (subníveis p, d, f incompletos respectivamente). Aparecem também em muitos óxidos de

metais de transição onde a valência do metal de transição pode ser mudada facilmente para manter a neutralidade elétrica.

O primeiro passo para obter um bom catalisador é a escolha de um suporte adequado, que apresente uma estrutura porosa e que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o material a ser utilizado. Portanto, os íons metálicos ativos, geralmente são suportados em óxidos cerâmicos a fim de aumentar a sua área de superfície.

Vários suportes catalíticos em diversos setores industriais já foram testados. Suportes bem conhecidos são de alumina (HOHLEIN et. al., 1996; SO et. al., 1998), de sílica (GONZALES et.al., 1997; HUANG et. al., 1998), e de titânia (BAE et. al., 1997).

Os sistemas catalíticos a serem usados na reforma a vapor devem possuir alta atividade para maximizar o rendimento em hidrogênio e apresentar excelentes seletividades para a menor temperatura de trabalho possível, serem duráveis, resistentes aos esforços mecânicos como atritos, resistentes às variações de temperatura e pressão e resistentes a contaminantes. Além disso, o custo também é um fator importante que deve ser considerado. Neste contexto é importante desenvolver catalisadores que satisfaçam a esses requisitos.

A boa seletividade catalítica na reforma a vapor, para formação de um determinado produto, no caso o hidrogênio, depende de vários fatores, mas um dos fatores mais importantes é a escolha da composição catalítica. Tipicamente, a composição catalítica inclui metais preciosos e/ou terras raras, esses materiais geralmente são caros e escassos. Outros metais ativos, possuem a desvantagem de promover a formação de carbono na superfície do catalisador durante a reação de reforma, o que resulta em uma menor atividade catalítica, enquanto em outros sistemas catalíticos, para obter níveis aceitáveis na conversão gasosa, é necessário operar o reator a um baixo fluxo, usando uma grande quantidade de catalisador.

As propriedades catalíticas são geralmente influenciadas pela presença de aditivos, que podem ser tanto promotores como inibidores. Alguns inibidores como cloreto, podem estar algumas vezes presentes nos catalisadores, não como aditivos, mas sim como resíduos dos sais metálicos precursores do catalisador, e podem diminuir a atividade catalítica (GLOOR e PRINS 1994).

Em alguns casos, os catalisadores são preparados em diversas formas de estruturas ou partículas. O termo partícula refere-se a suportes não monolíticos nas mais variadas formas tais como: granulados, grãos, pílulas, cilindros, extrudados, esferas e microesferas. Dentre essas formas, as microesferas são preferidas por apresentarem formas arredondadas e regulares, com diâmetros bem definidos, as quais, quando obtidas por processos químicos, geralmente possuem um controle no tamanho dos poros e uma grande área de superfície específica.

## **2.10 Métodos de Preparação dos Catalisadores**

A conversão dos reagentes químicos ocorre na superfície dos catalisadores, que possuem os chamados sítios ativos. Deste modo a atividade e seletividade do sistema catalítico estão diretamente relacionadas com o número destes sítios. As características texturais e estruturais dos catalisadores são sensíveis ao método de síntese empregado.

Os suportes catalíticos podem ser preparados por tecnologias tradicionais de cerâmica, isto é, por granulação, peletização, extrusão ou "spray-drying". Esses métodos produzem compostos com composições não homogêneas, particularmente quando os agentes estão presentes em baixa concentração e tamanho de partículas não uniformes, o que torna o sistema catalítico empacotado. Sistemas catalíticos empacotados são devidos a partículas pequenas e não uniformes, desta forma, contribuem para um baixo rendimento da reação.

Outras técnicas de preparação de suportes catalíticos envolvem métodos químicos. Esses métodos são preferidos por apresentar boa homogeneidade química dos componentes. Os métodos químicos de preparação de catalisadores podem ser subdivididos nas seguintes categorias: Método de precipitação do gel, método cromatográfico, método sol-gel de compostos organometálicos, método sol-gel de colóides e método hidrolítico (hidrólise homogênea por decomposição térmica no interior da gotícula).

### **2.10.1 Método de Precipitação**

Este método consiste na reação de íons metálicos com uma base de hidróxido ou carbonato, resultando em um precipitado, na forma de pó, que será usado como suporte. Neste caso o principal problema é que este método permite a precipitação de pequenas partículas, com a impossibilidade de obter sistemas catalíticos com alta concentração dos metais e com estequiometria variável (PINNA 1998).

### **2.10.2 Método Cromatográfico**

O método de coluna cromatográfica baseia-se no processo de troca iônica, o qual consiste na troca do grupo hidroxila ou dos prótons do suporte com espécies catiônicas ou aniônicas em solução contendo o catalisador. Neste método é importante o ajuste do pH para maximizar a interação eletrônica entre o suporte e o metal precursor (GONZALES et al., 1997).

O maior problema na utilização de óxidos na forma de pós para adsorção de íons metálicos é seu empacotamento, tornando difíceis e demoradas as operações e limitando seu uso em colunas cromatográficas. Quando se utiliza um pó com granulometria relativamente pequena, limita-se o tamanho do leito, podendo-se operar apenas com colunas relativamente pequenas. Com a

utilização de microesferas em colunas cromatográficas visa-se principalmente, eliminar as dificuldades operacionais decorrentes do empacotamento do pó.

Um óxido inorgânico, no caso a zircônia, na forma de microesferas geralmente é empregado como suporte catalítico utilizando o método da coluna cromatográfica, porque possui a tendência de polarizar e ser carregado superficialmente quando suspenso em soluções aquosas.

Aplicando-se o conceito de troca iônica, o íon adicionado é retido via formação de uma dupla camada na superfície do suporte catalítico. Neste processo ocorre a dissociação dos grupos M-OH e o desligamento dos íons  $H^+$  ou  $OH^-$ , dependendo do pH da solução. A carga dos reagentes será controlada pelo pH da solução, de acordo com as equações apresentadas abaixo (PINNA 1998).

Na equação 2.10.2.1, a adsorção superficial (M-OH) é carregada positivamente e será coberta por ânions, enquanto que na equação 2.10.2.2 a superfície (M-OH) será carregada negativamente e coberta por cátions.



O óxido de zircônio possui propriedades de troca iônica e exibe tanto características aniônicas como catiônicas, dependendo do pH da solução externa (AMPHLETT et al., 1958). A zircônia possui uma superfície complexa que é dependente do pré-tratamento e do ambiente químico. Quanto menor for o pH da solução maior a adsorção de ânions. Ânions polivalentes serão mais fortemente adsorvidos que os monovalentes. Em geral, a mudança de um trocador aniônico a catiônico é gradual e ocorre na vizinhança do seu ponto isoelétrico. Conforme o pH da solução aumenta, em direção ao ponto isoelétrico, o número de sítios de troca iônica vai diminuindo gradativamente a seletividade aniônica e aumentando a catiônica. O ponto iso-elétrico do zircônio é de 6,7 e do alumínio 8,0. O conhecimento do ponto iso-elétrico é um parâmetro importante na preparação dos catalisadores (CARVALHO, 1995).

### 2.10.3 Método Sol-Gel de Compostos Organo Metálicos

Este método envolve a síntese cerâmica pela hidrólise de compostos organo-metálicos, em particular os alcóxidos  $M(OR)_x$ , onde R é um grupo alquil (BRADLEY et al., 1978).

O processo sol-gel de compostos organo metálicos é particularmente associado com rotas de obtenção de vidros a partir de óxidos não fundidos. Para preparação de óxidos multicomponentes, os alcóxidos são misturados com álcool e introduzidos em um sal, por exemplo, um acetato. A hidrólise é realizada sob condições controladas de pH, adicionando-se água, alcóxido e álcool. As condições das reações podem resultar na formação de um gel sólido monolítico (conhecido como alcogel), o qual é secado e calcinado para formar um óxido. Este processo tem sido largamente usado para preparação de pós na forma de óxidos, para tamanhos nanométricos.

### 2.10.4 Método Sol-Gel de Colóides

O método sol-gel de colóides consiste na mistura dos precursores com o metal formando uma solução homogênea (dispersão de partículas sólidas em um meio líquido, chamada de sol). Dois mecanismos básicos são conhecidos na preparação do sol, a condensação e a dispersão (JIRGENSONS e STRAUMANIS 1962; SHAW 1970). A condensação se constitui na nucleação e crescimento de partículas com tamanhos apropriados, enquanto que a dispersão envolve a desintegração de partículas grandes. A condensação procede de dois estágios: nucleação ou formação de cristais e crescimento dos cristais. O tamanho das partículas resultantes depende da taxa de nucleação e do crescimento dos cristais. A formação do sol é favorecida quando a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento dos cristais é baixa. Os fatores que afetam a taxa de crescimento dos cristais incluem a quantidade de material usado, a viscosidade do meio, a temperatura e a adsorção de impurezas dentro da superfície dos cristais.

As propriedades do sol dependem da interação entre as partículas e o meio líquido. O precursor é hidrolisado sendo que o pH e a temperatura da reação são controlados. Enquanto ocorre a hidrólise e a polimerização, partículas coloidais com determinados diâmetros são formadas. Partículas coloidais são definidas como uma dispersão de partículas finamente divididas em meio homogêneo (JIRGENSONS e STRAUMANIS 1962). Estas partículas aumentam de tamanho até a formação do gel (denso e viscoso) na forma de esferas regulares e com propriedades mecânicas adequadas (LOPEZ et al., apud GONZALEZ et al., 1997).

A geleificação é um processo por meio do qual um sol é convertido em gel. É efetuada em um meio orgânico e na maioria dos processos, provocada pela ação da amônia (VAN DER BRUGGHEN et al. 1966; KANIJ et al. 1967). Esta etapa é usualmente precedida pela formação do sol em gotas esféricas. Para preparação de óxidos multicomponentes, estes são misturados antes da geleificação. A calcinação do gel produz um óxido após a decomposição do sal.

A síntese para a preparação de microesferas utilizando a técnica sol-gel de colóides ocorre em duas etapas. A primeira etapa é denominada de pré-geleificação. Durante o estágio inicial ocorrem as reações coloidais, ou seja, os reagentes (amônia e os metais precursores) hidrolisam e condensam para formar um gel. Após a formação do gel na forma de microesferas, estas são submetidas a uma lavagem para remoção de impurezas. A segunda etapa do processo de síntese refere-se à etapa de pós-geleificação. Nesta etapa ocorrem mudanças durante a secagem e calcinação do gel e incluem a desorção de água, a evaporação do solvente, a desorção dos resíduos orgânicos, a reação de desidroxilação e a mudança estrutural. A evaporação do solvente durante a secagem leva à formação de fortes forças capilares. Estas forças capilares aparecem devido à diferença entre a energia interfacial sólido-líquido e sólido-vapor. Este mecanismo pode resultar em um gradiente de pressão dentro da estrutura do gel. Este gradiente de pressão pode resultar na formação de trincas nas microesferas. A remoção do solvente na etapa de secagem é uma condição crítica na preparação das microesferas.

Outra condição crítica na preparação das microesferas é na etapa de calcinação, onde ocorre a mudança estrutural do suporte catalítico. Para temperaturas de calcinação na faixa de 450 a 550 °C as microesferas são resistentes e não mudam sua estrutura cristalina, embora um longo tempo de calcinação possa levar ao crescimento do cristalito metálico. Se as microesferas forem submetidas a temperaturas de sinterização, ocorre uma perda na área superficial do metal e também na mudança das propriedades catalíticas do suporte metálico.

Muitos trabalhos foram publicados utilizando várias técnicas de preparação de microesferas com diferentes sistemas catalíticos.

ATOMIC ENERGY COMMISSION (1968), relata um método para preparar microesferas a partir de soluções contendo óxidos metálicos, pela injeção da solução através de vários bicos injetores. A solução preparada foi injetada em um líquido orgânico 2-ethyl-hexanol por diferentes ângulos dos bicos injetores, estabelecendo um gradiente de velocidade do líquido a ser injetado. O sol ao atingir o solvente orgânico foi congelado, formando o gel. As microesferas produzidas foram secadas e calcinadas à temperatura de 1150 °C. Com a injeção do sol em orifícios de 0,1 polegadas e de 0,6 polegadas de diâmetro, obtiveram-se microesferas com diâmetros na faixa de 150 a 700  $\mu\text{m}$ , após calcinação.

GRACE (1968) descreve a preparação de microesferas com partículas esféricas densas de uma mistura consistindo de carbono e um óxido metálico do grupo dos actinídeos e opcionalmente, um óxido metálico de terras raras e/ou zircônia. A relação em peso dos óxidos totais para o carbono variou de 0,12 a 0,22. A densidade do líquido foi menor que 1,0 g/cc. O líquido usado foi água misturada em um álcool contendo de 4 a 10 átomos de carbono, como ethyl-hexanol ou butanol. As partículas esféricas produzidas foram de 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro. As esferas foram lavadas com pentano e sinterizadas sob uma atmosfera inerte de argônio a uma temperatura de 1600 °C, por 2 ½ horas, para produzir esferas densas.

SHELL OIL COMPANY (1993) relata um processo de preparação de um catalisador suportado em zircônia. A preparação deste catalisador consiste de um material extrudado com 75,6% em peso de zircônio e 22,7% em peso de sílica. O componente cataliticamente ativo selecionado consiste de cobalto, ferro ou níquel. Obteve-se neste processo um catalisador com as seguintes características, diâmetro de 1,7 milímetro com um volume de poro de  $0,257 \text{ mL.g}^{-1}$  e uma área de superfície de  $136 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

TOSOH (1996) relata a produção de microesferas usando um pó de zircônia granulado obtido pelo método "spray-drying" por nucleação. Os autores usaram o método de granulação submerso em água para obterem as microesferas de zircônia. As microesferas na forma de 50 a 700  $\mu\text{m}$  de diâmetros foram produzidas pela adição do pó de zircônia finamente moída. Após a sinterização entre 1300 a 1500  $^{\circ}\text{C}$ , obtiveram-se microesferas com diâmetro entre 35 e 550  $\mu\text{m}$ .

ENIRISORSE (1998) relata um processo para obter microesferas de zircônia pura ou mistura de óxidos. Este processo consiste em preparar uma solução de zircônio em água com concentração igual ou menor que  $400 \text{ g.L}^{-1}$  em  $\text{ZrO}_2$ , a partir de um precursor de carbonato básico de zircônio proveniente da dissolução com ácido nítrico concentrado para uma relação molar  $\text{NO}_3/\text{Zr}$  entre 0,8 e 1,1. A solução de zircônio, preparada para obter as microesferas, eventualmente pode ser misturada com suportes cerâmicos, com um agente espessante e também com um agente que possui atividade catalítica. O sol assim preparado foi lavado com solução alcalina para obter as microesferas com subsequente geleificação com amônia gasosa. O gel obtido foi envelhecido, lavado com água até um pH entre 9 e 10. As microesferas obtidas por este processo foram secadas e calcinadas e apresentaram um diâmetro na faixa de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ .

UNIVERSITY OF MINNESOTA (2002) relata um método de preparação de microesferas de óxido metálico (esferas coloidais com partículas com diâmetros da ordem de microns, ou seja, de 0,1 a 10 microns). O método abrange a combinação de um metal em meio alcóxido, água e um ácido orgânico. Na

reação desta mistura sob agitação mecânica, formam-se as microesferas. Após a agitação separou as microesferas da mistura por filtração seguida de lavagem. O gel obtido inclui um metal na forma de alcóxido condensado e parcialmente hidrolisado que contribui na aglomeração das partículas, o que é indesejável para uso em aplicações como cromatografia líquida, pois diminui a eficiência na coluna.

GONZALES et al., (1997) estudaram o método sol-gel para preparação de um suporte catalítico e utilizaram como dopante sílica e alumina e como aditivo a platina. Importantes variáveis na síntese do suporte catalítico foram revistas, incluindo o controle das variáveis na preparação. Os autores usaram a reação de reforma do n-hexano para comparação entre os catalisadores. As propriedades dos suportes catalíticos foram comparadas e em alguns casos foram superiores quando utilizaram os métodos convencionais de preparação, mas estes suportes foram limitados devido ao pequeno tamanho apresentado.

Sistemas catalíticos podem ser preparados pelo método sol-gel. Este método é considerado importante na preparação de catalisadores, mas é limitado quanto ao tamanho das partículas obtidas.

Todos os trabalhos citados neste item são considerados fundamentais para o conhecimento da potencialidade e desempenho deste trabalho, no sentido de desenvolver e caracterizar os catalisadores na forma de microesferas usando o método hidrolítico.

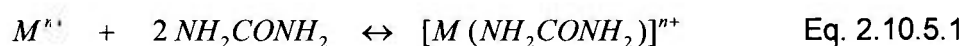
### 2.10.5 Método Hidrolítico

Embora os métodos químicos citados na preparação de catalisadores, sejam eficientes, o tamanho das partículas, as propriedades texturais e estruturais, bem como a concentração da fase ativa, ficam limitados pelas características dos sistemas catalíticos obtidos.

O desenvolvimento de suporte catalítico tem sido assunto de novas pesquisas no sentido de obter matérias com características requeridas em termos de uniformidade no tamanho das partículas, na forma, na morfologia, na estrutura física e na pureza química. Estas características em relação ao precursor metálico afetam significativamente as propriedades finais do suporte. Deve-se levar em consideração, no entanto, a ocorrência de interações com o suporte a ser utilizado, pois pode alterar significativamente as propriedades catalíticas da fase suportada. Neste trabalho propõe-se obter um suporte adequado, como uma forma de se promover uma maior atividade e estabilidade térmica do catalisador. Neste ponto, o método de hidrólise homogênea por decomposição térmica no interior da gotícula (Método Hidrolítico) pode ser empregado como uma ferramenta potencial, uma vez que permite o desenvolvimento de sólidos homogêneos com elevada pureza e alta área específica, distribuição de tamanho de poros bem definidos e maior estabilidade térmica.

Portanto, uma alternativa interessante para melhorar as propriedades da fase ativa/suporte é a utilização do método hidrolítico. Este método é considerado excelente na preparação, tanto de materiais densos como de materiais porosos, porque facilita o controle estequiométrico, o controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, que são fatores que influenciam as propriedades catalíticas finais.

O método hidrolítico consiste em um processo químico e baseia-se no processo sol-gel de geleificação interna. Este método envolve inicialmente a preparação de um sol (fase aquosa contendo os metais). A solução concentrada contendo os íons metálicos é estabilizada por complexação com uréia, conforme a equação 2.10.5.1.



O sol é convertido por geleificação interna em partículas na forma de um gel (sólido) com tamanho e forma controlados. O amoníaco gerado na gotícula por decomposição térmica do hexametilenotetramina (HMTA) e uréia reage com os metais dissolvidos nas gotículas, produzindo um composto insolúvel (microesferas). A uréia tem dupla função neste processo. À baixa temperatura entre 0°C e 5°C ela forma um complexo com o íon metálico e inibe a hidrólise. Para temperaturas elevadas entre 90 °C a 100 °C o HMTA hidrolisa-se para produzir hidróxido de amônio de acordo com a equação 2.10.5.2.



Na hidrólise o hidróxido de amônio precipita o íon metálico. A uréia não evita a hidrólise do metal produzida pelo hidróxido de amônio por longo tempo. Acredita-se que a uréia age no sentido de promover a hidrólise do HMTA por complexação com o formaldeído (HCHO) e forçando a hidrólise a se completar.

A taxa de hidrólise aumenta com o aumento do pH da solução e o estado de oxidação do cátion metálico, conforme mostra a figura 2.10.5.1.

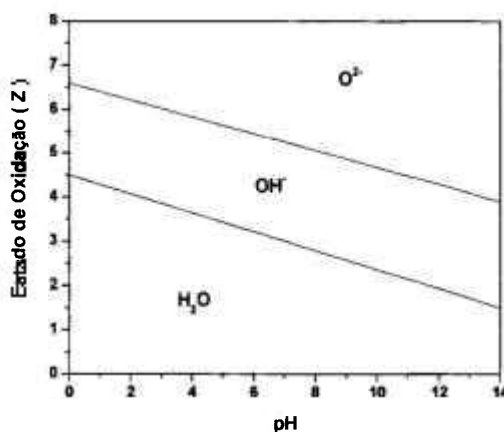


Figura 2.10.5.1: Diagrama de mudança do pH, ligantes de H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> ou O<sup>2-</sup> (LIVAGE 1998).

Cátions com baixo estado de oxidação apresentam baixa energia de polarização. Cátions com alto estado de oxidação ( $Z > 4$ ) atraem elétrons muito fortemente, então espécies aquosas tipo  $[M(OH_2)_N]^{Z+}$  não podem ser obtidas em baixos valores de pH.

O retículo sólido é formado a partir da solução aquosa, via hidrólise e condensação dos precursores moleculares. Em soluções aquosas diluídas, cátions metálicos apresentam várias espécies monoméricas hidrolisadas.

Para um dado pH, a formação da hidrólise depende do estado de oxidação ( $z$ ) e do número de coordenação ( $N$ ) do cátion  $M^{z+}$ . A energia de polarização dos cátions tetravalentes (no caso  $Zr^{4+}$ ) é forte para espécies aquosas em baixos valores de pH. Compostos de zircônio na forma amorfa são precipitados quando o valor de pH da solução é maior que 2. Usualmente forma um aquo-hidroxo, hidróxido, oxo-hidróxido ou oxo espécies em soluções aquosas. No caso do alumínio com estado de oxidação +3, a coordenação do cátion metálico diminui a partir do octaedro para tetraedro com o aumento do pH. Espécies octaedras de alumínio são obtidas em pH menor que 3.

A reação de condensação geralmente ocorre para altas concentrações da solução. Ela se forma via ataque nucleofílico do grupo  $HO^\delta^-$  com o cátion metálico  $M^{\delta+}$ . Dois diferentes caminhos podem acontecer (substituição ou adição) dependendo do número máximo de coordenação do cátion metálico. Em ambos os casos pelo menos um íon  $OH^-$  está presente na esfera de coordenação do precursor hidrolisado.

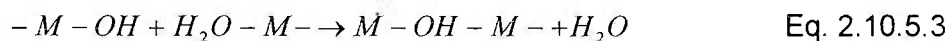
Um fator importante na determinação de um suporte catalítico aceitável é o conteúdo de hidróxido na sua superfície. Um conteúdo alto de hidróxido é caracterizado pela presença do anion  $OH^-$  ligado a um cátion  $M^+$  ( $M-OH$ ). Métodos de síntese empregados, como o método hidrolítico, pode distribuir de forma homogênea o íon hidroxila e formar sistemas catalíticos ativos. Para evitar a limitação na transferência de massa que afeta a atividade catalítica, o suporte deve ter uma textura porosa adequada. A literatura indica que uma modificação na superfície do suporte pode induzir na variação da dispersão e na morfologia do

componente ativo. Uma forte interação entre o metal ativo e o suporte pode melhorar a atividade e a seletividade do catalisador.

O diagrama de mudança do pH é um importante parâmetro para a síntese química ocorrida no método hidrolítico. A condensação é iniciada, através da reação ácido/base com a adição de uma base a um cátion em solução aquosa de baixo estado de oxidação. O tamanho das espécies condensadas depende de certos parâmetros, tais como, pH, concentração e temperatura da solução.

Os dois principais mecanismos de condensação são chamados olação e oxolação. Em ambos os casos são formadas espécies por eliminação de moléculas de água a partir da esfera de coordenação do cátion metálico contendo pelo menos um grupo M-OH (HENRY et al., 1992).

O mecanismo de olação corresponde à adição nucleofílica de um grupo OH, carregado negativamente, com um cátion metálico carregado positivamente. Como o cátion-aquoso já apresenta seu número de coordenação máximo, a formação da ligação química requer a saída de uma molécula de água, segundo a equação 2.10.5.3.



A reação é governada pela alteração da ligação química M-OH<sub>2</sub>, a qual aumenta quando o tamanho do cátion aumenta e seu estado de oxidação decresce. Para os metais de transição, ocorre um mecanismo complexo da reação, e o efeito da estabilização do cristal é considerado um fator importante.

O mecanismo de olação envolve principalmente cátions com valência menor que 4 ( $z < 4$ ) no precursor hidróxido-aquoso. A formação de espécies condensadas requer pelo menos um grupo OH na esfera de coordenação do precursor, mas a carga positiva do cátion metálico ( $M^+$ ) deve ser também suficientemente alta para a reação com o grupo OH ser possível.

A condensação das espécies pode ser iniciada pelo aumento do pH. As moléculas de água estão sujeitas à alteração química e a condensação segue o mecanismo de olação. Desta forma policátions são formados durante a etapa de condensação (FU e NAZAR 1991).

A adição de uma base em uma solução aquosa contendo os cátions, leva à formação de diferentes sólidos, de acordo com o pH da solução. Por este processo diferentes espécies químicas podem ser misturadas, obtendo-se um gel amorfo e a cristalização resulta a partir do tratamento térmico onde, sob condições controladas, obtém-se uma reorganização da estrutura cristalina.

O método hidrolítico para preparação de catalisadores possui várias vantagens tais como, uma boa homogeneidade química devido à mistura dos componentes em nível coloidal facilitando a adição de um ou mais elementos, possibilidade de estabilização das fases através da adição de vários óxidos, obtendo-se alta dispersão dos íons metálicos, baixa temperatura de reação e obtenção de materiais com altas densidades; controle da porosidade combinado com a capacidade de formar sólidos com grande área de superfície específica em baixa temperatura; alta porosidade, melhor controle micro-estrutural; melhor estabilidade térmica do suporte metálico; distribuição de tamanho de poros bem definidos, controle sobre a hidroxilação do suporte; maior pureza do produto final e é considerado um método simples (GONZALES et al. 1997).

Assim, importantes variáveis do método hidrolítico, as quais devem ser consideradas no sistema de suporte catalítico utilizando um óxido metálico, incluem o pH da reação, características dos reagentes usados, temperatura de geleificação, carga do metal, remoção do solvente e a condição de pré-tratamento. É importante considerar como estas variáveis influenciam durante a síntese de preparação dos catalisadores (GONZALES et al., 1997).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Matérias Primas e Reagentes**

A matéria-prima utilizada neste trabalho como fonte de zircônio foi uma solução de nitrato de zirconilo, obtida a partir da zirconita ( $ZrSiO_4$ ) tipo E, fornecida pela empresa de mineração Millenium do Brasil.

##### **3.1.1 Preparação do nitrato de zirconilo**

Obteve-se o nitrato de zirconilo a partir do minério zirconita, usando o método da fusão alcalina. Trata-se de um processo químico, que visa à abertura do minério zirconita, para extração do zircônio (BERGAMASCHI, 2000). A rota adotada para tratamento químico da zirconita está apresentada no diagrama de blocos da figura 3.1.1.1. O processo inicia-se com o ataque da zirconita com hidróxido de sódio, à temperatura da ordem de 600 °C, promovendo à formação de zirconatos e silicatos de sódio. Após a eliminação dos silicatos, por lixiviação aquosa, removeu-se a sílica residual por lixiviação clorídrica, sendo gerada uma solução impura de oxiclreto de zircônio. Em seguida, tratou-se a solução de oxiclreto de zircônio com sulfato de amônio, precipitando-se o sulfato básico de zircônio, que foi purificado por filtração e lavagem com ácido clorídrico diluído. Posteriormente, submeteu-se o sulfato básico de zircônio purificado à reação com hidróxido de amônio para conversão na forma de hidróxido de zircônio. Dissolveu-se este precipitado em ácido nítrico e obteve-se uma solução de nitrato de zirconilo, que passou por uma etapa de evaporação para eliminar o excesso de íons nitrato obtendo-se, assim, cristais de zircônio quimicamente puros e altamente solúveis em água. Usaram-se estes cristais como precursores na preparação dos catalisadores.

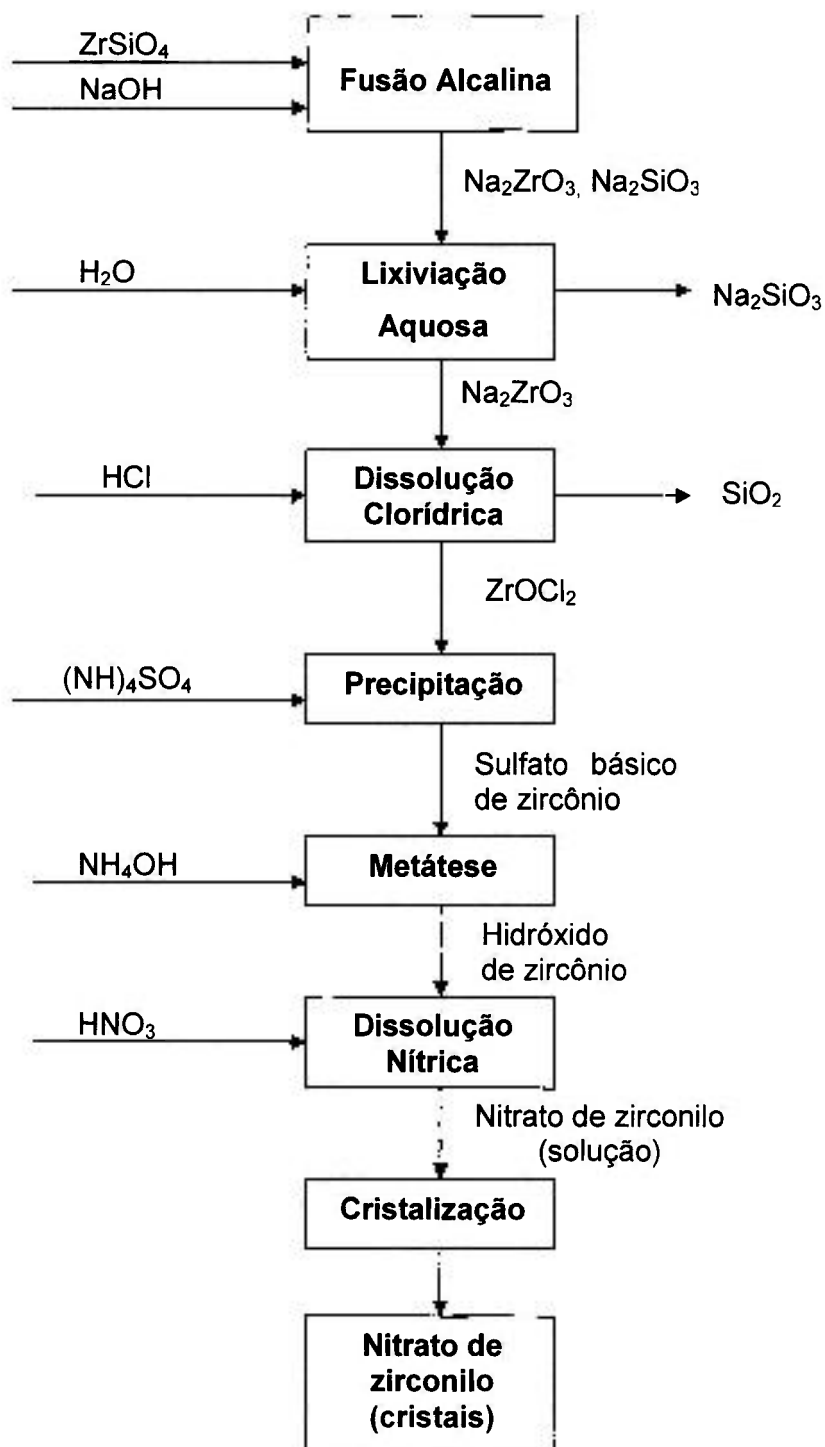


Figura 3.1.1.1: Diagrama de blocos das etapas de abertura da zirconita e de obtenção dos cristais de zircônio, adotado neste trabalho.

### 3.1.2 Reagentes

No desenvolvimento da preparação das microesferas utilizaram-se os seguintes reagentes, todos de grau analítico:

- ácido nítrico concentrado
- Uréia em cristais
- Hexametilenotetramina (HMTA) em cristais
- Hidróxido de amônio e de potássio
- Óleo de silicone
- Tetracloreto de carbono
- Nitratos de, cobre, cromo, níquel, cobalto, manganês, molibdênio, zircônio, alumínio, ítrio e de cério.

A escolha do sal precursor é importante para ser usado em catalise, no sentido de evitarem compostos que podem causar efeito negativo no catalisador. Desta forma os sais metálicos precursores dos suportes de zircônio, alumínio, ítrio e cério e dos catalisadores (Cu, Co, Ni, Mn, Mo, Cr) usados neste trabalho estão na forma de nitrato, porque possuem maior solubilidade e menor temperatura de decomposição térmica comparado com compostos contendo cloretos, além disso, os sais de cloretos funcionam como inibidores e podem produzir uma diminuição na atividade catalítica (DAVID e JOHNSON, 1985).

Na reforma a vapor foram utilizados os seguintes reagentes:

- Etanol
- Água

Prepararam-se as microesferas pelo método hidrolítico, partindo-se das seguintes matérias-primas:

- Solução de nitrato de zirconilo, obtida da dissolução do hidróxido de zircônio, com pureza de 99,65% em massa de  $ZrO_2$ , produzido pelo processo da decomposição da zirconita por fusão alcalina.

- Solução de nitrato de alumínio, obtida por dissolução com água do sal de nitrato de alumínio nona hidratada, com pureza de 99,9% em massa.

- Soluções de nitrato de ítrio e de cério, obtidas por dissolução com água dos sais de nitrato de ítrio e nitrato de cério.

- Soluções de nitrato de níquel, cobre, cobalto, cromo, manganês e de molibdênio, obtidas por dissolução com água dos sais na forma de nitrato.

- Soluções de hidróxido de potássio e de sódio.

### **3.2 Equipamentos**

#### **Equipamentos usados na etapa de preparação dos catalisadores:**

- Unidade da coluna de geleificação

- Unidade da coluna cromatográfica

#### **Equipamentos usados na etapa de reforma a vapor do etanol:**

- Bomba dosadora peristáltica

- Evaporador da mistura água/etanol

- Reator de reforma

- Cromatógrafo a gás

### 3.3 Síntese dos Catalisadores

Prepararam-se os catalisadores usados neste trabalho por duas rotas distintas: Método Hidrolítico e Método Cromatográfico.

#### 3.3.1 Método Hidrolítico

O método para a preparação dos catalisadores na forma de microesferas usadas neste trabalho foi o da hidrólise em meio homogêneo (Método – H). Este método baseia-se na geleificação interna de pequenas gotículas, no interior das quais se gera amônia por hidrólise de substâncias como hexametilenotetramina (HTMA) e uréia. O diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método hidrolítico pode ser visto na figura 3.3.1.1.

Inicialmente preparou-se a solução contendo os íons dos suportes catalíticos (Zr, Al, Y e Ce) pela dissolução em água a partir de um íon precursor na forma de nitrato. Dissolveram-se os sais de Ni, Co, Cu, Mn, Cr ou Mo em água usando um precursor de nitrato e a solução obtida foi adicionada na solução contendo o suporte catalítico.

Para a preparação das diversas formulações químicas desejadas adicionou-se simultaneamente em um reator químico sob agitação mecânica constante, as soluções de nitrato contendo um ou mais suporte catalítico de Zr, Al, Y ou Ce e um ou mais catalisador de Ni, Co, Cu, Mn, Cr ou Mo e um aditivo de K ou de Na. Em seguida adicionou-se a solução de uréia na solução resultante contendo os íons metálicos de uma desejada formulação química. Após a mistura dos reagentes manteve-se a solução resultante resfriada a uma temperatura entre 5 e 10 °C.

Sob agitação contínua, adicionou-se lentamente a mistura contendo os íons metálicos, o HMTA na forma de cristais. Após a adição do HMTA mediu-se o pH da solução e em seguida transferiu-se a um alimentador resfriado a 5 °C.

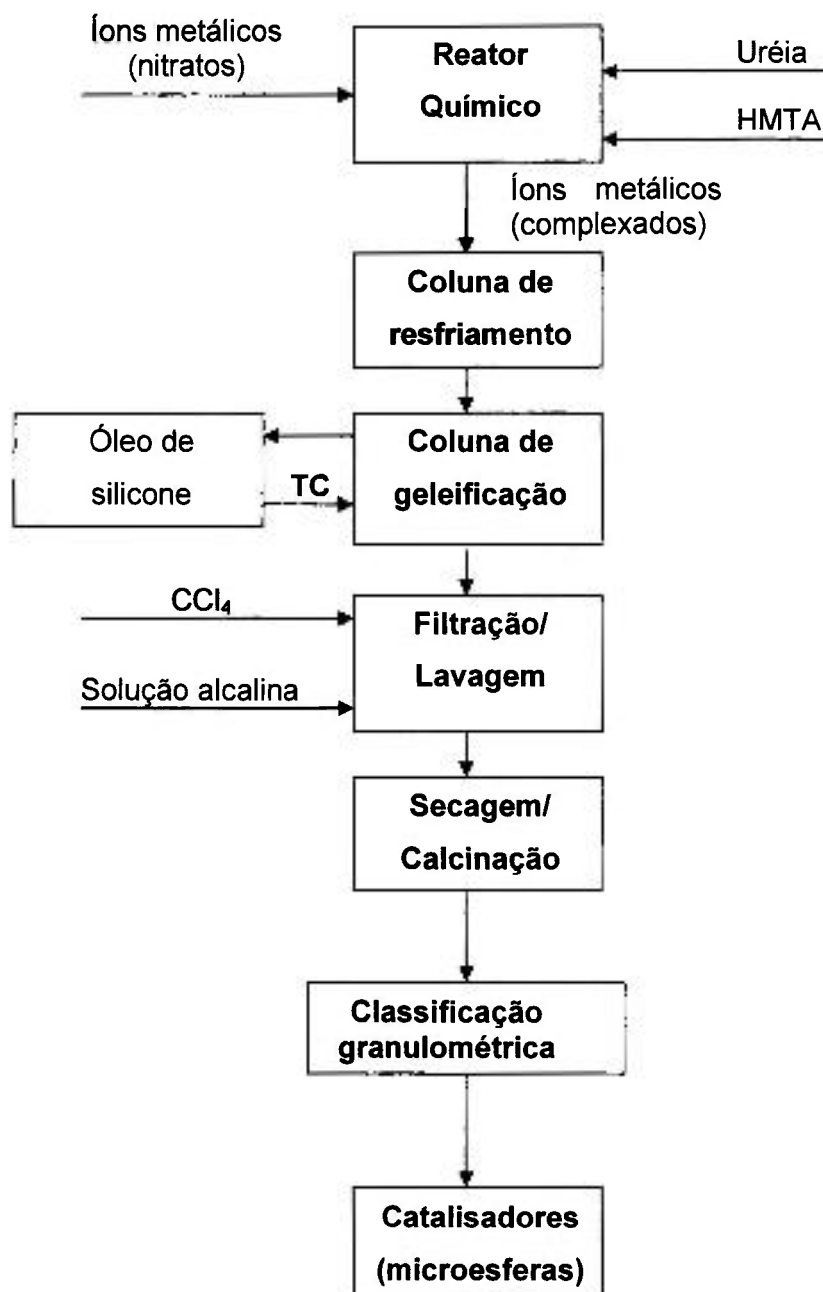


Figura 3.3.1.1: Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método hidrolítico.

Injetou-se a solução contida no alimentador através de um bico injetor, em óleo de silicone aquecido, contido na coluna de geleificação. As gotículas esféricas produzidas foram imediatamente geleificadas no óleo de silicone e recolhidas em um balão coletor situado na extremidade inferior da coluna.

As microesferas obtidas foram transferidas para um sistema de filtração onde se realizaram as operações de lavagem em duas etapas. Na primeira etapa filtraram-se as microesferas e em seguida lavaram-se com um solvente orgânico (tetracloreto de carbono) para eliminar o óleo de silicone impregnado na sua superfície. Na segunda etapa, lavaram-se as microesferas com uma solução de hidróxido alcalino, com a finalidade de remover os íons nitratos impregnados no gel e possíveis resíduos de uréia e HMTA. Finalmente foram lavadas com água para retirar o excesso de amônia.

Secaram-se as microesferas em estufa a 80 °C por 10 horas. A seguir calcinaram-se as microesferas a 450 °C por 2 horas. A calcinação é realizada para transformar hidróxidos mistos contendo os cátions metálicos em óxidos, além da remoção de componentes voláteis, que podem levar ao desenvolvimento de tensões internas nas microesferas e eventualmente causar rupturas.

Após o tratamento térmico as microesferas foram submetidas a uma classificação granulométrica, utilizando-se um agitador de peneiras, contendo peneiras com malhas na faixa de 0,29 a 1,02mm.

Avaliaram-se os catalisadores obtidos na forma de microesferas pelo método hidrolítico, na reação de reforma a vapor do etanol, para produção de hidrogênio.

A figura 3.3.1.2 mostra o esquema da unidade de obtenção dos catalisadores obtidos pelo método hidrolítico, composto de uma coluna de resfriamento seguida de uma coluna de geleificação e um vaso coletor das microesferas.

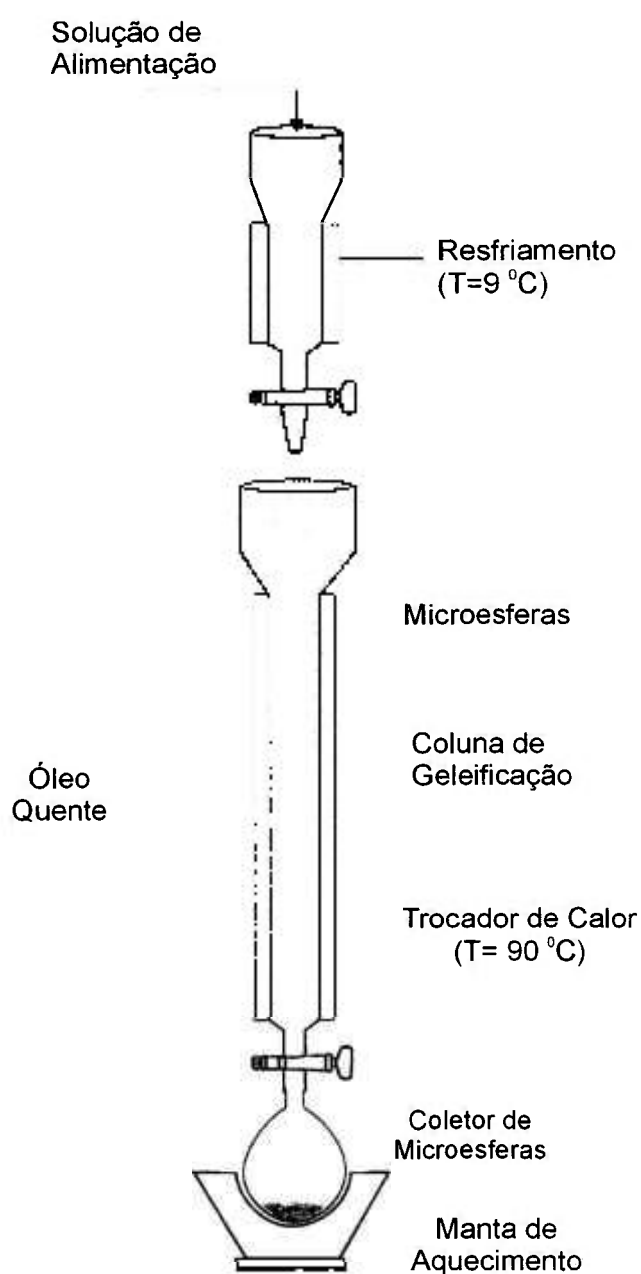


Figura 3.3.1.2: Esquema da unidade de obtenção dos catalisadores pelo método hidrolítico.

### 3.3.2 Método Cromatográfico

O método cromatográfico compreende a adsorção dos íons cataliticamente ativo nas microesferas. Como o objetivo principal do trabalho é obter microesferas cataliticamente ativas para serem usadas na reforma a vapor do etanol, fez-se uso do método cromatográfico para preparação de vários sistemas catalíticos para comparar com os sistemas catalíticos obtidos pelo método de hidrolítico.

Esta rota consiste inicialmente na preparação das microesferas de zircônia e de alumina utilizando o método da hidrólise em meio homogêneo sem a adição dos catalisadores. Em seguida utilizou-se o método cromatográfico para obtenção dos catalisadores, conforme diagrama apresentado na figura 3.3.2.1.

Inicialmente submeteram-se as microesferas de zircônia e de alumina obtidas pelo método hidrolítico, sem a adição dos catalisadores, a um tratamento térmico em diferentes temperaturas de calcinação com a finalidade de determinar em que faixa de temperatura obtém-se uma melhor capacidade de retenção dos íons metálicos. Após os estudos referentes ao tratamento térmico realizou-se uma classificação granulométrica das microesferas a serem usadas como trocador inorgânico. As microesferas, classificadas por faixa de tamanho, foram introduzidas nas colunas cromatográficas, onde foram submetidas a um condicionamento químico com hidróxido de amônio, para acertar o pH do meio a ser utilizado como suporte catalítico. Para realização dos experimentos, no sentido de avaliar as características cromatográficas preparou-se uma solução de hidróxido de amônio 50% v/v e adicionou a solução contendo aos íons metálicos, Cu/Ni e Cu/Co, obtendo-se assim um pH igual a 12. As soluções resultantes foram percoladas nas colunas cromatográficas (diâmetro interno de 8,0 mm) contendo 10,0 gramas de microesferas (diâmetro de 0,82 mm) em cada coluna. No total foram preparados quatro sistemas de coluna cromatográfica, sendo que nas colunas 1, 2, 3 e 4, foram adicionadas as microesferas tratadas nas temperaturas de 80, 160, 320 e 440 °C, respectivamente. Em seguida adicionaram-se as soluções contendo os catalisadores, no sentido de avaliar a retenção nos suportes de zircônia e de alumina.

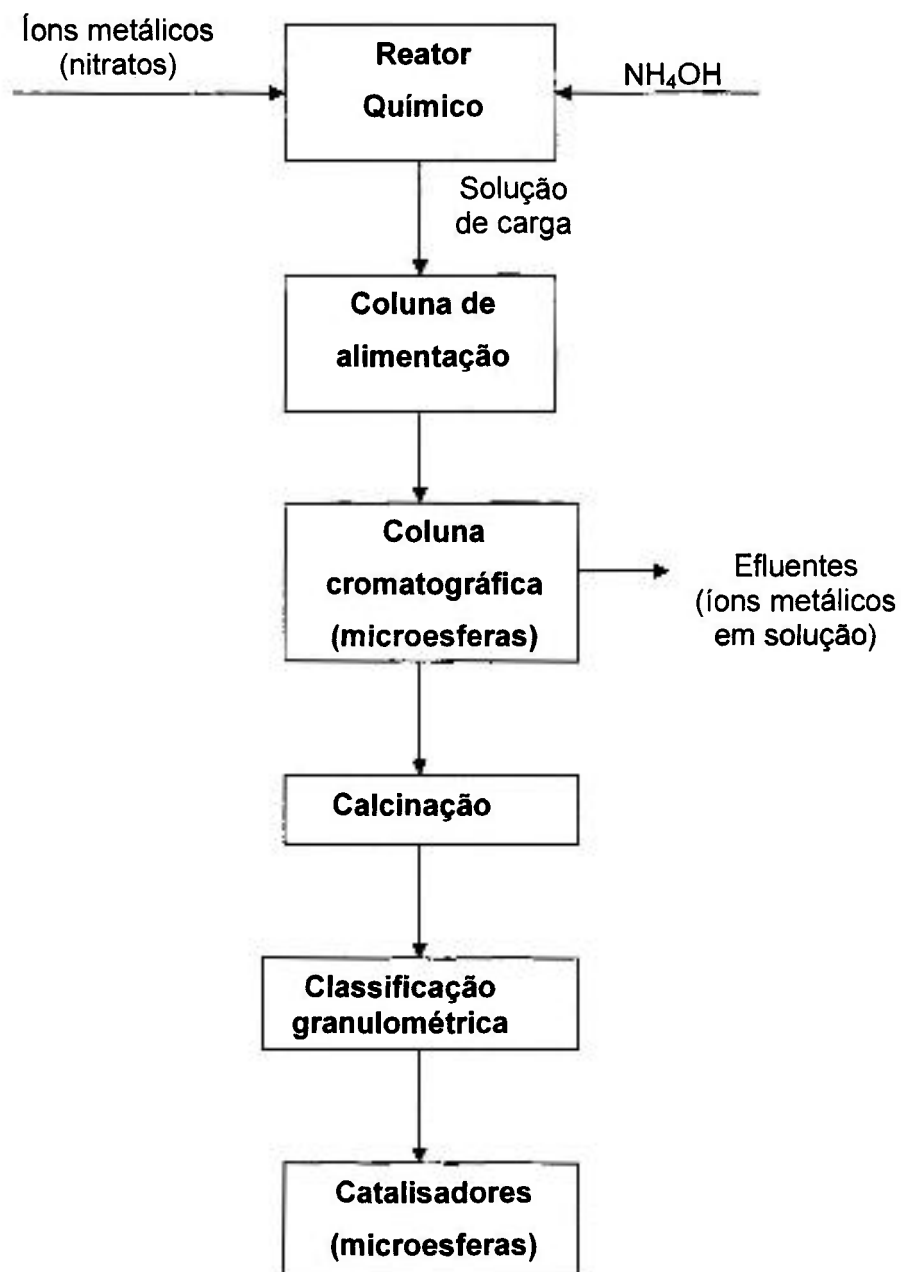


Figura 3.3.2.1: Diagrama de blocos dos catalisadores obtidos pelo método cromatográfico.

Os íons metálicos contidos na solução em meio amoniacal com concentração de  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$  de Cu,  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$  de Ni ou  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$  Co em pH igual a 12 foram percolados nas microesferas contidas na coluna cromatográfica mantendo-se o fluxo de alimentação de  $1,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . Essas condições foram usadas para obter um catalisador com 2% em massa de cobre e 5% em massa de níquel ou 5% em massa de cobalto retidos no suporte. Após a retenção dos íons metálicos, as microesferas foram retiradas da coluna, e calcinadas a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os catalisadores obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas descritas no item 3.6 e submetidos aos testes catalíticos na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. O efluente contendo os íons metálicos não retidos nas microesferas foi analisado, por espectrometria de emissão atômica ICP (AES).

A figura 3.3.2.2 mostra o esquema da unidade de obtenção dos catalisadores pelo método cromatográfico, que consiste de uma coluna de alimentação, uma coluna cromatográfica e um vaso coletor dos efluentes.

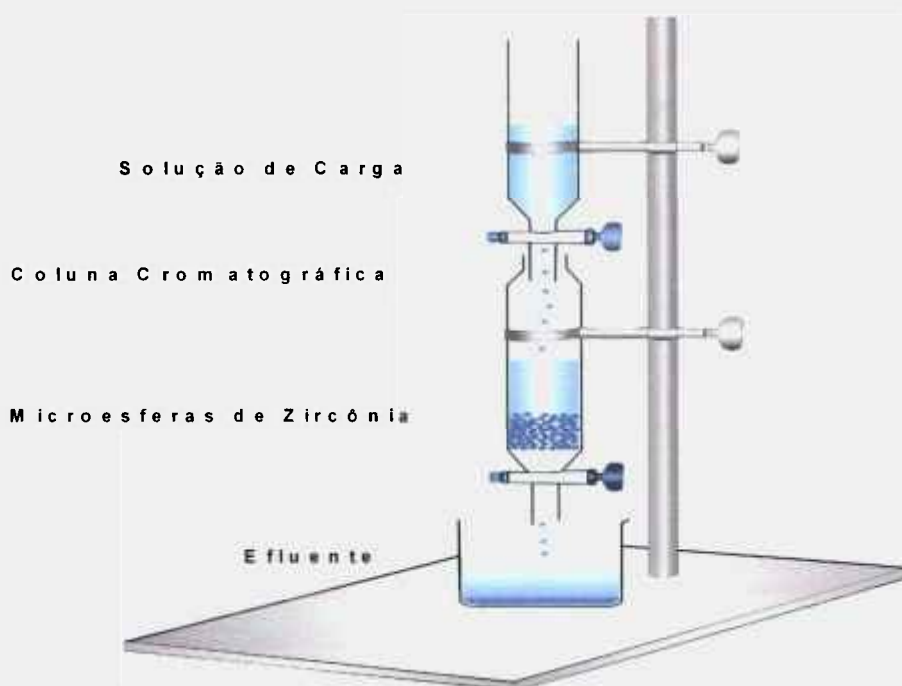


Figura 3.3.2.2: Esquema da unidade de obtenção dos catalisadores pelo método cromatográfico

### **3.4 Programação dos Experimentos Realizados**

Dividiram-se os experimentos realizados neste trabalho em três séries para preparação dos catalisadores, que são apresentados a seguir.

#### **3.4.1 Condições de preparação e composição das microesferas**

Inicialmente procurou-se definir as condições de obtenção das microesferas contendo apenas o suporte catalítico em sua composição.

Prepararam-se várias partidas de microesferas de zircônia e de alumina, para otimizar as condições do método hidrolítico.

Nesta fase estudaram-se as condições experimentais tais como pH, concentração da solução de alimentação, quantidade de complexantes adicionados, como uréia e HMTA, e as condições de lavagem das microesferas. A etapa final na preparação das microesferas foi no sentido de avaliar a adição de estabilizantes que resultassem em suportes catalíticos com boas propriedades estruturais e texturais.

A tabela 3.4.1.1 apresenta a composição mássica dos suportes sintetizados e suas respectivas codificações. As composições apresentadas foram subdivididas da seguinte forma:

- Microesferas de zircônia
- Microesferas de alumina
- Microesferas de zircônia contendo em sua composição os seguintes estabilizantes: alumina, ítria ou céria.

Tabela 3.4.1.1: Composição de diferentes suportes catalíticos preparados pelo método hidrolítico

Código da amostra	Suporte catalítico	Composição mássica (%)			
		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
ZH	ZrO <sub>2</sub>	100	-	-	-
AH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	100	-	-
ZHEA	ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	5	-	-
ZHEY	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	-	5	-
ZHECe	ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	95	-	-	5

A = Alumina, Z = Zircônia, Y = Ítria, Ce = Céria, E = Estabilizante, H = Hidrolítico

### 3.4.2 Catalisadores Cu/Ni e Cu/Co suportados em zircônia e alumina – Método Cromatográfico.

Após a definição das condições otimizadas para preparação dos suportes catalíticos, realizaram-se ensaios experimentais com diferentes metais de transição com a finalidade de determinar as composições dos sistemas catalíticos (suporte - metais ativos).

Para preparação dos catalisadores com composição já definida dos suportes utilizaram-se soluções de nitrato contendo um ou mais elementos de transição, resultando nos seguintes sistemas binários.

- Zircônia – metais de transição

- Alumina – metais de transição

Esses sistemas obtidos foram avaliados em relação à atividade e seletividade na reação de reforma a vapor do etanol.

A tabela 3.4.2.1 apresenta a relação das amostras preparadas pelo método cromatográfico e seus respectivos códigos e composição química.

Tabela 3.4.2.1: Composição das amostras preparadas pelo método cromatográfico para avaliação da influência dos catalisadores Cu/Ni e Cu/Co nos catalisadores binários suportados em zircônia e alumina.

Código da amostra	Catalisador	Composição mássica (%)				
		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Ni	Co
ZC1	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>	93	-	2	5	-
ZC2	Cu/Co/ZrO <sub>2</sub>	93	-	2	-	5
AC1	Cu/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	93	2	5	-
AC2	Cu/Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	93	2	-	5

Códigos: A = Alumina, Z = Zircônia, C = Cromatográfico

### 3.4.3 Composição dos íons ativos Cu e Ni no suporte de zircônia – Método Hidrolítico

A tabela 3.4.3.1 mostra a relação das amostras preparadas pelo método hidrolítico e seus respectivos códigos. Prepararam-se três diferentes amostras, nas seguintes composições, 2%Cu/5%Ni, 4%Cu/10%Ni, 8%Cu/20%Ni.

Tabela 3.4.3.1: Composição das amostras preparadas pelo método hidrolítico, para avaliação do conteúdo dos catalisadores suportados em zircônia.

Código da amostra	Catalisador	Composição mássica (%)		
		ZrO <sub>2</sub>	Cu	Ni
ZH6	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>	93	2	5
ZH6.1	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>	86	4	10
ZH6.2	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>	72	8	20

Códigos: Z = Zircônia, H = Hidrolítico

### 3.4.4 Composição dos diferentes sistemas catalíticos – Método Hidrolítico

A tabela 3.4.4.1 apresenta a relação das amostras preparadas pelo método hidrolítico e seus respectivos códigos e composição química. Esses sistemas catalíticos obtidos, também foram avaliados em relação à atividade e seletividade na reação de reforma a vapor do etanol, no sentido de avaliar qual a melhor combinação química dos catalisadores binários.

- Zircônia – metais de transição

- Alumina – metais de transição

Tabela 3.4.4.1: Composição das amostras preparadas pelo método hidrolítico, influência dos elementos de transição nos catalisadores binários.

Código da amostra	catalisador	Composição mássica (%)							
		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Ni	Co	Mo	Mn	Cr
ZH2	Cu/ZrO <sub>2</sub>	98	-	2	-	-	-	-	-
ZH3	Ni/ZrO <sub>2</sub>	95	-	-	5	-	-	-	-
ZH4	Co/ZrO <sub>2</sub>	95	-	-	-	5	-	-	-
ZH5	Mo/ZrO <sub>2</sub>	95	-	-	-	-	5	-	-
ZH6	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>	93	-	2	5	-	-	-	-
ZH7	Cu/Co/ZrO <sub>2</sub>	93	-	2	-	5	-	-	-
ZH8	Cu/Mn/ZrO <sub>2</sub>	93	-	2	-	-	-	5	-
ZH9	Cu/Cr/ZrO <sub>2</sub>	93	-	2	-	-	-	-	5
ZH10	Ni/Co/ZrO <sub>2</sub>	90	-	-	5	5	-	-	-
AH1	Cu/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	93	2	5	-	-	-	-
AH2	Cu/Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	93	2	-	5	-	-	-

Códigos: A = Alumina, Z = Zircônia, H = Hidrolítico

### 3.4.5 Composição do sistema catalítico cobre e níquel suportado em zircônia e estabilizado com alumina, ítria ou céria – Método Hidrolítico

Soluções de nitrato contendo cobre e níquel resultando nos seguintes sistemas ternários.

#### - Zircônia – Estabilizantes – Cobre/Níquel

Prepararam-se três diferentes misturas sintéticas, cada uma delas contendo 88% em massa de  $ZrO_2$ , 5% em massa para cada estabilizante usado  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  ou  $CeO_2$  e os catalisadores contendo 5% em níquel e 2% em cobre (amostra ZH6). Nesta formulação usaram-se aditivos de K ou Na, na mistura na proporção de 0,2% em relação à massa do catalisador. A tabela 3.4.5.1 mostra a relação das amostras preparadas pelo método hidrolítico e seus respectivos códigos e composição química.

Tabela 3.4.5.1: Composição das amostras preparadas pelo método hidrolítico para avaliação dos catalisadores ternários

Código da amostra	catalisador	Composição mássica (%)					
		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Ni	Cu
ZH6EA	Cu/Ni//ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	5	-	-	5	2
ZH6EY	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	-	5	-	5	2
ZH6ECe	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	88	-	-	5	5	2

Códigos: A = Alumina, Z = Zircônia, Y = Ítria, Ce = Céria, H = Hidrolítico

### 3.5 Testes Catalíticos

Realizaram-se os testes catalíticos através da reação de reforma a vapor do etanol. A figura 3.5.1 mostra o diagrama de blocos da reforma a vapor do etanol. Introduziu-se a mistura de etanol e água em um evaporador onde foi superaquecida e vaporizada para um reator de reforma. Realizou-se a reforma dessa mistura utilizando um determinado catalisador, fixado no interior do reformador para produzir o gás de reforma analisado em um cromatógrafo a gás.

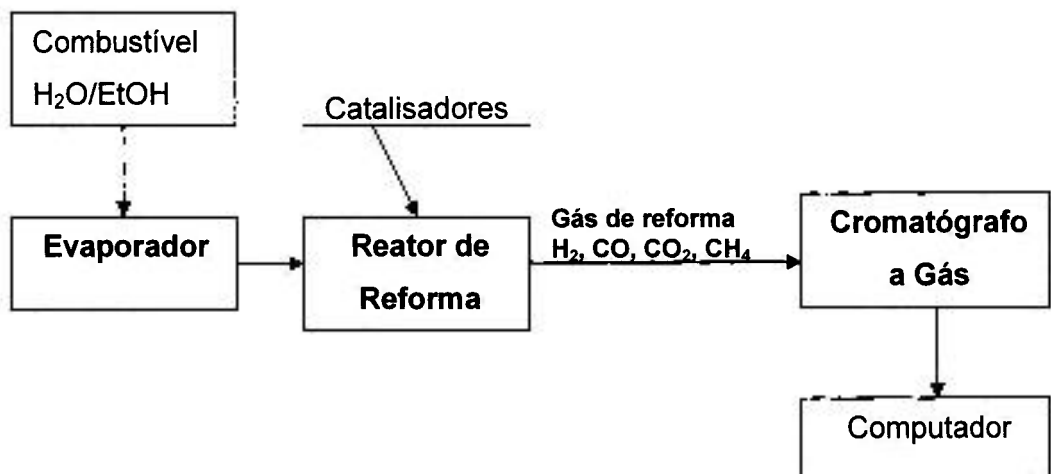


Figura 3.5.1: Diagrama de blocos da reforma a vapor do etanol.

A figura 3.5.2 mostra um esquema do sistema empregado na reforma a vapor do etanol. A mistura água/etanol foi preparada e em seguida adicionada em um tanque de armazenamento. Esta mistura foi bombeada através de uma bomba dosadora peristáltica para um evaporador aquecido a uma temperatura em torno de 200 °C onde os vapores obtidos foram conduzidos ao reator de reforma.

Introduziram-se os catalisadores, na forma de microesferas com diâmetro na faixa de 0,8 a 1,0 mm, em um tubo de quartzo com diâmetro interno de 10 mm, fixado na parte interna do reator de reforma. Controlou-se a temperatura do reator por um termopar tipo cromel-alumel. Na reação catalítica ocorrida no reator de reforma obteve-se o gás de síntese tendo como produto principal o hidrogênio e como subprodutos metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Conectou-se o reator de reforma a um cromatógrafo a gás da Varian modelo CP-4900. O cromatógrafo foi equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD) e duas colunas (molecular sieve e porapak-Q). A primeira coluna (molecular sieve) foi usada para separar e analisar  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$ , usando argônio como gás de arraste. A segunda coluna (porapak-Q) foi usada para analisar  $CO_2$  e etanol, com o auxílio de hélio como gás de arraste. Existem outros compostos de interesse como acetaldeído e etileno que não foram analisados devido a limitação do equipamento.

Nesta etapa, estudaram-se os seguintes parâmetros: a relação molar da mistura água/etanol na faixa de 0,5 a 4,0, a temperatura de reação da reforma a vapor do etanol entre 350 e 650 °C e o tempo de atividade dos catalisadores em 26 horas de operação.

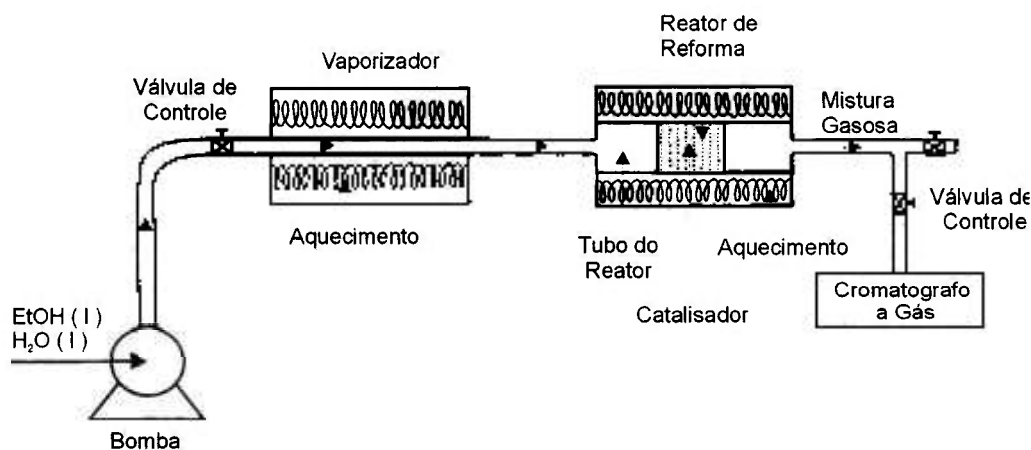


Figura 3.5.2: Esquema do sistema empregado na reforma a vapor do etanol

### **3.6 Técnicas de Caracterização**

As caracterizações física e química constituem uma etapa fundamental para os estudos dos materiais. Neste item, apresentam-se resumidamente os princípios fundamentais das técnicas e/ou procedimento empregado neste trabalho, associados às observações referentes às amostras dos catalisadores na forma de microesferas.

#### **3.6.1 Análises Químicas**

##### **a) Fluorescência de Raios-X (FRX)**

Determinaram-se os teores dos metais pela técnica de fluorescência de raios-X, a qual se baseia na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra, quando esta é submetida a um feixe primário de raios-X.

Para a execução das análises, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda Rigaku Denki, modelo RIX – 3000, com gerador Geigerflex.

##### **b) Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-AES)**

Utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) na determinação dos teores de Cu e Ni nos efluentes gerados no método cromatográfico. Esta técnica é considerada rápida e permite a determinação simultânea de seus constituintes em vários níveis de concentração.

O equipamento utilizado nas análises foi um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido da Jarrel-Ash, modelo atomcomp 800.

### **c) Determinação de Carbono e Enxofre, por Radiação de Infravermelho**

Determinaram-se os teores de carbono e enxofre depositados na superfície dos catalisadores, usando-se um analisador de gases marca Leco modelo CS – 400, o qual detecta a radiação de infravermelho dos elementos na forma de CO<sub>2</sub>, após a queima da amostra em um forno de indução.

### **3.6.2 Análise Térmica (TGA/DTA)**

Utilizou-se a técnica de análise térmica para avaliar o comportamento das curvas termogravimétricas (TGA) e sua derivada (DTA) das microesferas preparadas pelo método hidrolítico. Obtiveram-se curvas termogravimétricas das amostras sob atmosfera de ar, com rampa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> variando-se a temperatura de 25 a 900 °C. Utilizou-se uma termo-balança da marca Mettler Toledo (TGA-851/DTA-822).

### **3.6.3 Caracterização Textural e Estrutural**

Caracterizaram-se as microesferas empregando as seguintes técnicas:

#### **a) Difração de Raios-X (DRX)**

Utilizou-se a técnica de difração de raios-X para identificar as fases cristalinas resultantes da calcinação dos íons metálicos nas microesferas.

Realizaram-se as análises de difração de raios-X com radiação Cu-K  $\alpha$ , e os dados foram obtidos com ângulo 2 $\theta$  variando de 10 a 90°, com velocidade de varredura de 1° / minuto. O difratômetro usado foi Bruker-AXS, modelo D8 . Interpretaram-se os difratogramas por comparações com padrões contidos no JPCDS.

### **b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura para avaliação do aspecto e da morfologia das microesferas obtidas pelo método hidrolítico. O equipamento utilizado nesta análise foi o microscópio marca Philips modelo XL30.

### **c) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Realizaram-se as análises por microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores antes e depois de serem usados na reação de reforma a vapor do etanol. Prepararam-se as amostras aplicando uma pequena gotícula contendo os íons metálicos finamente dispersos e ultrasonicamente tratados em etanol e distribuídos sobre um filme de carbono, suportado sobre uma lâmina de vidro. As amostras foram investigadas em um microscópio eletrônico de transmissão marca Philips CM200 operado a 200 kV.

### **d) Análise Granulométrica**

Para se obter uma seleção por faixa de tamanho, fez-se a separação granulométrica das microesferas obtidas pelo método hidrolítico, usando um agitador de peneiras tipo magnético marca BERTEL modelo 417/880, utilizando um jogo de peneiras com malhas na faixa de 0,29 a 1,0 mm.

### **e) Adsorção Gasosa (BET)**

Determinou-se a área de superfície específica das microesferas pela técnica de adsorção gasosa (BET). Utilizou-se o equipamento da marca ASAP, modelo 2010. Esta técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio e hélio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura de trabalho do nitrogênio líquido. Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre as partículas com a área específica do mesmo, utilizaram-se equações matemáticas elaboradas por BRUNAUER, EMMETT e TELLER.

#### **f) Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman e infravermelho informam sobre os modos vibracionais de uma molécula. Alguns modos vibracionais podem ser apenas detectados por Raman e outros somente por infravermelho, sendo assim, as técnicas em diversos casos tornam-se complementares. Realizaram-se as análises Raman à temperatura ambiente num sistema RFS/100 RT-RAMAN espectrômetro da BRUKER acoplado a um microscópio. Utilizou-se um laser de Nd:YAG, com radiação laser de 1064 nm. Os catalisadores passaram previamente por um tratamento térmico a 450 °C durante 2 horas para remoção de água e possíveis materiais orgânicos.

#### **g) Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)**

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho consiste na identificação de grupos funcionais, para avaliação da formação de diferentes compostos.

Usou-se um espectrofotômetro marca Thermo Nicolet modelo Nexus 670 para registrar os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Obtiveram-se os espectros a partir das amostras na forma de pastilhas, prensadas com KBr. Sabe-se que o KBr absorve na região do infravermelho abaixo de 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **h) Refletância Difusa no Ultra Violeta Visível (DRUV-Visível)**

Utilizou-se a técnica de análise de ultravioleta para identificar as espécies presentes nos catalisadores. Para fazer as medidas no DRUV-Visível, misturou-se uma quantidade conhecida da amostra com sulfato de bário grau espectrográfico usado para preenchimento do porta amostra. Analisaram-se os espectros das amostras em um espectrofotômetro da VARIAN modelo UV-Cary-50. O sulfato de bário foi usado como material de referência.

### **3.6.4 Análises dos Gases da Reforma**

Avaliou-se o desempenho dos catalisadores utilizando à reação de reforma a vapor do etanol. Analisaram-se, os gases obtidos na reforma pela técnica de cromatografia a gás, usando um cromatografo a gás da Varian modelo CP-4900, equipado com dois detectores de condutividade térmica (cujo fundamento é um circuito de ponte de Wheatstone) e duas colunas de separação dos gases (peneira molecular sieve e porapak – Q).

#### **a) Cromatografia a Gás (GC)**

A cromatografia a gás (GC) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra vaporizada é introduzida em fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás, com a amostra vaporizada, passa por um tubo contendo a fase estacionária sólida (FES), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna, dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo fornece o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa dos gases.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A descrição e discussão dos resultados deste trabalho, iniciam-se com a preparação e caracterização da matéria prima e a definição das condições de obtenção das microesferas. A próxima etapa é apresentar os resultados das condições de otimização dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico e cromatográfico e a caracterização físico-química. Finalmente são apresentados os resultados dos testes catalíticos utilizando a reação de reforma a vapor do etanol.

### **4.1 Caracterização da Matéria Prima**

A solução de nitrato de zirconilo pura foi obtida a partir do minério zirconita, esta solução foi cristalizada, onde se obteve o nitrato de zircônio na forma de cristais puros, que em seguida foram usados como precursores na preparação dos catalisadores na forma de microesferas.

Na tabela 4.1.1 apresentam-se os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X da zircônia, obtida a partir da calcinação a 900 °C dos cristais de nitrato de zirconilo. Os resultados mostram que o processamento adotado para preparação da matéria prima de zircônio foi adequado. A pureza química obtida para os cristais de nitrato de zirconilo foi de 99,65% em  $ZrO_2$  e  $HfO_2$ .

Tabela 4.1.1: Análise química por fluorescência de raios X da zircônia, calcinada a 900 °C.

Zircônia	Teor ( % )
ZrO <sub>2</sub>	97,5
HfO <sub>2</sub>	2,15
SO <sub>3</sub>	< 0,001
Cl	< 0,001
SiO <sub>2</sub>	0,055
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,014
TiO <sub>2</sub>	0,001
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,037
CaO	0,029
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,014
MnO	0,073
NiO	0,023
CuO	0,005
SnO <sub>2</sub>	< 0,001
MnO	0,073
K <sub>2</sub> O	< 0,001
Na <sub>2</sub> O	0,010
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	< 0,001
ThO <sub>2</sub>	< 0,001

Fonte: Nitrato de zirconilo em cristais produzido no IPEN

## **4.2 Definição das Condições de Obtenção das Microesferas**

### **4.2.1 Preparação das Soluções de Alimentação**

Realizaram-se vários experimentos de obtenção de microesferas no sentido de verificar qual a melhor condição de preparação da solução de alimentação usada na obtenção das microesferas pelo método hidrolítico. Os parâmetros estudados nesta fase foram pH e concentração das soluções.

#### **a) Efeito da concentração das soluções de alimentação**

A concentração da solução contendo os íons metálicos é um fator importante para se obter um material estável quimicamente. Na preparação das soluções de alimentação para obtenção das microesferas, utilizaram-se diferentes concentrações de zircônio e alumínio. A partir de testes preliminares realizados verificou-se que a melhor formação das microesferas se deu a partir de concentração da solução em  $150 \text{ g.L}^{-1}$  em  $\text{ZrO}_2$  e de  $300 \text{ g.L}^{-1}$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Observou-se que nestas concentrações as taxas de geleificação são melhoradas com o aumento da concentração da solução de alimentação. Nestas condições as microesferas apresentaram-se estáveis e uniformes.

#### **b) Efeito do pH das soluções de alimentação**

Ajustou-se o pH das soluções de alimentação contendo os íons metálicos por adição de uréia e em seguida, por adição de hexametilenotetramina (HMTA). A faixa para se estudar a estabilidade das soluções de alimentação foi de pH entre 0 e 4,0.

Nas medidas de pH das soluções de zircônio verificou-se que quando o valor do pH foi menor que 2, não houve a geleificação das microesferas devido à alta acidez do meio. Verificou-se também que para valores de pH acima de 2,8 o processo de geleificação ocorre rapidamente, não sendo possível controlar a reação da solução de zircônio com HMTA, ocorrendo rapidamente o processo de

geleificação. Nos experimentos realizados obtiveram-se partidas de microesferas satisfatórias, quando a solução de alimentação de zircônio foi ajustada em pH igual a 2,5. Já para microesferas de alumina a solução foi ajustada em pH igual a 3,8. Nestas condições, as microesferas obtidas apresentaram-se nas formas esféricas e regulares.

Com a otimização dos valores de pH e da concentração das soluções de alimentação, adotaram-se as seguintes condições de processamento para a preparação das microesferas.

Para cada 100 gramas de nitrato de zirconilo cristalizado são necessários 72 gramas de uréia e 42 gramas de HMTA. Enquanto que para 100 gramas de nitrato de alumínio foram usados 32 gramas de uréia e 60 gramas de HMTA, conforme pode ser visto na tabela 4.2.1.1.

Tabela 4.2.1.1: Condições experimentais de preparação das soluções de alimentação para obtenção das microesferas a serem utilizadas como suporte catalítico.

Código da amostra	Massa (g)	Massa de Uréia (g)	Massa de HMTA (g)	Faixa de pH
MZ-1	Zr/100	72	42	2,0 a 2,5
MA-1	Al/100	32	60	3,0 a 3,8

Códigos: M = Microesferas, Z = Zircônia, A = Alumina

#### 4.2.2 Preparação das Microesferas - Método Hidrolítico

Inicialmente fizeram-se experiências de preparação das microesferas para otimização das condições de operação do método hidrolítico. Estudaram-se a influência da temperatura do óleo de silicone na reação e as condições de lavagem para eliminação das impurezas nas microesferas.

**a) Influência da temperatura do óleo de silicone na formação das microesferas.**

Estudou-se a variação da temperatura de aquecimento do óleo de silicone contido na coluna de geleificação entre 40 e 110 °C.

A esfericidade das microesferas esta em função da velocidade de geleificação e da temperatura do sistema. Quando uma gotícula da solução entra em contato com o óleo de silicone aquecido, a geleificação deve ser rápida para evitar deformações. Quando este mecanismo não ocorre, existe a tendência de formação de microesferas achatadas e quebradiças.

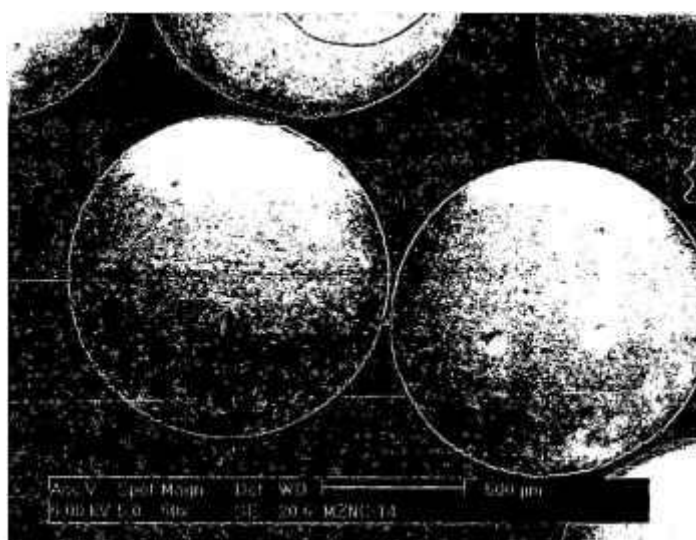
Pode-se observar pela imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura apresentada na figura 4.2.2.1(a) que para temperatura de aquecimento do óleo de silicone a 40°C as microesferas apresentaram-se quebradiças e de forma não homogênea, indicando que em baixas temperaturas induzem a uma decomposição térmica do HMTA ineficiente. Verificou-se também que quando a temperatura do óleo de silicone supera os 100 °C, assim que as gotículas da solução de alimentação entram em contato com o óleo, as microesferas rompem-se e flutuam na superfície do líquido.

As microesferas estáveis foram obtidas na faixa de temperatura entre 90 e 95 °C. Nesta faixa constatou-se que a solidificação das gotículas se completa em poucos segundos. Nesta faixa de temperatura o tempo de residência das microesferas na coluna de geleificação foi de 9 segundos. Nestas condições as microesferas apresentaram-se estáveis, uniformes e não quebradiças conforme pode ser visto na figura 4.2.2.1(b).

Desta forma, constatou-se que a temperatura do óleo, o pH e a concentração da solução de alimentação são fatores que têm grande influência na velocidade de geleificação das microesferas e por conseqüência, na sua forma estável.



(a)



(b)

Figura 4.2.2.1: Micrografia, obtida por MEV, das microesferas de zircônia. Efeito da temperatura de aquecimento do óleo de silicone.

(a) Temperatura de aquecimento do óleo de silicone 40 °C.

(b) Temperatura de aquecimento do óleo de silicone 90 °C

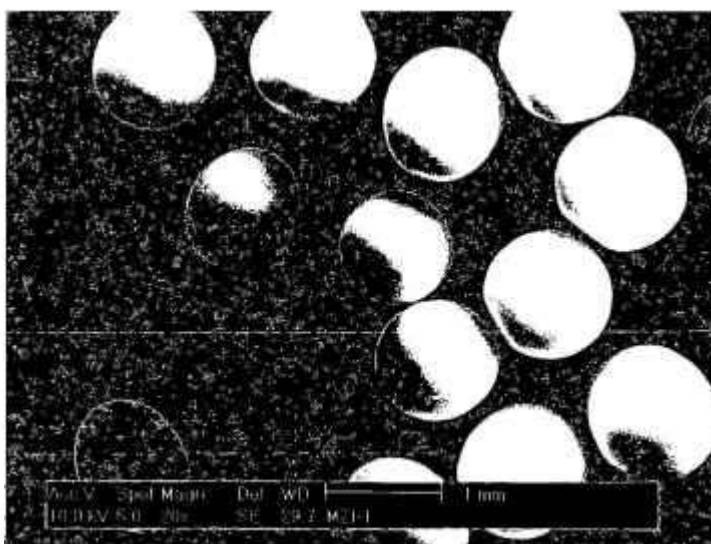
### **b) Influência das condições de lavagem das microesferas**

Realizaram-se as operações de lavagem em duas etapas. Na primeira etapa lavaram-se as microesferas com um solvente orgânico, tetracloreto de carbono, para remoção do excesso de óleo de silicone impregnado nas suas superfícies. Usou-se, em cada lavagem, uma relação volume de microesferas para volume de tetracloreto de carbono de 1:1. No total realizaram-se 5 lavagens. Essa condição foi satisfatória para eliminação do óleo de silicone retido nas microesferas. Purificou-se o tetracloreto de carbono usado nas lavagens por destilação, para ser reutilizado na próxima etapa de lavagem.

Submeteram-se as microesferas na segunda etapa, a uma lavagem utilizando soluções alcalinas para eliminar as impurezas. As soluções alcalinas empregadas nos estudos de lavagem foram, hidróxido de amônio e hidróxido de potássio. Para avaliar a melhor condição de lavagem variou-se a concentração das soluções alcalinas na faixa de 1,0 a 7,0 mol.L<sup>-1</sup>. Verificou-se que para qualquer concentração estudada com hidróxido de potássio as microesferas apresentam-se frágeis após a etapa de calcinação. Já usando uma solução de hidróxido de amônio com concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, a lavagem das microesferas não foi satisfatória, pois na etapa de calcinação apresentaram-se frágeis, indicando que a eliminação das impurezas não foi eficiente. Nas lavagens usando uma concentração de 7,0 mol.L<sup>-1</sup>, verificou-se que as microesferas tornam-se frágeis e os íons metálicos são eluídos pelo ataque alcalino. Na série de experimentos realizados verificou-se que a concentração satisfatória encontrada para lavagem das microesferas foi de 2,0 mol.L<sup>-1</sup>. A relação volume de microesferas para volume de hidróxido de amônio usada foi de 1:1, para um número de lavagens de 5 vezes. Nestas condições as microesferas apresentaram-se estáveis na etapa de calcinação. Desta forma optou-se pela lavagem com solução de hidróxido de amônio. Na figura 4.2.2.2 (a) e (b) apresentam-se as microesferas analisadas por microscopia eletrônica de varredura as quais foram lavadas com uma solução de 2 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de potássio e hidróxido de amônio respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.2.2.2: Micrografia, obtida por MEV, das microesferas de zircônia. Efeito da lavagem com solução alcalina.

(a) Lavagem com hidróxido de potássio  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

(b) Lavagem com hidróxido de amônio  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 4.2.3 Tratamento Térmico das Microesferas

#### 4.2.3.1 Análise térmica

Para que as microesferas sejam utilizadas como catalisadores na reforma do etanol são condições necessárias que se apresentem porosas e resistentes termicamente. Desta forma realizou-se um estudo para determinar a temperatura na qual deveriam ser calcinadas para que apresentassem estas características. Assim submeteram-se as microesferas a uma análise térmica utilizando uma termo-balança operando a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de ar, na faixa de temperatura de 25 a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde foram analisadas as curvas TG e DTA.

A figura 4.2.3.1 mostra as curvas de TG e sua derivada DTA, das microesferas de zircônia. A curva TG apresenta uma perda de massa na faixa de temperatura de 25 a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondente à perda de água livre e água de cristalização. Na faixa de temperatura entre  $450$  e  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  existe um pico exotérmico acompanhado de uma perda de massa indicando o início da transição de fase do óxido de zircônio amorfo para fase cristalina.

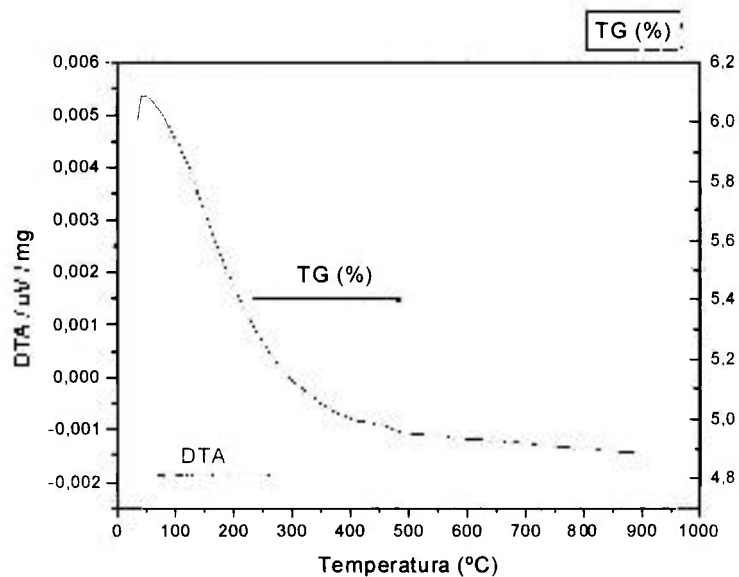


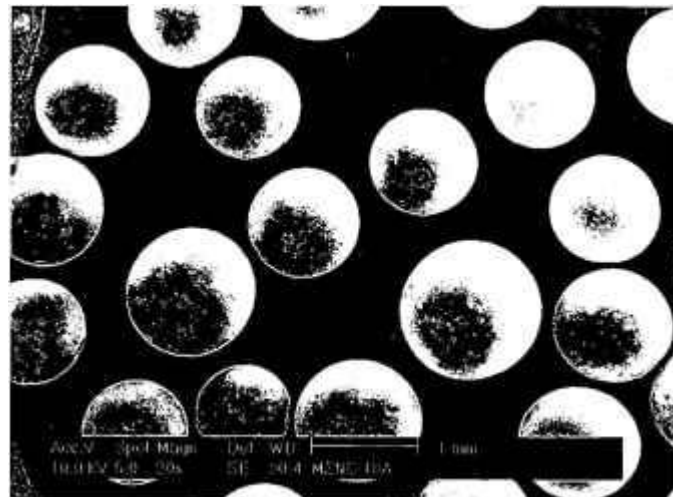
Figura 4.2.3.1: Análise térmica das microesferas de zircônia.

Observa-se que a DTA exibe dois picos principais de decomposição, na temperatura de 200 °C e em 380 °C, indicando uma reação endotérmica. Uma pequena reação exotérmica foi observada na faixa de temperatura entre 250 e 300 °C. Esta reação exotérmica pode ser resultado de uma decomposição do subproduto da reação, como o nitrato de amônio. Outro pico exotérmico pode ser visto próximo de 500 °C. Este pico indica o início da cristalização da zircônia.

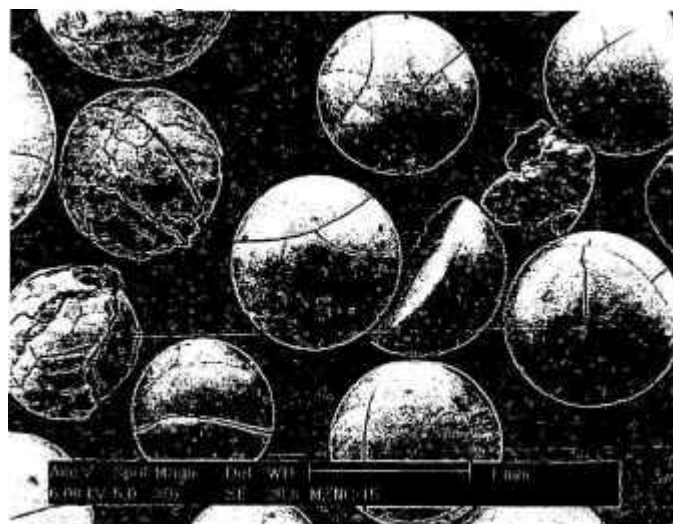
De acordo com a literatura a temperatura mínima de decomposição para iniciar a formação da fase tetragonal da zircônia é de 450 °C. As microesferas calcinadas nesta temperatura têm grande influência sobre a estrutura e permeabilidade no suporte catalítico. Com os resultados obtidos nas análises térmicas, estabeleceu-se uma temperatura de calcinação em 450 °C por 2 horas. As microesferas obtidas nestas condições apresentaram uma estrutura resistente na forma amorfa, favorecendo o seu uso como suporte catalítico na reforma a vapor do etanol.

#### **4.2.3.2 Efeito da temperatura de calcinação**

A influência da temperatura de calcinação sobre o tamanho de poro e da permeabilidade do suporte catalítico é de grande importância. É conhecido na literatura que a estrutura do suporte é influenciada pelo tratamento térmico. Assim as microesferas foram calcinadas a 450 e 900 °C por 2 horas com rampa de aquecimento lenta ( $1,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) no sentido de evitar um colapso durante a etapa de calcinação. Este mecanismo está relacionado com o deslocamento da água. Aplicando uma taxa de aquecimento controlada, a tensão superficial tende a ser menor e por conseqüência origina uma menor força capilar, produzindo assim aglomerações mais fracas e mantendo a estrutura das partículas sob aquecimento mais abertas. A figura 4.2.3.2 apresenta as microesferas calcinadas a 450 e 900 °C. Nota-se que as microesferas calcinadas a 450 °C apresentam-se esféricas e regulares, mostrando uma boa homogeneidade. As microesferas calcinadas a 900 °C apresentaram fissuras em suas superfícies, aumentando a quantidade de imperfeições, isso pode ser explicado pela menor resistência térmica das microesferas em altas temperaturas.



(a)



(b)

Figura 4.2.3.2: Micrografia, obtida por MEV, das microesferas de zircônia. Efeito da temperatura de calcinação.

a) Temperatura de calcinação 450 °C

b) Temperatura de calcinação 900 °C

A figura 4.2.3.3 mostra as curvas de TG e sua derivada DTA, das microesferas de alumina. A curva termogravimétrica apresenta três estágios de perda de massa. O primeiro estágio corresponde à perda de água adsorvida. O segundo estágio corresponde à queima das substâncias aglutinantes e o terceiro estágio pode ser atribuído à perda de água estrutural (decomposição da estrutura do grupo OH). A perda total de massa corresponde a 40%.

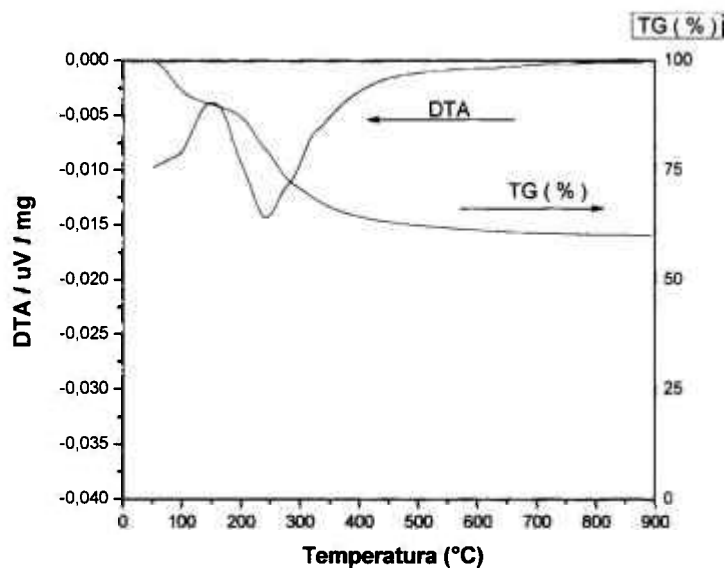


Figura 4.2.3.3: Análise térmica das microesferas de alumina

A curva da análise térmica diferencial das microesferas de alumina possui apenas um pico exotérmico correspondendo a liberação de água adsorvida. O pico exotérmico correspondente da fase  $\alpha$  de cristalização, não foi observado nas microesferas de alumina. A razão é que para ocorrer a cristalização da alumina é preciso uma maior temperatura de calcinação. A região onde ocorre a mudança térmica da alumina não pode ser identificada a partir da curva DTA. A temperatura de cristalização para a fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  é em torno de 1.290 °C, a qual é maior, comparada com a temperatura de cristalização da zircônia.

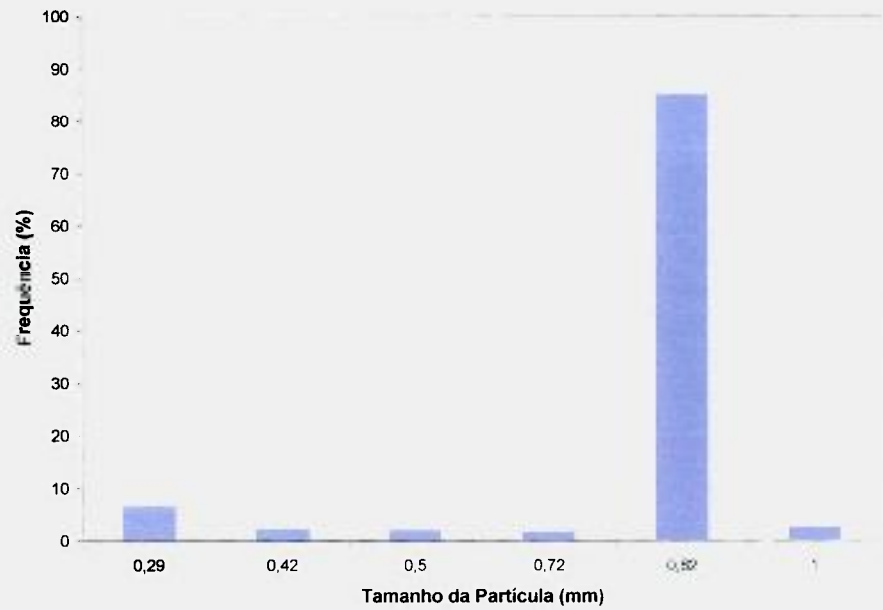
#### 4.2.4 Classificação Granulométrica das Microesferas

Para usar as microesferas no reator de reforma a vapor do etanol com distribuição uniforme, fez-se uma classificação granulométrica para selecioná-las por faixa de tamanho. Para isso utilizou-se um agitador de peneiras, contendo um jogo de peneiras nas seguintes malhas 0,29; 0,42; 0,50; 0,72; 0,82 e 1,0 mm.

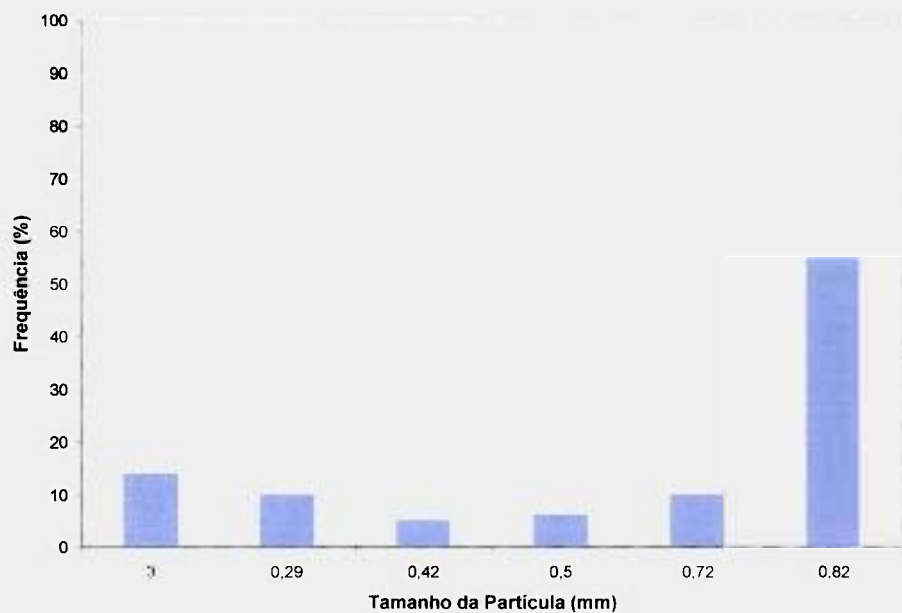
A granulometria das microesferas ocorre em função do diâmetro do bico de injeção da solução de alimentação na coluna de geleificação e da temperatura na etapa do tratamento térmico. A temperatura de calcinação influi diretamente no tamanho das microesferas, induzindo à formação de partículas menores, devido à perda de água.

A figura 4.2.4.1 dá uma visão da distribuição de tamanho de microesferas. Observa-se que, para temperatura de secagem de 80 °C mais de 85% das microesferas de forma regular e esférica estão na faixa de tamanho de 0,82 mm. O restante, em torno de 15%, corresponde às microesferas na faixa de tamanho de 0,29 a 0,71mm.

A porcentagem de microesferas obtidas na temperatura de calcinação a 450 °C foi de 55% na faixa de 0,82 mm de diâmetro. O tamanho das microesferas é um fator importante que pode contribuir no rendimento da reação catalítica. O diâmetro médio das microesferas usadas no reator de reforma a vapor do etanol foi de 0,82 mm. Este diâmetro foi escolhido porque o método produziu uma maior quantidade de microesferas nesta faixa de tamanho, além disso, foi no sentido de evitar um possível empacotamento do leito catalítico.



(a)



(b)

Figura 4.2.4.1: Distribuição do tamanho de microesferas de zircônia por faixa granulométrica

a) Temperatura de aquecimento 80 °C

b) Temperatura de aquecimento 450 °C

### 4.3 Otimização das Condições de Obtenção dos Catalisadores

Os próximos resultados referem-se à avaliação dos catalisadores obtidos pelo método hidrolítico e pelo método cromatográfico.

#### 4.3.1 Obtenção dos Catalisadores pelo Método Hidrolítico

##### a) Efeito da composição dos catalisadores

A figura 4.3.1.1. mostra uma visão geral das microesferas de diferentes formulações químicas, obtidas pelo método hidrolítico, sendo: (a)  $ZrO_2$  puro, (b)  $2\%Cu-ZrO_2$ , (c)  $5\%Ni-ZrO_2$  e (d)  $2\%Cu/5\%Ni-ZrO_2$ . Fotografaram-se as microesferas após tratamento térmico a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Observa-se, pelas fotografias, que as microesferas de zircônia sem a adição de catalisadores apresentam-se na cor branca, característica do óxido de zircônio. Nas microesferas onde se adsorveu cobre, observa-se uma cor azul, característica dos íons de  $Cu^{2+}$ . As microesferas adsorvidas com níquel apresentam verdes, característica do  $Ni^{2+}$ . Já as microesferas de zircônio adsorvidas com cobre e níquel a coloração apresentada é escura, devido à desidratação da mistura dos íons metálicos com formação de óxidos. Observa-se também que todos os lotes produzidos as microesferas se apresentam regulares e na forma esférica, indicando que o método de preparação utilizado mostrou-se eficiente.

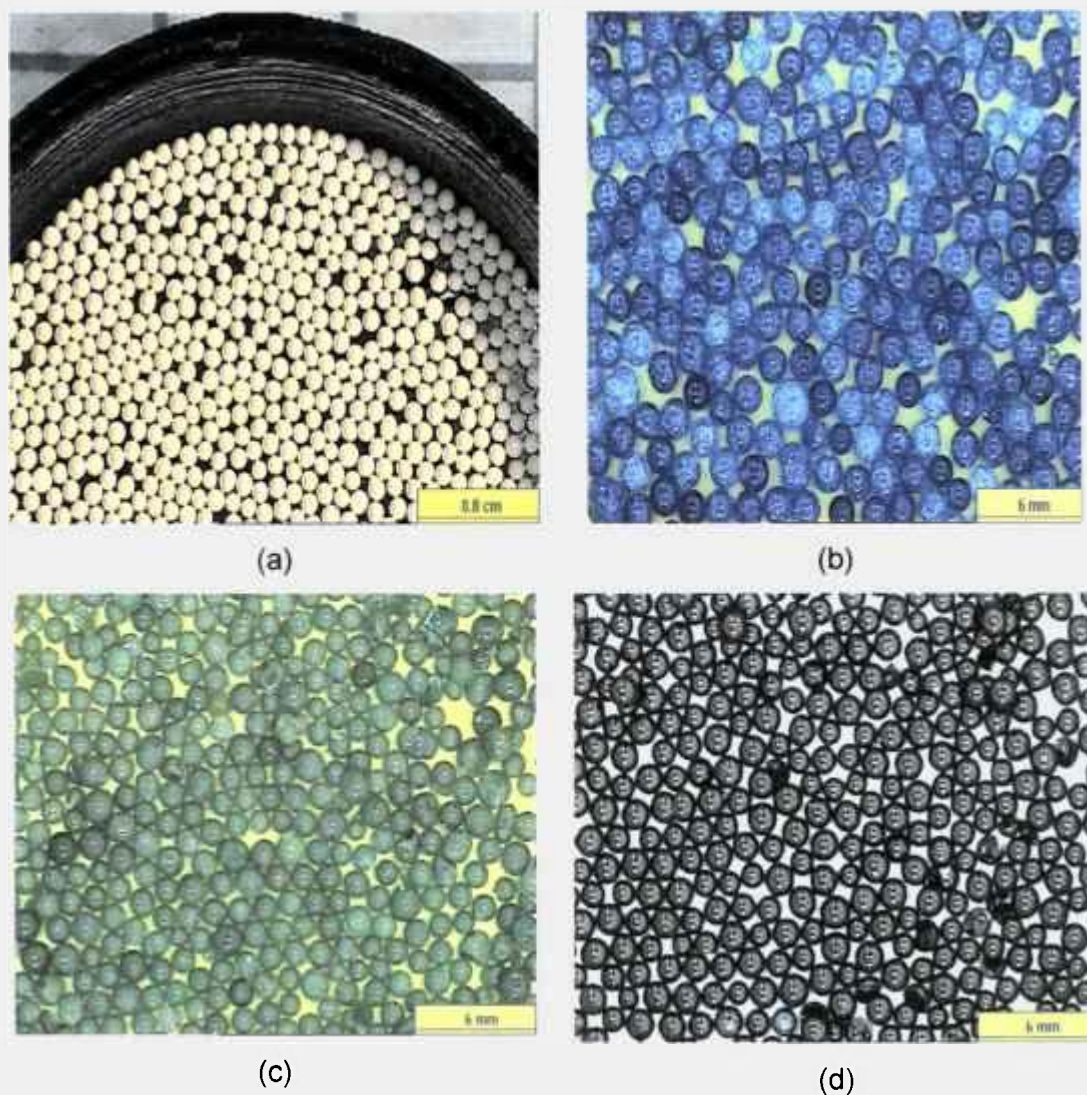


Figura 4.3.1.1: Fotografia das microsferas obtidas pelo método hidrolítico.

a) Microesferas de  $ZrO_2$  puro

b) Microesferas de 2%Cu- $ZrO_2$

c) Microesferas de 5%Ni- $ZrO_2$

d) Microesferas de 2%Cu/5%Ni- $ZrO_2$

Prepararam-se os sistemas catalíticos com diferentes composições da fase ativa. Variou-se a composição dos metais ativos de cobre na faixa de 2 a 8% e de níquel na faixa de 5 a 20%. Os resultados obtidos nas análises de fluorescência de raios X estão indicados na tabela 4.3.1.1. Verificou-se que a concentração que retém melhor os metais ativos nas microsferas foi de 2% em massa de cobre e 5% em massa de níquel. O aumento da concentração dos catalisadores de níquel e de cobre levou a uma menor dispersão destas espécies

na superfície do suporte, ocorrendo provavelmente à formação de “clusters”. Outro fator importante verificado foi em relação ao suporte usado. O catalisador com 2%Cu/5%Ni suportado em  $ZrO_2$  apresentou melhor adsorção dos íons de cobre e níquel em relação ao catalisador de mesma formulação suportado em  $Al_2O_3$ , indicando que o  $ZrO_2$  possui uma interação forte com os íons metálicos na rede cristalina.

Tabela 4.3.1.1: Análise química por fluorescência de raios X. Composições dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico.

Código da amostra	Catalisadores	Composição nominal (%)		Composição real (%)	
		Cu	Ni	Cu	Ni
ZH6	Cu/Ni/ $ZrO_2$	2,0	5,0	1,96	4,92
ZH6.1	Cu/Ni/ $ZrO_2$	4,0	10,0	3,61	9,45
ZH6.2	Cu/Ni/ $ZrO_2$	8,0	20,0	7,2	16,5
AH1	Cu/Ni/ $Al_2O_3$	2,0	5,0	1,75	4,53

De acordo com a os experimentos realizados, constatou-se que o método hidrolítico é considerado promissor para síntese dos catalisadores na forma de microesferas nas composições químicas desejadas. As análises químicas por fluorescência de raios X revelaram que os valores reais obtidos de Ni e Cu para o catalisador 2%Cu/5%Ni/ $ZrO_2$  (amostra ZH6) são muito próximos aos valores nominais mostrando que não ocorreram perdas significativas destes materiais durante o processo de preparação. Diante destes resultados, a composição de 2% em cobre e de 5% em níquel, foi usada na formulação química como referência nos ensaios preliminares realizados no método cromatográfico. Esses ensaios foram realizados, no sentido de avaliar, qual a melhor temperatura a ser usada no tratamento térmico das microesferas, para reter os íons metálicos de Cu e Ni nos suportes catalíticos com maior eficiência.

### 4.3.2 Obtenção dos Catalisadores pelo Método Cromatográfico

Preparou-se a solução contendo os íons metálicos de Cu e Ni usando uma solução de hidróxido de amônio com uma concentração de  $7,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . A solução resultante apresentou um pH igual a 12. O fluxo da solução de alimentação na coluna cromatográfica foi de  $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ . Analisaram-se os teores de cobre e níquel não retidos nas microesferas de zircônio tratadas a 80, 160, 320 e 440 °C por Espectrometria de Emissão/Induzido (ICP), os quais estão apresentados na tabela 4.3.2.1. Observa-se que a capacidade de retenção dos íons metálicos diminui com o aumento da temperatura. As microesferas de zircônia submetidas à temperatura de aquecimento a 80 °C mostraram-se com maior capacidade de retenção dos íons metálicos em relação às submetidas nas demais temperaturas, indicando que em baixas temperaturas as microesferas possuem uma estrutura porosa com grande capacidade de retenção dos íons metálicos. O mesmo comportamento observou-se quando utilizou microesferas de alumina.

Tabela 4.3.2.1: Resultados das análises por espectrometria de emissão/induzido (ICP) dos íons de Cu e Ni não retidos nas microesferas de zircônia.

Temperaturas estudadas = 80, 160, 320 e 440 °C.

Temperatura (°C)	Teores dos elementos (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Ni	Cu
80	179,9	6,9
160	308,3	31,4
320	312,8	55,4
440	361,2	78,5

Após a avaliação da melhor condição de tratamento térmico das microesferas para serem usadas como suporte nas colunas cromatográficas, prepararam-se os seguintes sistemas catalíticos 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub> (amostra ZC1),

2%Cu/5%Co/ZrO<sub>2</sub> (amostra ZC2), 2%Cu/5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra AC1) e 2%Cu/5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra AC2).

Os resultados dos testes catalíticos realizados na reforma a vapor do etanol referente ao desempenho das amostras preparadas pelo método cromatográfico estão apresentados no item 4.5.1 e serão comparados com os catalisadores de mesma formulação química preparados pelo método hidrolítico.

Em experimentos preliminares, realizados com os catalisadores preparados pelo método cromatográfico e hidrolítico, a maior seletividade encontrada em hidrogênio foi de 60 e 52% para o catalisador 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub>, preparado pelo método hidrolítico e cromatográfico respectivamente. Desta forma, optou-se pela continuação dos estudos de caracterização, apenas para os catalisadores preparados pelo método hidrolítico.

#### **4.4 Caracterização dos Catalisadores Obtidos pelo Método Hidrolítico**

Investigaram-se as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico por difração de raios X e adsorção gasosa (BET).

##### **4.4.1 Área Superficial - BET**

###### **a) Efeito da temperatura de calcinação**

Determinaram-se as áreas específicas pela técnica de adsorção gasosa (método BET) através de adsorção física de nitrogênio.

A tabela 4.4.1.1 mostra os resultados da área superficial das amostras ZH6 e AH1 calcinadas em diferentes temperaturas. As melhores medidas de área superficial foram encontradas após as amostras serem calcinadas a 300 °C, mas nesta temperatura as amostras ainda estão em fase de decomposição, com estruturas cristalinas não definidas. As altas áreas de superfície das amostras

calcinadas a 450 °C são devido à natureza amorfa dos catalisadores apresentados nesta condição. Os catalisadores de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 450 °C apresentaram uma área de superfície específica de 118,43 e 210,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente. Observa-se uma grande diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação, principalmente a partir de 600 °C. Esta característica indica o início do processo de sinterização do material durante o tratamento térmico. Após calcinação a 900 °C, as áreas de superfície das amostras diminuíram significativamente. Essa diminuição é resultado da contração da estrutura porosa devido ao tratamento térmico numa temperatura superior. Esses resultados indicam que o conjunto de variáveis tais como, as condições do processo de preparação e o suporte catalítico, influenciam nas propriedades texturais dos catalisadores.

Tabela 4.4.1.1: Área superficial das amostras ZH6 e AH1 preparadas pelo método hidrolítico e calcinadas em diferentes temperaturas.

Código da amostra	Composição	Temperatura de Calcinação (°C)	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
ZH6	2%Cu/5%Ni/ZrO <sub>2</sub>	300	163,26
		450	118,43
		600	45,17
		900	19,42
AH1	2%Cu/5%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	231,19
		450	210,60
		600	109,50
		900	67,56

Os valores elevados obtidos das áreas superficiais indicam uma boa reatividade dos precursores preparados. Estes resultados mostram a influência do processo hidrolítico na obtenção de sistemas catalíticos porosos.

#### 4.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

##### a) Efeito da temperatura de calcinação

Submeteram-se as amostras de microesferas de zircônia às temperaturas de aquecimento a 450 °C, 600 °C e 900 °C por um período de 2 horas. Em seguida prepararam-se as amostras, na forma de óxido, para serem analisadas por difração de raios X.

Para temperatura de aquecimento a 450 °C por 2 horas, observa-se na figura 4.4.2.1 o aparecimento de um pico de média intensidade em  $2\theta$  igual a 30° e outro pico de baixa intensidade em  $2\theta$  igual a 35°, indicando que a zircônia está na forma amorfa, mas em início de cristalização, provavelmente formando a fase tetragonal metaestável.

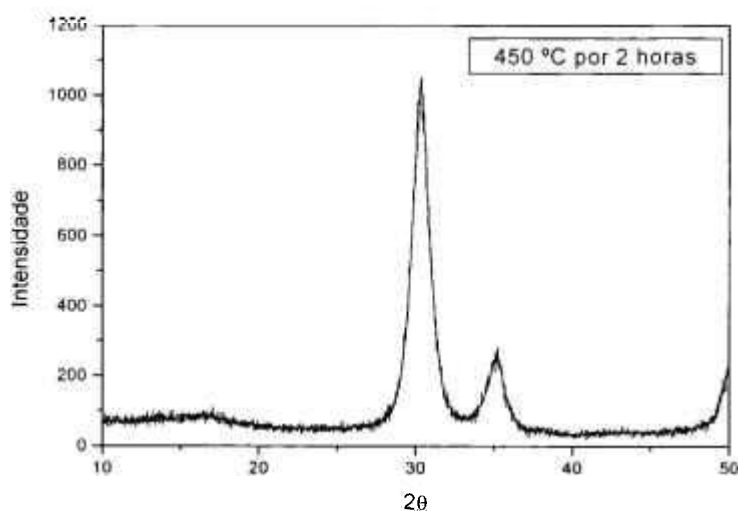


Figura 4.4.2.1: Difratograma de raios X, das microesferas de zircônia  
Temperatura de calcinação 450 °C.

O difratograma das microesferas de zircônia calcinadas a temperatura de 600 °C pode ser visto na figura 4.4.2.2.

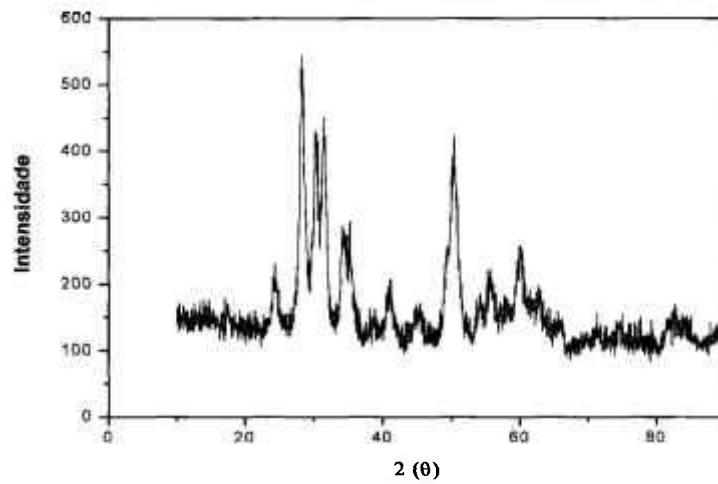


Figura 4.4.2.2: Difratograma de raios X, das microesferas de zircônia Temperatura de calcinação 600 °C.

Nesta temperatura de calcinação (600 °C), o difratograma apresentado corresponde a um material cristalino identificado como sendo a forma tetragonal metaestável do óxido de zircônio.

O difratograma das microesferas de zircônia calcinadas, a temperatura de 900 °C por duas horas pode ser vista na figura 4.4.2.3. Observa-se que as intensidades dos picos aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação, indicando o crescimento dos cristais. O difratograma obtido corresponde à estrutura monoclinica do óxido de zircônio. A zircônia calcinada a 900 °C pode levar à formação de microesferas densas e compactas, devido à condensação da rede cristalina. As microesferas compactas quando utilizadas em leito fixo podem tornar o sistema catalítico empacotado.

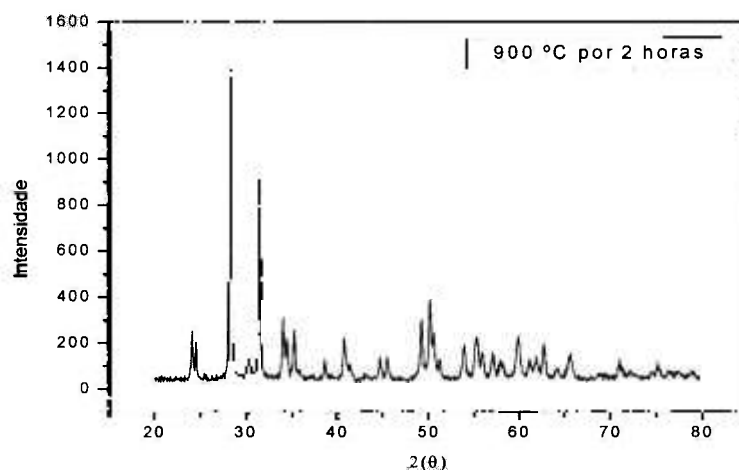


Figura 4.4.2.3: Difratoograma de raios X, das microesferas de zircônia Temperatura de calcinação 900 °C.

Portanto baseado nos resultados apresentados nas análises térmicas, área superficial e difração de raios X. A temperatura de calcinação entre 450 °C e 500 °C é a faixa mais adequada para preparar as microesferas a serem utilizadas na reforma a vapor do etanol, porque nesta faixa de temperatura as microesferas apresentam uma estrutura predominantemente amorfa, com uma alta área superficial.

#### **b) Efeito do Suporte - $ZrO_2$**

Apresenta-se na figura 4.4.2.4 o resultado da análise de difração de raios X da amostra contendo os catalisadores de Cu e Ni suportados em  $ZrO_2$  na forma de óxido calcinado a 900 °C. Para cargas de 5% em Ni e 2% em Cu suportados em  $ZrO_2$  observa-se que houve um decréscimo de intensidade dos picos característicos da zircônia monoclínica. Estes resultados sugerem que a interação dos catalisadores com o suporte cerâmico modifica a estrutura do suporte. As quantidades de metais adicionados abaixo de 5% não foram detectadas pela técnica de difração de raios X, além disso, os catalisadores binários contendo cobre/níquel apresentam uma mistura de fase de óxidos. Neste caso, têm-se picos de difração, referentes às fases de cobre e níquel nas mesmas

posições angulares, não sendo possível a confirmação das espécies presentes em baixas porcentagens por esta técnica de análise. O difratograma apresentou possíveis fases presentes de NiO em  $2\theta$  igual a  $45,5^\circ$ .

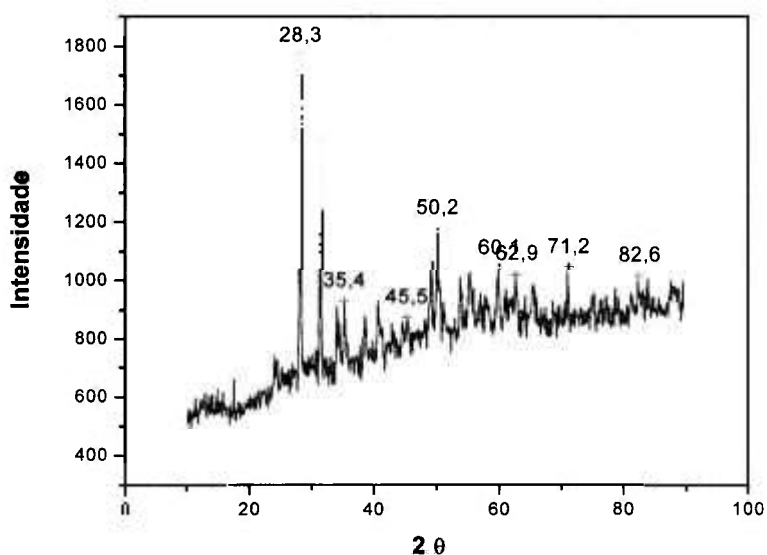


Figura 4.4.2.4: Difratograma de raios X, do catalisador Cu/Ni suportado em  $ZrO_2$  Temperatura de calcinação  $900^\circ C$ .

### c) Efeito do Suporte - $Al_2O_3$

Prepararam-se também os catalisadores de Cu/Ni suportados em alumina pelo método hidrolítico. Na figura 4.4.2.5 apresenta-se o difratograma da amostra AH1. Observa-se que a alumina calcinada na temperatura de  $900^\circ C$  não apresenta uma estrutura cristalina bem definida, como no caso da zircônia, provavelmente porque são misturas de fases das aluminas de transição. Para obter difratogramas com fases bem definidas os catalisadores contendo alumina devem ser calcinados a temperaturas acima de  $1000^\circ C$ , o que está de acordo com o resultado apresentado na análise térmica da figura 4.2.3.3. O difratograma de raios X da amostra Cu/Ni suportado em  $Al_2O_3$  também apresentou possíveis

fases de NiO em  $2\theta$  igual a  $45,5^\circ$ . Neste caso também não foi possível observar a presença do óxido de cobre, o que pode ser consequência da baixa sensibilidade do equipamento, associado a baixa cristalinidade da amostra.

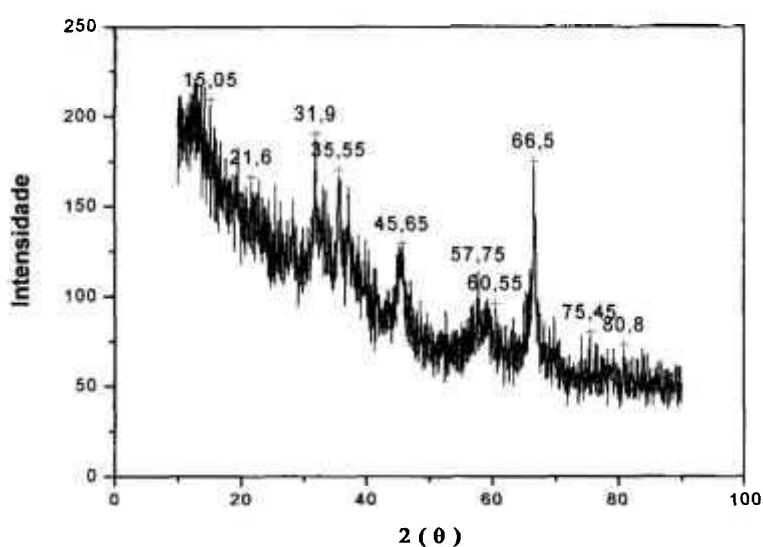


Figura 4.4.2.5: Difratograma de raios X, do catalisador Cu/Ni suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Temperatura de calcinação  $900^\circ\text{C}$ .

Após a caracterização das propriedades texturais e estruturais dos catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia e alumina, fizeram-se alguns testes catalíticos na reação de reforma a vapor do etanol. Verificou-se que os catalisadores suportados em zircônia apresentaram melhor seletividade para o hidrogênio do que aqueles suportados em alumina.

A partir destes resultados os estudos seguintes concentram-se apenas em catalisadores suportados em zircônia preparados pelo método hidrolítico.

#### 4.4.3 Espectroscopia Raman

Apresenta-se o espectro Raman do sistema catalítico de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> preparado pelo método hidrolítico e calcinado a 450 °C por 2 horas, na figura 4.4.3.1. As análises foram realizadas no intervalo de 100 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

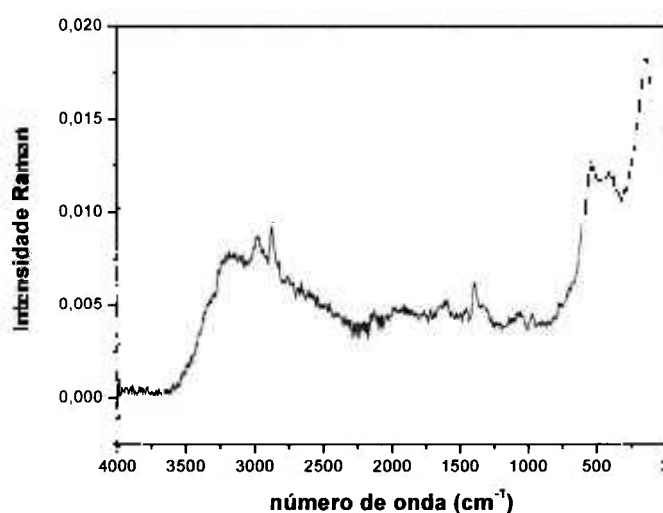


Figura 4.4.3.1: Espectro Raman do catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>, obtido pelo método hidrolítico.

As intensidades obtidas para o sistema catalítico são consideradas baixas. Os picos ao redor de 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup> são caracterizados pela frequência do modo vibracional dos grupos  $\nu$ OH. A região abaixo de 500 cm<sup>-1</sup> fornece as informações sobre a vibração de estiramento do ligante com o metal.

Os picos na região de 190 e 330 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de níquel e cobre respectivamente, ligados ao zircônio. O pico no comprimento de onda em 640 cm<sup>-1</sup> é atribuído a presença da zircônia na forma tetragonal metaestável. Uma banda ao redor de 1000 cm<sup>-1</sup> caracteriza a frequência do modo vibracional de estiramento (Zr = O), o qual, está no estado de oxidação Zr<sup>4+</sup>. Essa banda é detectada nesta região quando as amostras são desidratadas. Esses resultados indicam uma boa dispersão da zircônia superficial para calcinação a 450 °C e

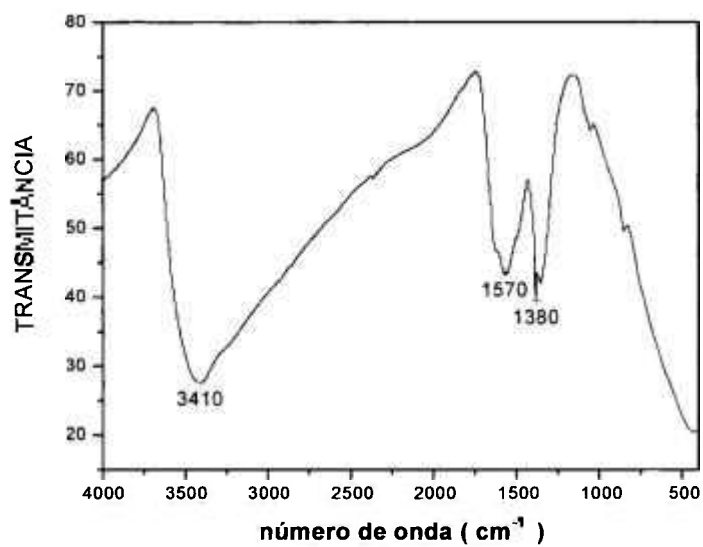
estão de acordo com os resultados apresentados através das análises da área superficial da tabela 4.4.1.1 e das análises de DRX da figura 4.4.2.1.

#### 4.4.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

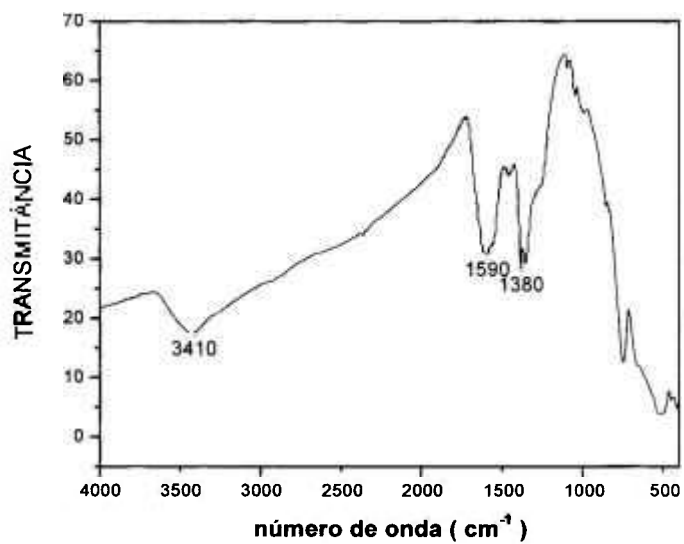
Um fator importante na determinação de um suporte eficiente é o conteúdo do grupo OH na superfície do catalisador. Alto conteúdo do grupo OH, é caracterizado pela presença de oxigênio ligado a um átomo de zircônio. Esta característica é necessária para obter suportes ativos.

A superfície dos óxidos metálicos é usualmente terminada por grupos OH, antes de serem tratados a elevadas temperaturas. O grupo OH é geralmente formado pelo resultado da adsorção de moléculas de água. A figura 4.4.4.1 apresenta os resultados das análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  do catalisador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> preparado pelo método hidrolítico. Na amostra aquecida a 450 °C observa-se um espectro largo e de alta intensidade na região de 3410  $\text{cm}^{-1}$  típico das vibrações das hidroxilas superficiais presentes na zircônia. A banda na região de 1570  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente deve-se à molécula de água adsorvida nos cátions de zircônio. Verificou-se que quando se aumenta a temperatura de calcinação para 900 °C há uma significativa redução da intensidade do espectro de absorção na região de 3410  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a eliminação dos grupos OH e H<sub>2</sub>O.

A amostra calcinada a 900 °C apresentou um pequeno pico de baixa intensidade na região de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizado pelo grupo zirconilo (Zr-O), mostrando que átomos de zircônio estão localizados entre as pontes de oxigênio. Duas bandas na região de 645 e 470  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à ligação do Zr-O indicando a formação de zircônia, o que está de acordo com o resultado de DRX apresentado na figura 4.4.2.3.



(a)



(b)

Figura 4.4.4.1: Espectroscopia de absorção no infravermelho do catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> obtido pelo método hidrolítico. Efeito da temperatura de calcinação.

a) Temperatura de calcinação 450 °C

b) Temperatura de calcinação 900 °C

#### 4.4.5 Espectroscopia UV-visível

A figura 4.4.5.1 apresenta o espectro do catalisador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>, preparado pelo método hidrolítico e ativado a 150 °C. Uma intensa banda assimétrica com um máximo em 200 nm e uma banda de menor intensidade em 240 nm indica a presença de zircônia. Uma pequena banda de adsorção na região de 660 a 680 nm é atribuída ao Cu<sup>2+</sup> e uma outra banda também de baixa intensidade na região de 740 a 760 nm indica a presença de Ni<sup>2+</sup>. As pequenas intensidades apresentadas para os íons de níquel e cobre, são devido aos baixos conteúdos desses íons no sistema catalítico.

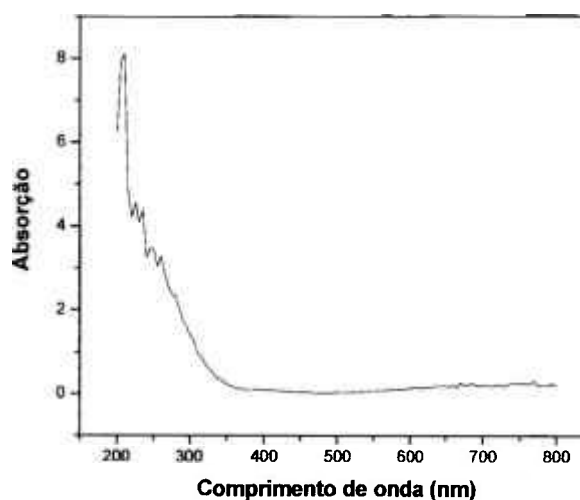


Figura 4.4.5.1: Espectro UV-visível do catalisador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>, obtido pelo método hidrolítico.

Os resultados apresentados no item 4.4 sobre as condições de caracterização do catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> por difração de raios X, espectroscopia Raman, Infravermelho e Ultravioleta, associados à elevada área superficial, caracterizam as boas propriedades deste catalisador. Desta forma este catalisador foi usado como referência nos testes catalíticos preliminares.

## 4.5 Testes Catalíticos

Investigou-se o desempenho dos diferentes sistemas catalíticos preparados pelo método hidrolítico e cromatográfico usando à reforma a vapor do etanol, cujas reações estão apresentadas no capítulo 2, nas equações 2.6.4.1, 2 e 3 e as etapas no capítulo 3 figura 3.5.2. As análises químicas do gás de reforma foram realizadas no cromatógrafo a gás, após 1 hora do início da reação, sendo este o tempo necessário para atingir a estabilização do sistema.

Nas discussões desse trabalho são usados os seguintes termos para avaliar o desempenho dos catalisadores.

- Atividade: a eficiência de um catalisador para converter os reagentes.
- Seletividade: a capacidade do catalisador para produzir um produto desejado, isto é, o hidrogênio (LINDSTROM e PETERSSON, 2003).

### 4.5.1 Comparação dos Catalisadores Preparados pelos Métodos Hidrolítico e Cromatográfico.

A atividade catalítica geralmente é influenciada pelo método de preparação do catalisador e pelas condições de pré-tratamento. Isto pode ser ilustrado pelo fato de que a estrutura física e química de um catalisador varia com o método de preparação e que as espécies químicas adsorvidas sobre a superfície afetam a atividade catalítica. Prepararam-se os catalisadores de Cu/Ni e Cu/Co sobre os suportes de  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  usando dois métodos diferentes: método hidrolítico e método cromatográfico. Avaliou-se o desempenho dos sistemas catalíticos em função do tempo de reação de reforma a vapor do etanol para as condições experimentais de temperatura igual a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e relação molar água/etanol igual a 3:1. A comparação dos métodos de preparação dos catalisadores pode ser visto na figura 4.5.1.1.

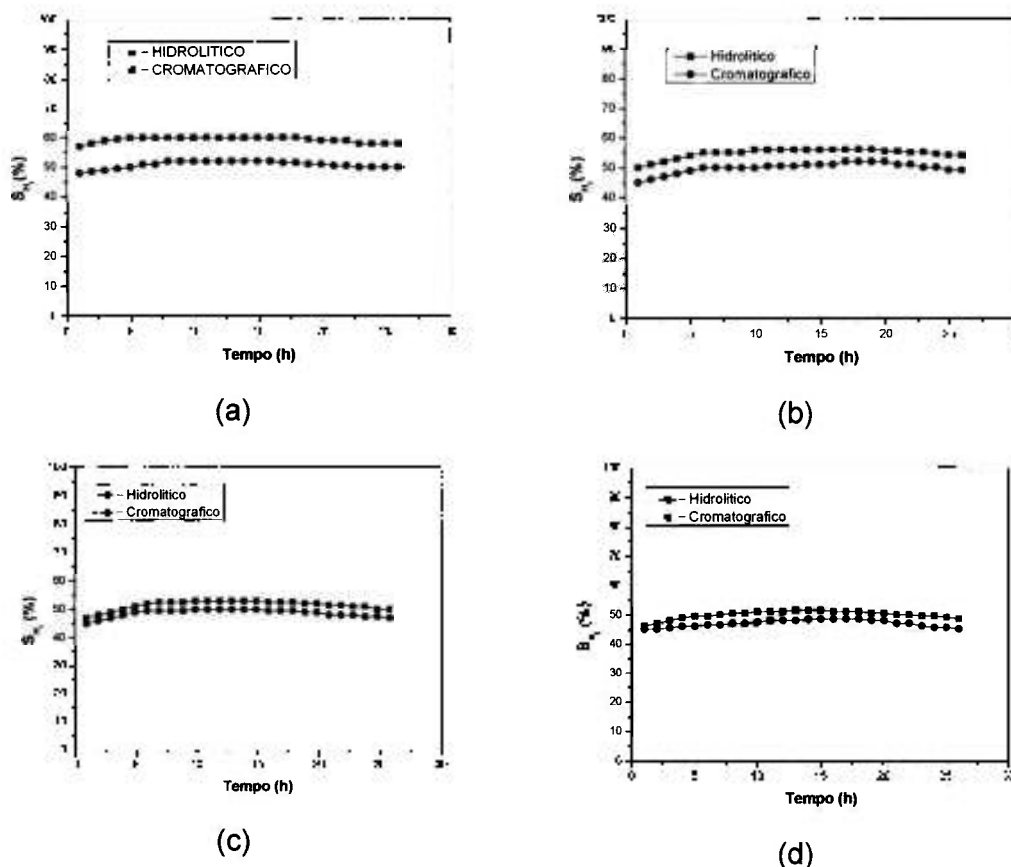


Figura 4.5.1.1: Comparação dos catalisadores Cu/Co e Cu/Ni suportados em  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  preparados pelos métodos hidrolítico e cromatográfico. Seletividade do hidrogênio em função do tempo de reação de reforma do etanol.

(a) Amostras: ZH6 e ZC1 = 2%Cu/5%Ni/ $ZrO_2$ , (b) Amostras: ZH7 e ZC2 = 2%Cu/5%Co/ $ZrO_2$ , (c) Amostras: AH1 e AC1 = 2%Cu/5%Ni/ $Al_2O_3$ , (d) Amostras: AH2 e AC2 = 2%Cu/5%Co/ $Al_2O_3$ . Condições experimentais:  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ; relação molar água/etanol = 3:1.

Observou-se que todos os catalisadores preparados pelo método cromatográfico apresentaram uma menor seletividade para o hidrogênio, comparados com os de mesma formulação química preparados pelo método hidrolítico. Isto pode ser atribuído a uma baixa dispersão dos metais sobre a superfície do suporte. O fato de o método cromatográfico usar suportes prontos limita as características ativas do catalisador. A adsorção da fase ativa em pequenas quantidades proporciona a formação de uma monocamada ou uma

dispersão monomolecular. Outro fato que pode ter ocorrido seria em relação à aglomeração dos metais ativos sobre a superfície do suporte, com isso as forças de interações superficiais podem ter sido fracas durante a reação metal/suporte.

Os catalisadores preparados pelo método hidrolítico em geral apresentaram bom desempenho na reação de reforma a vapor do etanol. A seletividade para o hidrogênio foi de 60, 55, 53 e 51,5% para os catalisadores com 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub> (amostra ZH6), 2%Cu/5%Co/ZrO<sub>2</sub> (amostra ZH7), 2%Cu/5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra AH1) e 2%Cu/5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra AH2) respectivamente. Em geral os catalisadores preparados pelo método hidrolítico apresentaram melhor rendimento em hidrogênio em relação aos preparados pelo método cromatográfico. Este fato é atribuído a alta área superficial e a interação dos íons metálicos em nível coloidal dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico.

Portanto pelos resultados apresentados pode-se verificar que a atividade do catalisador está fortemente influenciada pelo procedimento de preparação. A melhor dispersão ocorreu para os catalisadores preparados pelo método hidrolítico, onde as soluções precursoras foram misturadas antes da geleificação das microesferas. Esta técnica permite obter componentes com distribuição homogênea e altas áreas de superfície. Ambos os fatores são favoráveis para a preparação de catalisadores. Desta forma, nas seções seguintes, serão apresentados os resultados com os catalisadores preparados apenas pelo método hidrolítico.

#### **4.5.2 Ensaio com Diferentes Catalisadores**

Nesta etapa estudou-se a correlação de diferentes metais de transição (Cu, Ni, Co, Mn, Cr e Mo) suportados em zircônia e a atividade catalítica desses metais na reforma a vapor do etanol. Os experimentos com diferentes catalisadores foram realizados mantendo-se a relação molar água/etanol em 3:1 e a temperatura da reação de reforma do etanol em 550 °C.

Variou-se a composição química dos catalisadores, para verificar a eficiência em relação à seletividade de hidrogênio. Nesta série os catalisadores foram divididos em três classes principais. (i) óxidos metálicos simples (amostra ZH1), (ii) Metais de transição simples suportados em  $ZrO_2$ , (iii) Combinações dos metais de transição suportados em  $ZrO_2$ . Na tabela 4.5.2.1 apresenta-se um quadro comparativo das seletividades dos catalisadores suportados em zircônia, que possibilita uma avaliação global da eficiência de diferentes catalisadores preparados pelo método hidrolítico.

Tabela 4.5.2.1: Resultados da reforma a vapor do etanol sobre diferentes sistemas catalíticos preparados pelo método hidrolítico.

Condições experimentais: T = 550 °C, relação molar água/etanol = 3:1.

Código da amostra	catalisador	Seletividade (%)			
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
ZH1	ZrO <sub>2</sub>	28,0	19,6	7,8	29,0
ZH2	2%Cu/ZrO <sub>2</sub>	40,0	24,5	8,1	26,0
ZH3	5%Ni/ZrO <sub>2</sub>	38,5	21,5	6,2	27,0
ZH4	5%Co/ZrO <sub>2</sub>	48,0	12,2	8,9	31,1
ZH5	5%Mo/ZrO <sub>2</sub>	45,6	14,6	5,9	31,4
ZH6	2%Cu/5%Ni/ZrO <sub>2</sub>	60,0	10,5	7,0	17,0
ZH7	2%Cu/5%Co/ZrO <sub>2</sub>	55,0	15,6	7,7	20,0
ZH8	2%Cu/5%Mn/ZrO <sub>2</sub>	49,0	13,0	8,5	28,0
ZH9	2%Cu/5%Cr/ZrO <sub>2</sub>	47,0	16,5	6,7	29,0
ZH10	2%Ni/5%Co/ZrO <sub>2</sub>	46,0	14,6	5,8	32,5

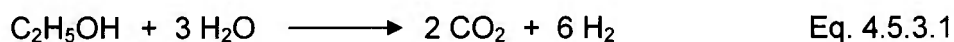
Observa-se que para a amostra ZH1 usando apenas zircônia em sua composição obteve-se um rendimento de 27,94% em hidrogênio, sendo o menor rendimento obtido na série dos sistemas catalíticos estudados, indicando que a adição dos íons metálicos, cataliticamente ativos, tem grande influência no rendimento de hidrogênio. Os catalisadores de cobre (amostra ZH2), de níquel (amostra ZH3), de cobalto (amostra ZH4) e de molibdênio (amostra ZH5) suportados em zircônia apresentaram rendimento em hidrogênio de 40, 38,5, 48 e 45%, respectivamente. Esses resultados são considerados relativamente baixos para produção de hidrogênio, em relação ao obtido para a amostra ZH6.

O sistema catalítico composto de  $\text{Cu/Co/ZrO}_2$  (amostra ZH7) apresentou uma boa seletividade em hidrogênio ( $\text{SH}_2 = 55\%$ ) mas um rendimento inferior ao catalisador  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$  (amostra ZH6). Os sistemas catalíticos de  $\text{Cu/Mn/ZrO}_2$  (amostra ZH7),  $\text{Cu/Cr/ZrO}_2$  (amostra ZH8) e  $\text{Ni/Co/ZrO}_2$  (amostra ZH9) apresentaram uma seletividade em hidrogênio de 49, 47 e 46% respectivamente. Esses resultados também são considerados baixos em relação ao rendimento de hidrogênio. De uma maneira geral observou-se que a combinação dos metais de transição (sistema binário) exibe maior atividade e estabilidade que os sistemas simples. Dentre os catalisadores avaliados, verificou-se que é possível a obtenção de hidrogênio com todas as amostras avaliadas, mas o catalisador que apresentou melhor atividade e seletividade foi com  $2\%\text{Cu}/5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  (amostra ZH6).

Utilizando o sistema binário cobre/níquel na formulação do catalisador a seletividade máxima encontrada foi de 60% em hidrogênio, indicando que esse sistema possui boa atividade e seletividade para o hidrogênio. Neste caso o cobre é o agente ativo e o níquel atua na quebra da ligação C-C (MARINO et al. 1998). Estas ocorrências podem estar relacionadas à similaridade química do cobre e níquel, por consequência dando uma boa interação com o suporte catalítico. Portanto, este catalisador é considerado promissor para ser usado na reação de reforma do etanol, sendo mais ativo e superior aos demais sistemas catalíticos estudados. Desta forma, o catalisador de  $2\%\text{Cu}/5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  (amostra ZH6) foi escolhido para ser usado nos próximos testes catalíticos por ter apresentado a melhor seletividade em hidrogênio e uma boa atividade na reação de reforma a vapor do etanol.

### 4.5.3 Influência da Temperatura da Reação de Reforma

Geralmente os sistemas catalíticos desenvolvidos são avaliados pelas medidas de sua atividade e seletividade em função da temperatura da reação química. Por esta razão estudaram-se a influência da temperatura da reação de reforma do etanol utilizando o sistema catalítico de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> preparado pelo método hidrolítico. Os resultados obtidos são apresentados a seguir. A mistura água/etanol superaquecida a 200 °C foi vaporizada até o reator de reforma, onde se encontra o catalisador. Nesta etapa variou-se a temperatura do reator na faixa de 350 a 650 °C. Os testes catalíticos foram realizados de forma que a temperatura da reação não ultrapassasse a temperatura de sinterização dos catalisadores. Desta maneira garantiu-se que as características texturais e estruturais das amostras fossem mantidas durante a reação de reforma. Durante estes estudos manteve-se constante a relação molar água/etanol em 3:1, conforme a estequiometria da reação de reforma do etanol apresentada na equação 4.5.3.1.



Observou-se que para temperatura abaixo de 350 °C, a conversão do etanol não foi eficiente, sendo a reação altamente favorável à formação de acetaldeído, o qual é formado pela oxidação do etanol. A conversão do etanol foi de 100% para temperatura da reação a 550 °C. Este resultado está de acordo com os resultados apresentados por KLOUZ et al., 2002 e COMAS et al., 2004.

A seletividade do catalisador para cada produto da reação está mostrada na figura 4.5.3.1 em função da temperatura da reação de reforma do etanol, na faixa de 350 a 650 °C. Para temperatura em torno de 400 °C, a seletividade do hidrogênio foi de 52% e para CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> foi de 18%, 5% e 19%, respectivamente.

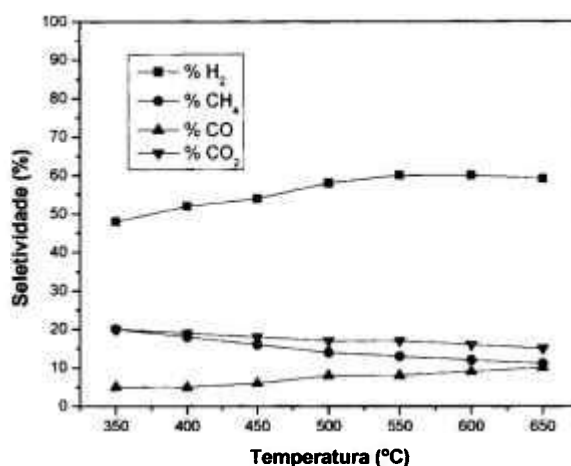


Figura 4.5.3.1: Efeito da temperatura da reação de reforma do etanol. Seletividade para os produtos obtidos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) sobre catalisador: 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub> Condição experimental: relação molar água/etanol = 3:1

Quando se aumentou a temperatura de 450 °C para 550 °C a seletividade do hidrogênio foi favorecida aumentando de 52% para 60%. Neste caso a seletividade do metano e do dióxido de carbono diminuiu de 18% para 13% e de 19% para 17% respectivamente, enquanto a seletividade do monóxido de carbono aumentou de 5% para 8%. Na faixa de temperatura entre 550 e 650°C a seletividade do H<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub> diminuiu, indicando que a estabilidade térmica do catalisador pode ter sido afetada pelo fluxo de vapor levando o catalisador ao início de sinterização. A literatura indica que o níquel pode ser sinterizado acima de 590 °C, diminuindo sua atividade catalítica. Esses resultados indicam que os catalisadores tendem a se apresentar ativos em temperaturas mais elevadas, mas até um determinado limite, ou seja, acima de 550 °C, observou-se que houve uma desativação do sistema catalítico Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>. A seletividade do CO aumentou de 8% para 10%, indicando que nesta faixa de temperatura o catalisador apresentou boa capacidade para promover a reação. A alta seletividade para o CO<sub>2</sub> comparada com a seletividade do CO indica boa capacidade do catalisador na reação de reforma a vapor do etanol.

De acordo com a literatura, acima de 530 °C a reação de metanação tende a diminuir, porque o  $\Delta G^\circ$  da reação torna-se positivo, enquanto que a taxa de decomposição do etanol tende a aumentar com o aumento da temperatura. Portanto, para minimizar a formação do metano via metanação do CO fez-se a reação de reforma do etanol em 550 °C. Nesta condição a seletividade do metano decresce substancialmente. De acordo com os resultados sobre a influência da temperatura na reação de reforma do etanol, verificou-se que, a melhor seletividade para o hidrogênio foi em 550 °C. Portanto, esta temperatura foi definida nos testes catalíticos experimentais para avaliar os demais parâmetros de operação, tais como, relação molar água/etanol e tempo de atividade dos catalisadores.

#### 4.5.4 Efeito da Relação Molar Água/Etanol

No processo de reforma a vapor, um dos parâmetros que tem grande influência no desempenho dos sistemas catalíticos no sentido de maximizar o rendimento em hidrogênio é a relação molar da mistura líquida do combustível. Para estudar o efeito da relação molar da mistura água/etanol, fixou-se a temperatura de reação da reforma a vapor em 550 °C, e manteve-se o catalisador com composição de 2%Cu/5%Ni suportado em  $ZrO_2$ . O efeito da relação molar água/etanol sobre o desempenho do catalisador na reforma a vapor do etanol para temperatura em 550 °C é apresentado na figura 4.5.4.1.

Observa-se que aumentando a relação molar água/etanol, a seletividade para o hidrogênio e dióxido de carbono aumenta, enquanto a seletividade para o metano e monóxido de carbono decresce. Quando se utilizou etanol 95% v/v, o rendimento em hidrogênio diminuiu de 60% para 50%. Para relação molar na faixa de 0,5 e 2,5 o rendimento em hidrogênio foi de 52% e 56%, respectivamente.

Verifica-se que a seletividade para o hidrogênio aumentou com o aumento da relação molar água/etanol até a relação estequiométrica igual a 3:1, nesta relação o rendimento encontrado foi de 60% em hidrogênio. Para relação molar na faixa de 3,0 a 4,0 o rendimento em hidrogênio manteve-se praticamente constante. Verificou-se também, através das análises realizadas por radiação no infravermelho que para relação molar igual a estequiométrica a formação de carbono no catalisador foi menor em relação as demais relações estudadas.

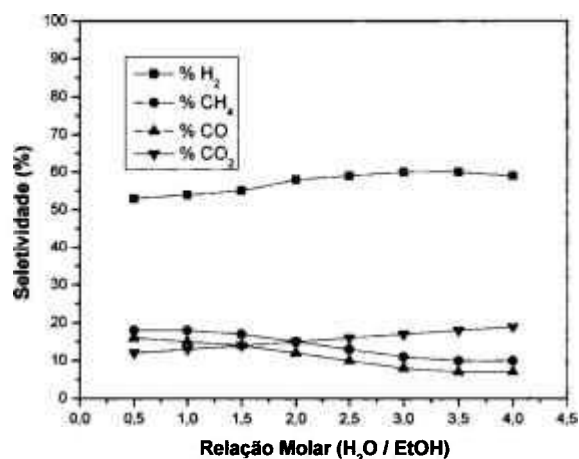
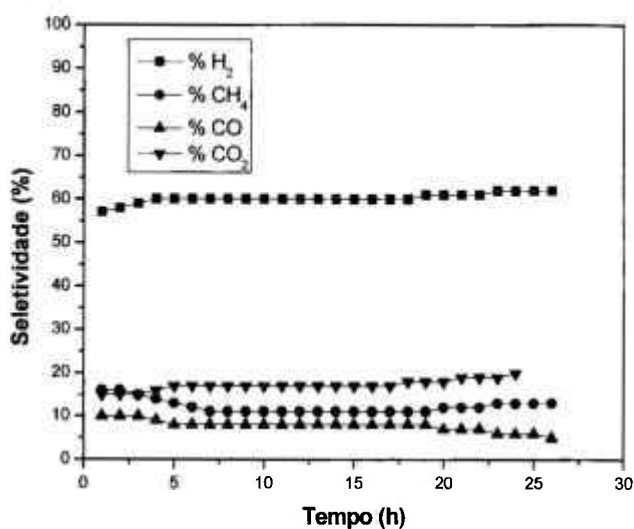


Figura 4.5.4.1: Efeito da relação molar H<sub>2</sub>O/EtOH. Seletividade para os produtos obtidos (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) sobre catalisador: 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub>. Condição experimental: Temperatura da reação = 550 °C

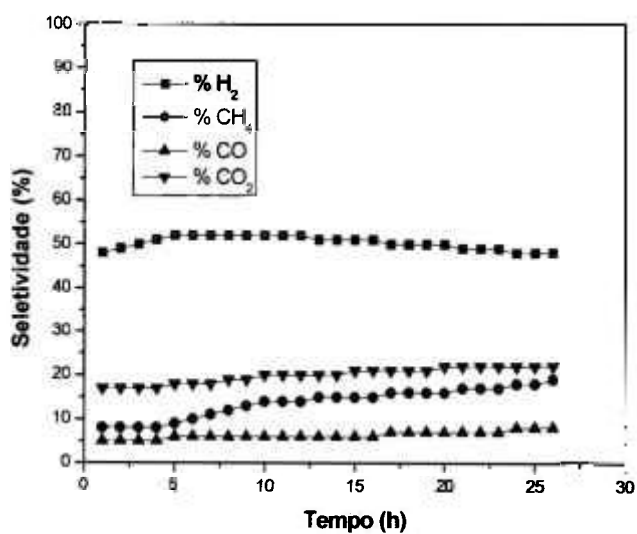
#### 4.5.5 Comparação dos Suportes Catalíticos

O desempenho do catalisador também pode ser influenciado pelo suporte catalítico usado. Por esta razão, conduziram-se os experimentos preliminares sobre os catalisadores de Cu/Ni suportados em ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob as condições experimentais otimizadas na reforma a vapor do etanol, ou seja, relação molar água/etanol igual a 3:1 e temperatura da reação igual a 550 °C. Nestas condições a conversão do etanol foi de 100%.

As seletividades (S) do  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$  são mostradas na figura 4.5.5.1 em função do tempo da reação de reforma a vapor do etanol, para os sistemas catalíticos de  $2\%Cu/5\%Ni/ZrO_2$  e  $2\%Cu/5\%Ni/Al_2O_3$ , preparados pelo método hidrolítico.



(a)



(b)

Figura 4.5.5.1: Seletividade para os produtos ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ). Comparação dos suportes catalíticos. Catalisador:  $Cu/Ni$ , suportado em: (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $Al_2O_3$ . Condições experimentais;  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H_2O/EtOH = 3:1$

Verifica-se que, sob as condições experimentais usadas o catalisador de Cu/Ni suportado em  $ZrO_2$  apresentou maior estabilidade e seletividade para hidrogênio (S.  $H_2$  = 60%) em relação ao catalisador de 2%Cu/5%Ni suportado em  $Al_2O_3$  (S.  $H_2$  = 53%).

Utilizando o catalisador de Cu/Ni/ $Al_2O_3$ , observou-se que, inicialmente os resultados são semelhantes ao catalisador de Cu/Ni/ $ZrO_2$ , mas a seletividade para os produtos da reação progressivamente decresce com o tempo da reação, provavelmente devido à sinterização da alumina. Observou-se que após 9 horas de reação a eficiência deste catalisador diminuiu. Este fato pode ser atribuído à formação de carbono. Um possível mecanismo de formação de carbono pode ser via produção de etileno pela desidratação do etanol sobre o suporte de  $Al_2O_3$ .

Outro fato atribuído à melhor seletividade apresentada para o catalisador suportado em zircônia em relação ao suporte de alumina é atribuído a uma melhor interação e dispersão dos metais na superfície do suporte de zircônia, resultando assim, em uma maior atividade.

Desta forma os catalisadores suportados em zircônia foram mais ativos que aqueles suportados em alumina. Portanto devido à menor seletividade em hidrogênio apresentada pelo catalisador de Cu/Ni suportado em  $Al_2O_3$  os próximos experimentos foram conduzidos utilizando a zircônia como suporte catalítico.

#### **4.5.6 Efeito da Temperatura de Calcinação do Catalisador**

Neste trabalho, o comportamento do sistema catalítico preparado pelo processo hidrolítico e submetido a diferentes temperaturas de calcinação vem ao encontro dos resultados que dizem respeito à atividade catalítica. Assim, considerando a influência exercida pelo tratamento térmico dos catalisadores, avaliaram-se a temperatura de calcinação do catalisador Cu/Ni/ $ZrO_2$  a 450 °C e a 900 °C. Na figura 4.5.6.1 mostram-se os resultados da seletividade dos produtos

gasosos de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$  em função do tempo da reação do catalisador  $2\%Cu/5\%Ni/ZrO_2$  preparado pelo método hidrolítico e calcinado a  $450^\circ C$  e  $900^\circ C$  por 2 horas.

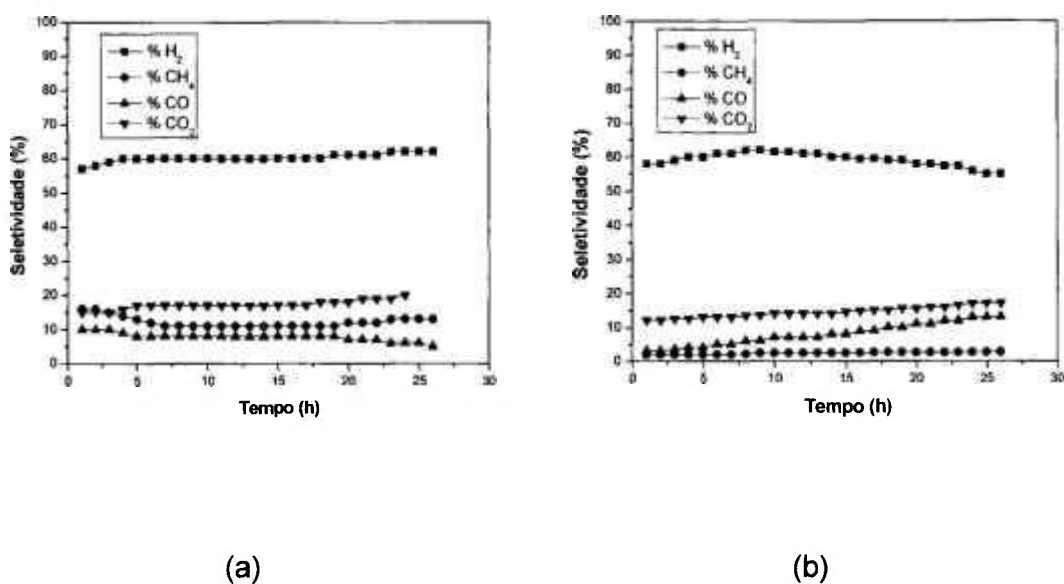


Figura 4.5.6.1: Seletividade para os produtos ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ). Uso do catalisador  $2\%Cu/5\%Ni/ZrO_2$  preparado pelo método hidrolítico e calcinado em diferentes temperaturas: (a) T.C. =  $450^\circ C$ , (b) T.C. =  $900^\circ C$ .

Condições experimentais da reforma: T.R. =  $550^\circ C$ ,  $H_2O/EtOH = 3:1$

Observa-se que o catalisador calcinado a  $450^\circ C$  apresentou maior atividade e seletividade para o hidrogênio, comparado com o catalisador de mesma formulação química calcinado a  $900^\circ C$ . Este fato está relacionado com a perda das propriedades texturais e estruturais devido ao aumento da temperatura de calcinação, na qual o catalisador foi submetido. Este aumento de temperatura de calcinação provocou um colapso na estrutura do catalisador, diminuindo a área superficial e a porosidade do material. Isso reduz o número de sítios ativos do catalisador, para a reação de reforma a vapor do etanol.

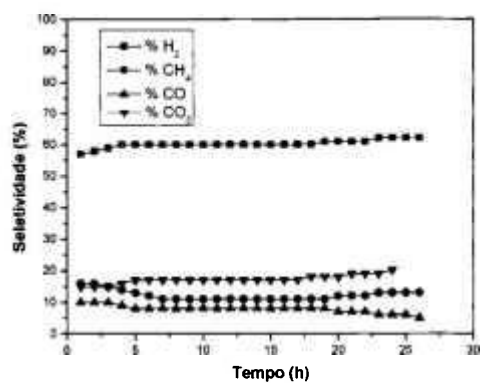
#### 4.5.7 Efeito da Composição dos Catalisadores

A variação na composição do catalisador foi no sentido de maximizar a conversão total do reagente (etanol) e obter um maior rendimento possível do produto desejado (hidrogênio).

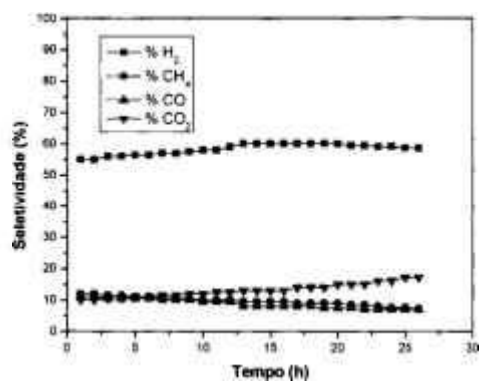
A figura 4.5.7.1 mostra a seletividade para os produtos de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$  em função do tempo da reação de reforma a vapor do etanol, utilizando catalisadores preparados pelo método hidrolítico contendo diferentes teores de cobre e níquel suportados em zircônia.

Neste estudo variou-se o teor da fase ativa, com a finalidade de determinar a composição mais adequada do catalisador para ser usado na reforma a vapor do etanol. A seletividade para o hidrogênio utilizando o catalisador com 2%Cu/5%Ni/ $ZrO_2$  (amostra ZH6) foi de 60%, enquanto que, a seletividade para os catalisadores com 4%Cu/10%Ni/ $ZrO_2$  (amostra ZH6.1) e 8%Cu/20%Ni/ $ZrO_2$  (amostra ZH6.2) foi de 61 e 62% respectivamente, isso indica que, com o aumento na concentração dos catalisadores, aumentou o número de sítios ativos superficiais. Observou-se que a seletividade para o hidrogênio não se alterou muito em relação ao aumento da concentração dos metais de Cu e Ni. O aumento no teor de níquel favoreceu a conversão do etanol, porém, não favoreceu o aumento no rendimento em hidrogênio.

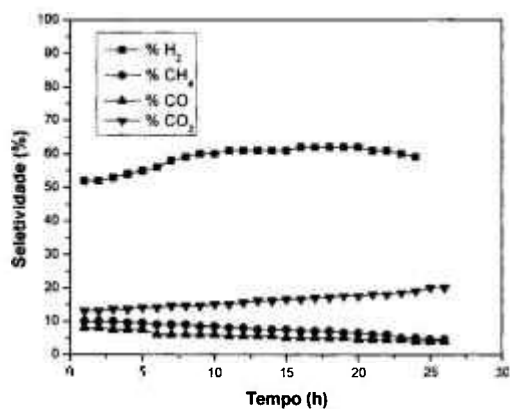
Esses resultados estão de acordo com os resultados das análises químicas por fluorescência de raios X, apresentados na tabela 4.3.1.1. sobre a composição real dos metais nos catalisadores. Com o aumento da quantidade de cobre de 2 para 8% e níquel de 5 para 20%, observou-se que, não houve uma boa incorporação desses íons na rede cristalina do sistema catalítico. O aumento na adição de íons ativos pode ter resultado em uma mudança da superfície química do catalisador.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5.7.1: Seletividade para os produtos ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ).  
Efeito da composição de Cu e Ni no sistema catalítico.

(a) 2%Cu/5%Ni/ $ZrO_2$ ; (b) 4%Cu/10%Ni/ $ZrO_2$ ; (c) 8%Cu/20%Ni/ $ZrO_2$

Condições experimentais:  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H_2O/EtOH = 3:1$

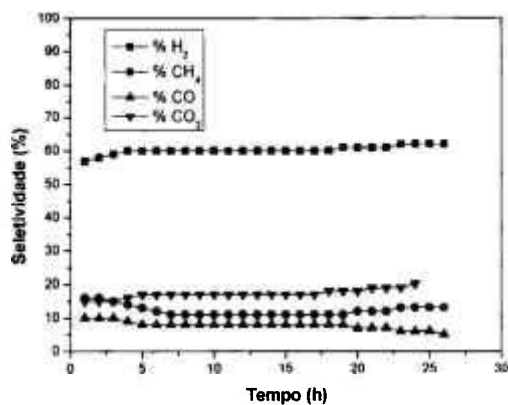
#### 4.5.8 Efeito da Adição de Dopantes de Potássio ou Sódio no Catalisador

O uso de dopantes como metais alcalinos, foi no sentido de manter a atividade do catalisador na reforma a vapor do etanol. Para melhorar a seletividade do hidrogênio na reação de reforma do etanol a natureza do catalisador usado nesta reação depende dos sítios ativos sobre a superfície. Os estudos relacionados com a adição de dopantes como  $K^+$  ou  $Na^+$  foi no sentido de neutralizar os sítios ácidos do suporte e melhorar a atividade e estabilidade dos catalisadores.

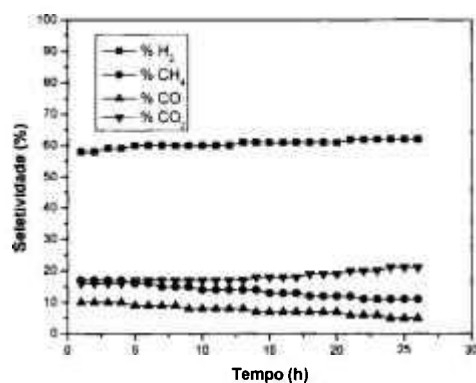
A figura 4.5.8.1 apresenta a influência da adição de  $K^+$  e de  $Na^+$  sobre a atividade, estabilidade e a seletividade dos catalisadores  $Cu/Ni/ZrO_2$ , na reação de reforma a vapor do etanol. Os catalisadores avaliados nesta etapa apresentaram uma boa performance na reação de reforma do etanol. O catalisador  $Cu/Ni/ZrO_2$  dopado com potássio apresentou uma melhor atividade e manteve-se estável durante todo o tempo da reação de reforma, comparado com os catalisadores dopados com sódio. Estes resultados podem ser atribuídos ao aumento dos sítios ativos indicando que, com a adição de potássio o sistema catalítico manteve-se estável evitando-se assim a sua sinterização. Diante deste fato, a adição de potássio na composição do catalisador, indica que melhorou a sua estabilidade.

Utilizando sódio como aditivo verificou-se que a seletividade para o hidrogênio foi menor em relação ao sistema catalítico usando potássio. Este fato pode ser atribuído à segregação do íon sódio sobre a superfície do suporte catalítico, ou seja, dependendo do conteúdo de sódio depositado sobre a superfície do catalisador, pode ter havido um bloqueio nos sítios ativos, desta forma, o catalisador pode ser sido desativado com o tempo de reação.

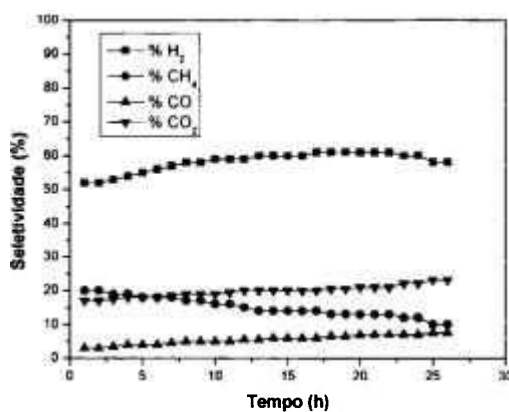
Uma maior resistência a desativação mostrada para o catalisador contendo como dopante potássio, pode ser devido a ocorrência de transferência de elétrons entre as espécies de potássio, níquel e cobre. Desta forma deve-se manter uma relação apropriada de sítios ácidos e básicos para melhorar a atividade do catalisador.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5.8.1: Seletividade para os produtos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ). Efeito da adição de aditivo K ou Na no catalisador  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$  na reforma a vapor do etanol. (a)  $2\%\text{Cu}/5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ ; (b)  $2\%\text{Cu}/5\%\text{Ni}/0,2\%\text{K}/\text{ZrO}_2$ ; (c)  $2\%\text{Cu}/5\%\text{Ni}/0,2\%\text{Na}/\text{ZrO}_2$ . Condições experimentais:  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 3:1$

#### **4.6 Caracterização da Deposição de Carbono nos Catalisadores Binários**

O carbono é formado na etapa de geração de vapor devido a decomposição térmica do etanol. Durante a reação de reforma a vapor do etanol os catalisadores participam diretamente na reação pela transferência de oxigênio estrutural. Desta forma os catalisadores podem ser desativados quando átomos de carbono são gerados pela quebra das moléculas do etanol levando à formação de diferentes espécies de carbono e por conseqüência, ocorrendo uma deficiência de oxigênio na estrutura do sistema catalítico. A atividade do catalisador é uma característica fundamental na eficiência do seu uso. Vários fatores nas condições de operação de reforma determinam a cinética de formação de carbono, tais como temperatura, relação molar água/etanol, natureza da molécula do reagente, composição do gás de reforma e as propriedades do sistema catalítico.

Nos experimentos realizados em relação à atividade dos catalisadores, fixaram-se os seguintes parâmetros: relação molar água/etanol igual a 3:1, temperatura da reação em 550 °C e tempo da reação de reforma em 26 horas de operação. Determinaram-se os teores de carbono e enxofre nos catalisadores utilizando a técnica de análise por radiação de infravermelho e analisaram-se as imagens dos catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão, antes e após serem usados na reforma a vapor do etanol.

##### **a) Determinação de carbono por radiação no infravermelho**

A minimização de carbono é um dos principais controles a ser investigado na reação de reforma a vapor. Na tabela 4.6.1. apresentam-se os resultados das análises de carbono depositado sobre a superfície dos catalisadores Cu/Ni suportado em  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  antes e após a reação de reforma a vapor do etanol.

Tabela 4.6.1: Teores de carbono depositado sobre as amostras (ZH6 e AH1) durante a operação de reforma a vapor do etanol, determinados por radiação de infravermelho. Condições experimentais: T = 550 °C; relação molar água/etanol = 3:1 e tempo da reação = 26 horas.

Código da amostra	Catalisadores	Teor de C (%) (antes da reforma)	Teor de C (%) (após a reforma)
ZH6	Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>	0,83	3,98
AH1	Cu/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	4,42

O teor de enxofre em todas as amostras ficou abaixo do limite de detecção do método empregado, indicando que a presença de enxofre não foi uma fonte de contaminação dos catalisadores. Os resultados obtidos em relação aos teores de carbono indicam que o catalisador contendo 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub> apresentou um teor de carbono de 0,83% antes da reforma e de 3,98% após 26 horas de operação, indicando claramente que houve uma contaminação de carbono na sua superfície, podendo levar a uma desativação do sistema catalítico, com o tempo da reação e como consequência, diminuindo o rendimento em hidrogênio. Da mesma forma pode ser observado um aumento significativo na formação de carbono para o sistema catalítico 2%Cu/5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que neste caso houve uma maior redução na atividade e seletividade para o hidrogênio, comparado com o catalisador com 2%Cu/5%Ni/ZrO<sub>2</sub>.

#### **b) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Avaliou-se a formação de carbono depositado na superfície do catalisador por imagem através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Apresentam-se as micrografias obtidas por MET, dos catalisadores de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após serem usados na reforma a vapor do etanol, na figura 4.6.1. Observa-se que houve uma grande quantidade de carbono depositado sobre as partículas dos íons metálicos após o uso na reforma a vapor do etanol

para ambos os catalisadores. Esses resultados estão de acordo com os teores de carbono determinados por radiação de infravermelho.

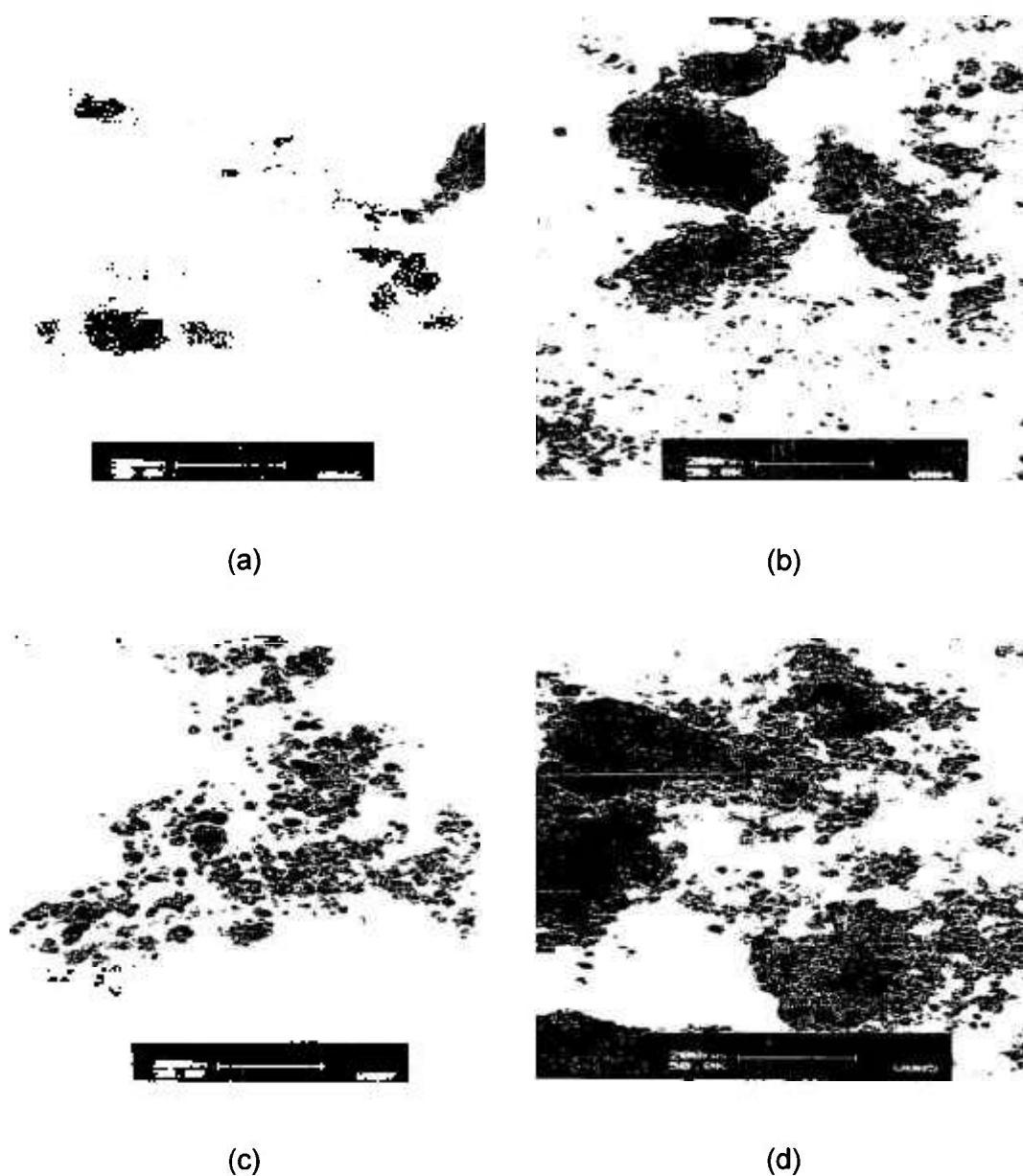


Figura 4.6.1: Micrografia, obtidas por MET.

Catalisador: Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>: (a) antes da reforma; (b) após ser usado na reforma

Catalisador: Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (c) antes da reforma; (d) após ser usado na reforma

## 4.7 Efeito da Adição de Estabilizantes nos Catalisadores Ternários

A resistência e a estabilidade dos catalisadores binários podem ser melhoradas usando certos estabilizantes, formando assim sistemas ternários. Os sistemas catalíticos ternários são constituídos por um ou mais íons metálicos ativos, por um óxido cerâmico refratário, especialmente a zircônia estabilizada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CeO}_2$ . Podendo conter ou não, dopantes de óxidos alcalinos, como Na ou K. A estabilização das fases causa um aumento nas vacâncias aniônicas e por consequência um aumento na dispersão dos íons metálicos melhorando a interação do suporte catalítico com os íons ativos.

### 4.7.1 Caracterização dos Catalisadores Ternários

#### a) Área Superficial – BET

A tabela 4.7.1.1 apresenta os valores de área superficial e o volume de poros de diferentes sistemas catalíticos ternários preparados pelo processo hidrolítico e calcinados a 450 °C. Os catalisadores de Cu/Ni suportados em zircônia e estabilizado com alumina, ítria ou céria apresentaram alta área de superfície indicando uma boa reatividade dos materiais preparados. Observa-se que o catalisador 2%Cu/5%Ni/0,2%K/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra ZH6EA) apresentou uma alta área de superfície indicando uma boa interação da zircônia com a alumina. A adição de estabilizantes de ítrio (amostra ZH6EY) e de cério (amostra ZH6ECe) também provocou um aumento na área de superfície, dos sistemas catalíticos, indicando uma boa dispersão dos íons metálicos.

Os valores elevados de área de superfície, e volume de poros indicam uma boa reatividade dos precursores preparados. Estes resultados mostram o bom desempenho do método hidrolítico na obtenção de sistemas catalíticos com estequiometria variável.

Tabela 4.7.1.1: Área de superfície específica e volume dos poros, determinados por análises de adsorção gasosa (BET) dos catalisadores ternários calcinados a 450 °C.

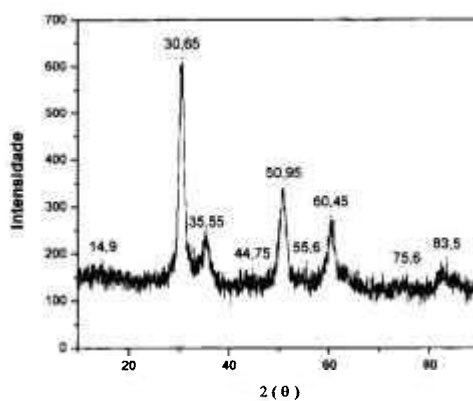
Código da amostra	Catalisadores	Área Superficial BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volume do Poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
ZH6EA	Cu/Ni/K/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	198,50	0,30
ZH6EY	Cu/Ni/K/ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185,40	0,19
ZH6ECe	Cu/Ni/K/ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	176,20	0,15

#### b) Difração de Raios X (DRX)

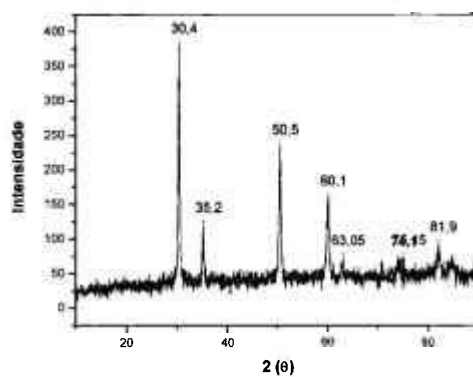
As análises de difração de raios X foram realizadas para verificar o efeito da adição dos estabilizantes ao suporte de zircônia. Os resultados obtidos para os catalisadores de cobre e níquel suportados em óxido misto de zircônia-alumina, zircônia-ítria e zircônia-céria preparados pelo método hidrolítico estão apresentados na figura 4.7.1.1.

O catalisador de Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra ZH6EA) apresenta picos característicos da zircônia e da alumina, sendo que a maior intensidade foi observada na posição de  $2\theta = 30,45^\circ$ , indicando a presença da zircônia na forma cristalina. O difratograma apresentado para o sistema Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra ZH6EY) corresponde a uma estrutura típica da zircônia parcialmente estabilizada com ítria. O catalisador de Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> (amostra ZH6ECe) apresentou um pico em  $2\theta = 29,95^\circ$  e um pequeno pico na posição  $2\theta = 26,6^\circ$ , indicando a presença de céria na rede cristalina.

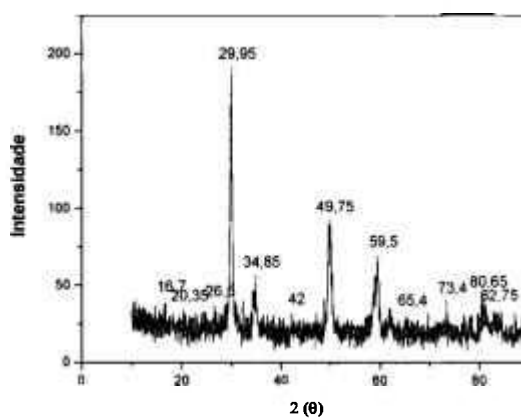
Os catalisadores ternários geralmente possuem óxidos com cátions grandes e pequenos. Normalmente esses materiais possuem estruturas cristalinas bem definidas, além disso, esses sistemas são ricos em vacâncias catiônicas, que corresponde a um excesso de oxigênio em relação a estequiometria, estas características são importantes para retardar o crescimento de cristalitos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7.1.1: Difratoigramas de raios X, dos catalisadores calcinados a 900 °C.  
 a) Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      b) Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      c) Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>

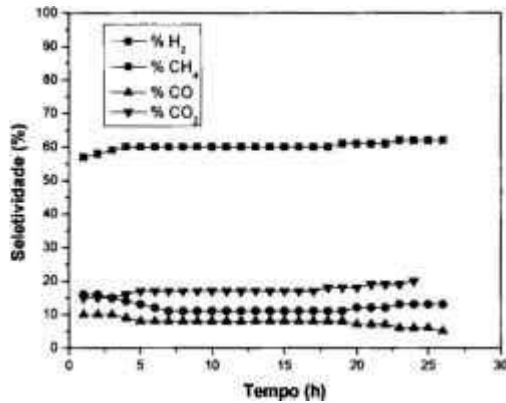
#### 4.7.2 Ensaio com os Catalisadores Ternários na Reforma do Etanol

Os sistemas catalíticos usados na reação de reforma a vapor necessitam possuir resistência suficiente para altas concentrações de vapor. Neste contexto a adição de estabilizantes ao sistema catalítico foi no sentido de aumentar a estabilidade mecânica e térmica do suporte de zircônia.

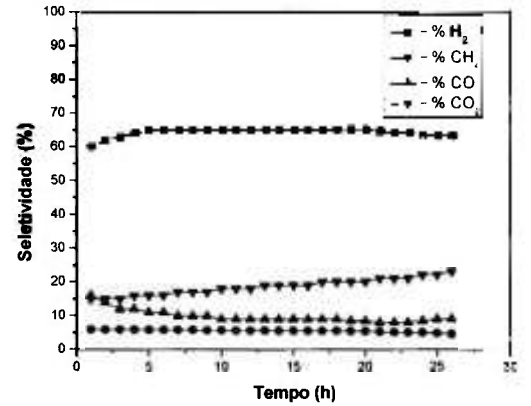
Para examinar as características dos estabilizantes, experimentos de reforma do etanol foram conduzidos utilizando os seguintes sistemas catalíticos,  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2$ ,  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2/\text{CeO}_2$ . Estes experimentos também foram realizados sob as condições experimentais de temperatura igual a 550 °C e relação molar água/etanol igual a 3:1.

A figura 4.7.2.1 mostra a seletividade dos produtos da reação de reforma a vapor do etanol para os suportes de zircônia utilizando diferentes estabilizantes em sua composição. O catalisador de Cu/Ni suportado apenas em zircônia é ativo na reação de reforma do etanol, mas apresentou uma menor seletividade para o hidrogênio ( $\text{SH}_2 = 60\%$ ) comparado com os catalisadores suportados em zircônia utilizando diferentes estabilizantes. Desta forma, verificou-se que, o desempenho dos catalisadores binários pode ser ainda aumentado, usando estabilizantes em sua estrutura. A adição de estabilizantes ao sistema catalítico mostrou um efeito positivo, apresentando uma melhora na estabilidade e seletividade para hidrogênio.

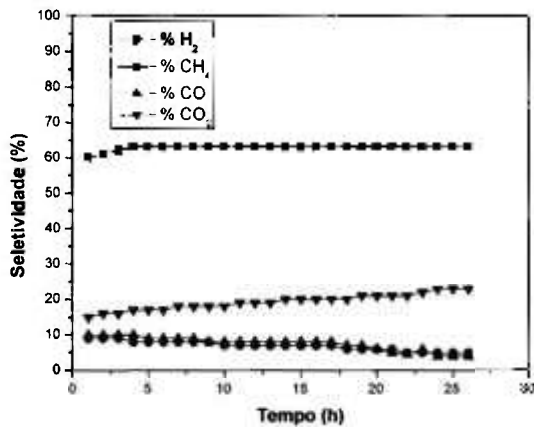
O catalisador  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$  estabilizado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou uma excelente performance térmica e uma boa resistência mecânica. Observa-se que, este sistema catalítico apresentou uma maior atividade, comparado com a amostra ZH6, sendo que, a seletividade para o hidrogênio passou de 60 para 65%. Verifica-se também que, com o tempo de reação de reforma houve uma pequena redução na seletividade, este fato pode ser atribuído à formação de carbono sobre o catalisador, via etileno, pela desidratação do etanol.



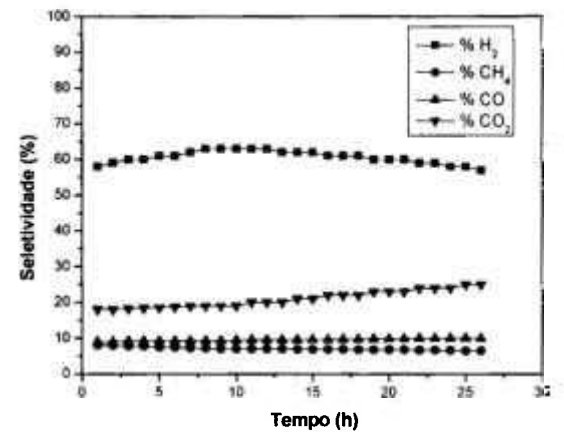
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.7.2.1: Seletividade para os produtos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ). Efeito da adição de estabilizantes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CeO}_2$ , no catalisador  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ .

(a)  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ ; (b)  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ; (d)  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$

Condições experimentais:  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 3:1$

O sistema catalítico Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> contendo ítria como estabilizante também apresentou uma boa atividade e estabilidade térmica durante a reação de reforma a vapor do etanol e produziu uma mistura gasosa rica em hidrogênio sendo que a seletividade também foi de 65%. A ítria também é uma boa opção para ser usada como estabilizante do suporte de zircônia, porque o sistema catalítico Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma boa dispersão e além disso, é considerada ativa na desidrogenação de álcoois (SUN, et al. 2004).

A adição de céria como estabilizante nas propriedades catalíticas também apresentou uma boa estabilidade do suporte de zircônia, mas sob as mesmas condições experimentais empregadas para os demais catalisadores, observou-se uma pequena desativação do catalisador Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> durante a reação de reforma. Este fato pode estar relacionado com a composição ternária da céria. Nesta condição a céria apresenta uma forte tendência à segregação, superior a ítria. A segregação na superfície do catalisador reduz a concentração de vacâncias de oxigênio, podendo bloquear a difusão dos íons OH.

Nesta série de experimentos, verificou-se que, a adição de alumina, ítria ou céria ao suporte de zircônia, aumentou a seletividade em hidrogênio sendo de 3,9 mols de hidrogênio, a qual, foi muito próxima do valor estequiométrico da reação global do etanol, indicando um aumento na atividade e estabilidade térmica do sistema catalítico, evitando-se assim, a perda da área superficial.

### **4.7.3 Caracterização da Deposição de Carbono nos Catalisadores Ternários**

#### **a) Determinação de carbono por radiação de infravermelho**

A tabela 4.7.3.1 apresenta os resultados das análises de carbono depositado sobre a superfície dos catalisadores ternários antes e após a reação de reforma a vapor do etanol.

Tabela 4.7.3.1: Teores de carbono depositado sobre as amostras (ZH6EA, ZH6EY e ZH6ECe) durante a operação de reforma a vapor do etanol, determinado por radiação de infravermelho. Condições experimentais: T = 550 °C; relação molar água/etanol = 3:1 e tempo de operação = 26 horas.

Código da amostra	Catalisadores	Teor de C (%) (antes da reforma)	Teor de C (%) (após a reforma)
ZH6EA	Cu/Ni/K/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,14
ZH6EY	Cu/Ni/K/ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,68
ZH6ECe	Cu/Ni/K/ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	0,03	0,28

Os resultados das análises por radiação no infravermelho indicam que houve uma pequena quantidade de carbono depositado na superfície dos catalisadores após a reforma a vapor do etanol, ou seja, 12,7% para o catalisador Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 12,1% para o catalisador Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que estes catalisadores apresentaram uma boa atividade na reforma a vapor do etanol. Já para o sistema catalítico Cu/Ni/K/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> houve uma grande contaminação de carbono, ou seja, de 93,3%, desta forma a atividade e seletividade deste catalisador foi reduzida com o tempo da reação.

#### **b) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As micrografias, obtidas por MET, das amostras ZH6EA, ZH6EY e ZH6ECe antes e após serem usadas na reforma a vapor do etanol foram no sentido de verificar a formação de carbono na superfície dos catalisadores ternários. Os resultados estão apresentados na figura 4.7.3.1. Nota-se para todos os casos que, antes da reforma, os íons metálicos estão bem dispersos e após serem usados na reforma a vapor do etanol por 26 horas, houve um acentuado depósito de carbono na superfície dos íons metálicos, principalmente para o catalisador estabilizado com céria. Como já mencionado, o depósito acentuado de carbono na superfície dos catalisadores pode causar a sua desativação com o tempo de uso. O uso de suportes estabilizados não somente melhora a estabilidade térmica, mas também reduz a formação de carbono.

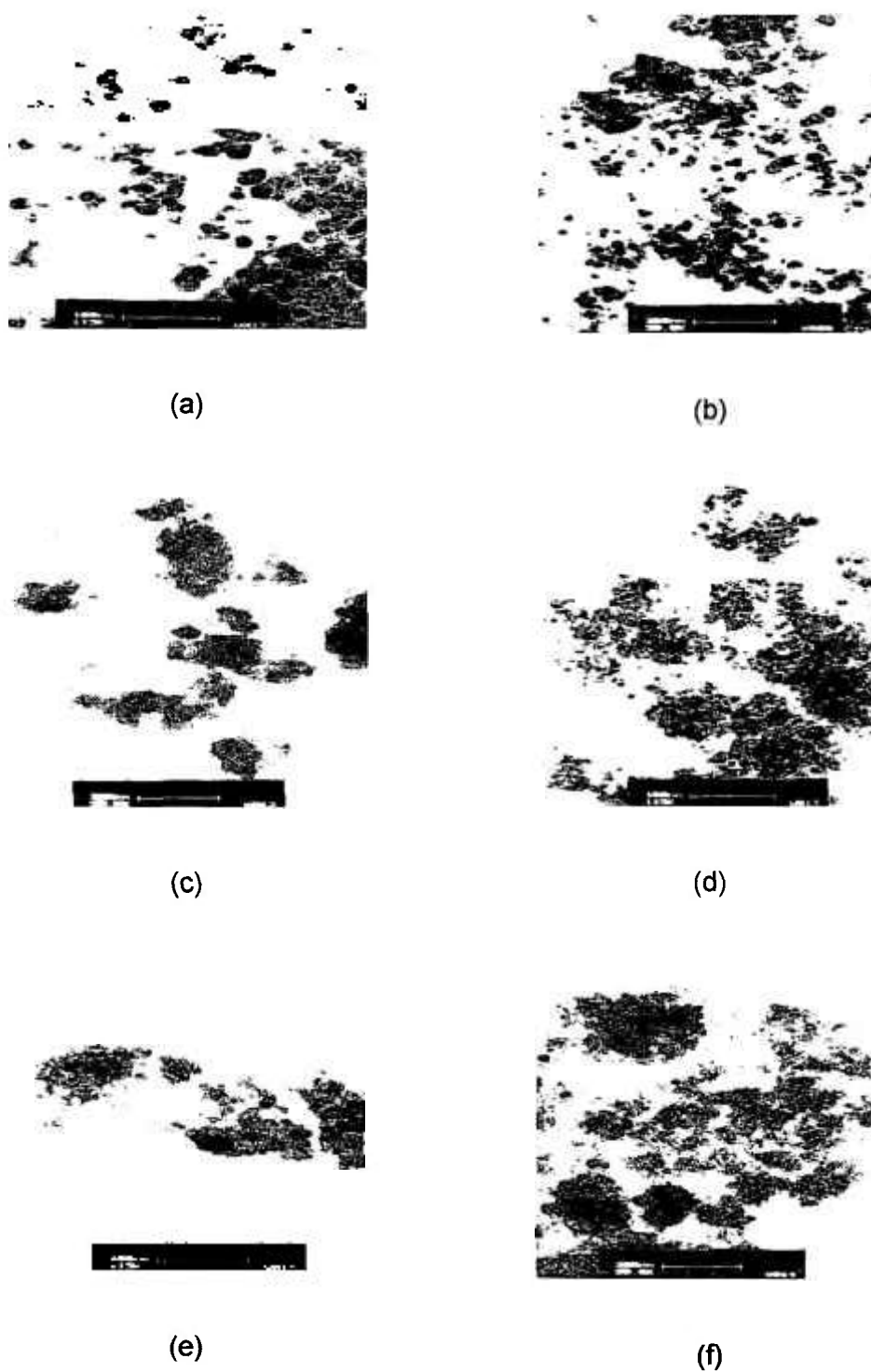


Figura 4.7.3.1: Micrografia, obtidas por MET.

Catalisador:  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - (a) antes da reforma; (b) após a reforma

Catalisador:  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  - (c) antes da reforma; (d) após a reforma

Catalisador:  $\text{Cu/Ni/K/ZrO}_2/\text{CeO}_2$  - (e) antes da reforma; (f) após a reforma

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que a utilização do método hidrolítico e as condições de processamento mostraram ser uma rota eficiente para preparação de catalisadores, com maior controle das características texturais, estruturais e da atividade catalítica em relação ao método cromatográfico.

O método hidrolítico mostrou ser versátil na obtenção de catalisadores na forma de microesferas com excelente esfericidade e regularidade no tamanho. Nestas condições as microesferas usadas em operações do tipo leito fixo (reator de reforma) permitiu uma distribuição uniforme. Com isso, a variação de pressão através do leito foi minimizada e a tendência dos fluxos dos reagentes passarem através do leito sem reagirem com o catalisador, foi praticamente eliminado.

Concluiu-se que a atividade do catalisador é fortemente influenciada pelo procedimento de preparação. Os catalisadores preparados pelo método hidrolítico são mais indicados para serem usados na reforma a vapor do etanol, quando comparado com os catalisadores preparados pelo método cromatográfico. O sistema catalítico contendo 5% em níquel e 2% em cobre suportado em zircônia preparado pelo método hidrolítico e usado na reforma a vapor do etanol, mostraram ser bastante ativos e seletivos, obtendo-se um rendimento de 60% em hidrogênio. Ao passo que utilizando o catalisador de mesma formulação química, obtido pelo método cromatográfico, o rendimento em hidrogênio foi de apenas 52%. Verificou-se também que os catalisadores suportados em alumina, apresentaram menor rendimento em hidrogênio comparado com os catalisadores suportados em zircônia, indicando que a interação dos metais ativos com o suporte utilizado tem uma função importante na atividade e seletividade dos catalisadores na reforma a vapor do etanol.

O efeito da temperatura de calcinação mostrou que muda a estrutura cristalográfica dos catalisadores e tem uma forte influência nas propriedades texturais e estruturais e por consequência, reduzindo o número de sítios ativos para a reação de reforma do etanol.

O hidrogênio é o principal produto da reação de reforma a vapor do etanol, que também contém como subprodutos CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Verificou-se que a obtenção de uma boa seletividade para o hidrogênio, depende das condições experimentais adotadas na operação de reforma. Os testes realizados mostraram que, em geral, a seletividade para o hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura da reação e com o aumento da relação molar água/etanol.

Obtiveram-se melhores rendimentos em hidrogênio quando a reforma a vapor do etanol foi realizada em condições otimizadas de temperatura da reação de reforma a vapor a 550 °C e relação molar água/etanol em 3:1, utilizando os íons ativos de cobre e níquel.

Pelos resultados das análises de carbono elementar verificou-se que houve uma considerável quantidade de carbono depositado nos catalisadores avaliados após 26 horas de operação. Acredita-se que o principal motivo na queda de rendimento em hidrogênio durante a reação de reforma do etanol seja devido à deposição de carbono na superfície dos catalisadores.

Os resultados referentes à seletividade revelaram que os catalisadores contendo diferentes teores de cobre e níquel, apresentaram um pequeno aumento no rendimento em hidrogênio, mas não significativo ao ponto de ser necessário aumentar o conteúdo dos metais ativos na composição química dos sistemas catalíticos.

Os resultados também revelaram que o efeito da adição de dopantes como potássio, melhorou a atividade e estabilidade dos catalisadores, evitando-se assim a sua sinterização durante a reação de reforma do etanol.

Concluiu-se que o sistema catalítico Cu/Ni suportado em zircônia e estabilizado com alumina ou ítria apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade na reforma do etanol para obtenção de hidrogênio quando comparado com o mesmo sistema catalítico, estabilizado com céria.

Desta forma, a escolha do suporte catalítico é um fator muito importante para manter a estabilidade e a atividade dos catalisadores. A mistura de óxidos suporte/estabilizantes, apresentou melhor seletividade em hidrogênio e maior atividade que os óxidos simples. A adição de estabilizantes sobre os suportes de zircônia teve um efeito significativo sobre as propriedades dos catalisadores. A melhora nas propriedades pode ter sido causada pela redução no impacto dos vapores de água na superfície do suporte de zircônia, podendo ter ocorrido um decréscimo no consumo dos catalisadores, desse modo, aumentando a redutibilidade do Cu e do Ni e por consequência aumentando o número de sítios ativos. Outro fator importante a ser destacado é que a adição de estabilizante ao suporte catalítico melhora a sua estabilidade, devido à capacidade de ligação do oxigênio com o catalisador. Sabe-se que os óxidos de metais de transição podem ser desativados quando usados em sistemas em que há deficiência de oxigênio.

A adição de um segundo óxido sobre o suporte de zircônia impediu a aglomeração das partículas metálicas dando uma boa dispersão e como consequência, um aumento na área superficial. A zircônia estabilizada com alumina ou ítria pode ser um sistema promissor para ser usado na reação de reforma a vapor do etanol. A presença de carbono na superfície desses catalisadores após serem usados na reação de reforma do etanol, foi minimizada. Já utilizando céria como estabilizante isto não foi possível.

Fazendo uma avaliação global dos resultados, pode-se concluir que, o bom desempenho dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico, aliado à possibilidade da utilização de metais de transição e estabilizantes de menor custo, podem contribuir de maneira eficiente para serem usados na etapa química de produção de hidrogênio e no desenvolvimento da tecnologia das células a combustível.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Empregando-se o método hidrolítico para preparação dos catalisadores e usando os metais de transição como fase ativa nos suportes de zircônia, outros sistemas devem ser estudados com o objetivo de aumentar a atividade catalítica e a seletividade em hidrogênio na reforma a vapor do etanol. Diante deste contexto são sugeridos os seguintes estudos:

- Otimização do processo hidrolítico para preparação de sistemas catalíticos eficientes e otimização dos parâmetros da reação de reforma do etanol para obter um máximo rendimento em hidrogênio e menor formação de subprodutos.

- Outros catalisadores devem ser usados tais como, ferro, lantânio e nióbio no sentido de verificar a possibilidade de melhorar o desempenho catalítico e aumentar o rendimento em hidrogênio.

- O tempo de vida útil dos catalisadores deverá ser testado por um longo período de operação, para verificar a atividade e a estabilidade na reação de reforma a vapor do etanol. O desempenho catalítico deverá ser verificado usando um reator em escala piloto.

- Outros ensaios de caracterização também podem ser realizados, como Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) no sentido de obter maiores informações sobre a composição da superfície do catalisador, o estado de valência dos elementos e a interação entre fase ativa e suporte.

- Análises por cromatografia a gás dos demais subprodutos formados na reação de reforma a vapor do etanol, tais como, acetaldeído e eteno.

- Desenvolver novos sistemas catalíticos para obter com êxito, altos valores de seletividade em hidrogênio para uma menor temperatura de reação de reforma a vapor do etanol.

**TRABALHOS PUBLICADOS**

1. BERGAMASCHI, V.S.; CARVALHO, F.M.S.; RODRIGUES, C.; FERNANDES, D.B. Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol. ***Chemical Engineering Journal*, 112 (2005) 153-158.**
2. BERGAMASCHI, V.S.; CARVALHO, F.M.S.; SANTOS, W.R.; RODRIGUES, C. Synthesis and characterization of Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub> and Co-Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts used for ethanol. ***Mater. Sci. Forum*** (aceito para publicação).
3. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR; Bergamaschi, V. S.; Carvalho, F.M.S.; Santos, W.R. ***"Processo para obtenção de catalisadores na forma de microesferas"***. BR PI Pat. 0404982-9, 3 set, 2004.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACRESS, G.J.K.; FROST, J.C.; HARDS, G.A.; POTTER, R.J.; RALPH, T.R.; THOMPSETT, D.; BURSTEIN, G.T.; HUTCHINGS, G.J. Electrocatalysts for fuel cells, *Catal.Today*, v.38, p.393-400, 1997.
2. AHMED, S.; DOSHI, R.; KUMAR, R. and KRUMPELT, M. Gasoline to hydrogen – A new route for fuel cells. *Electric & Hybrid Vehicle Technology*. p.77-80, 1997.
3. AHMED, S.; KRUMPELT, M.; KUMAR, R.; LEE, S.H.D.; CARTER, J.D.; WILKENHOENER, R. and MARSHALL, C. *Catalytic Partial oxidation reforming of hydrogen fuels*, Conference: Fuel Cell Seminar, nov. 16-19, 1998, Palm Springs, California, EUA.
4. AHMET, K.A.; TRIMM, D.L.; ONSAN, Z.I. Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications *Chemical Engineering Journal*. v.90, p.77-87, 2002.
5. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – “Alcohols: A Technical Assessment of Their Applications as Motor Fuels”, Publication nº 4261, July 1976.
6. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Technical Data Book – Petroleum Refining, Vol. I, Chap. I. Revised 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> Editions, 1988.
7. AMPHLETT C.B.; Mc Donald and REDMAN, M.J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.6, p.236, 1958.
8. AMPHLETT, J.C.; LECLERC, S.; MANN, R.F.; PEPPLEY, B.A. and ROBERGE, P.R. *Simulation and system analysis of an ethanol fuel processor - PEM Fuel cell power plant*, 33<sup>o</sup> Intersociety Engineering Conference on Energy Conversion, Colorado Spring, CO, August 2-6, 1998.

9. AMB - ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO: Banco de dados preparado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/amb2001.html> - Acesso em: 25.ago.2002.
10. APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R. **Fuel Cell Handbook**: Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, EUA, 1989.
11. ATOMIC ENERGY COMMISSION **An improver method and apparatus for preparing metal oxide microspheres**. G.B. Pat. nº 1137568. Dec. 27, 1968.
12. ARATA, K.; HINO, M. Preparation of super acids by metal oxides and their catalytic action, **Materials Chemistry and Physics**, v.26, p.213-237, 1990.
13. ARMOR, J.N., The multiple roles of catalysis in the production of hydrogen, **Appl. Catal. A**. v.176, p.159, 1999.
14. BAE, D.-S; HAN, K-S; CHOI, S-H. Fabrication and characterization of Ru-doped TiO<sub>2</sub> composite membrane by the sol-gel process. **Mat. Letters**. v.33, p.101-105, 1997.
15. BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H.W., Zirconium and Hafnium. In: BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H.W. **Nuclear Chemical Eng.** 2<sup>nd</sup> Ed. New York, N. Y., McGraw Hill, c.7, 1981.
16. BERGAMASCHI, V.S. **Influência de parâmetros de precipitação nas características físicas e químicas do carbonato de zircônio**. 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
17. BLUMENTHAL, W.B. **The Chemical behavior of zirconium**. Princenton, D. Van Nostrand, 1958.
18. BRADLEY, D.C.; MEHROTRA, R.C. and GAUR, P.D. **Metal Alkoxydo**, Academic Press, London, 1978.

19. BREEN, J.P.; BURCH, R.; COLEMAN, H.M. Metal-catalyses steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications, ***Applied Cat. B: Environmental***. v.39, p.65-74, 2002.
20. BROWN, L.F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell powered automobiles. ***Int. J. Hydrogen Energy***. v.26, p.381-397, 2001.
21. BROWN, A.E.P. ***O aproveitamento do zircônio e do urânio do minério caldasito de Poços de Caldas***, publicação IEA/SP/BRASIL, 1972.
22. CARVALHO, F.M.S., "Três novas reações seletivas para a precipitação de Mo (VI) – Processo alternativo para a separação e purificação de Molibdênio". 1995. Tese de doutoramento – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
23. CAVALLARO, S.; FRENI, S. Ethanol steam reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell. A preliminary Kinetic Investigation. ***Int, J. Hydrogen Energy***. v.21, p.465-469, 1996.
24. CAVALLARO, S. Ethanol steam reforming on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. ***Energy & Fuels***. v.14, p.1195-1199, 2000.
25. CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell, ***J. P. Sources***. v.102, p.198-204, 2001.
26. CLARK, R.J.H.; BRADLEY, D.C.; THORNTON, P. ***The chemistry of titanium, zirconium and hafnium***. Oxford, Pergamon, 1973.
27. CLOUGH, D.J. ZrO<sub>2</sub> powders for advanced and engineering ceramics. In: SMOTHERS, W. J. Ceramics engineering and science: proceedings of a conference. ***The American Ceramic Society***. Columbus, p.1244-60, 1985.
28. COMAS, J.; MARINO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, ***Chem. Eng. Journal***. v.98, p.61-68, 2004.

29. DAMS, R.A.J.; HAYTER, P.R.; MOORE, S.C. ***The processing of alcohols, hydrocarbons and ethers to produce hydrogen for a PEMFC for transportation applications***, Special projects group, United Kingdom, UK (2000).
30. DAVID W.; JOHNSON, J.R. Sol-Gel processing of ceramics and glass, ***Am. Ceram. Soc. Bull.*** v.64, p.1597-1602, 1985.
31. ELISON, S.V. & PETROV, K.I. ***The analytical chemistry of zirconium and hafnium***. Moscow, Izd. Nauka, 1965.
32. ELISON, S.V. & PETROV, K.I. ***Analytical chemistry of zirconium and hafnium***. London, Ann Arbor, 1969.
33. ENIRISORSE S.P.A. Marcello Marella; Leticia Meregalli; Michele Tomaselli. ***Sol-Gel process for obtaining pure and mixed oxide zirconia spheres, microspheres and washcoats, useful as catalysts or catalyst supports***. US Pat. N° 5750459. May 12, 1998.
34. FARWORTH, F.; JONES, S.L.; McALPINE, I. ***The production, properties and uses of zirconium chemicals***. U.K., Magnesium Elektron. (Special publication n° 40, 1985).
35. FATSIKOSTAS, A.N.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. ***Cat. Today***. v.75, p.145-155, 2002.
36. FATSIKOSTAS, A.N. and VERYKIOS, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. ***Journal of Catalysis***. v.225, p.439-452, 2004.
37. FELTRE, R. ***Fundamentos da Química***, Vol. Único, Ed. Moderna, 1997.

38. FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R. and GEANA, D. A Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production by steam reforming of ethanol via response reactions. *Int. J. of Hydrogen Energy*. v.25, p.31-45, 2000.
39. FRENI, S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells, *J. of Power Sources*. v.94, p.14-19, 2001.
40. FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts, *Cat. Communications*. v.4, p.259-268, 2003.
41. FRUSTERI, F.; FRENI, F.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *J. of Power Sources*. v.132, p.139-144, 2004.
42. FU, G.; NAZAR, L.F. *Chem. Mater*. v.3, p.602, 1991.
43. GARCIA, E.Y.; LABORDE, M.A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. v.16, p.307-312, 1991.
44. GEORGE, M.W. Mineral Industry Surveys. In: MINERAL COMMODITY SUMMARIES. Platinum-Group Metals. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals>. Acesso em: 22 set. 2005.
45. GLOOR, A.P.; PRINS, R.; *J. Phys. Chem*. v.98, p.9865, 1994.
46. GONZALES, R.D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel Preparation of Supported Metal Catalyst, *Cat. Today*. v.35, p.293-317, 1997.

47. GOPALAN, R.; CHANG, C-H.; LIN, Y.S. Thermal stability improvement on pore and phase structure of sol-gel derived zirconia. *J. Mater. Sci.* v.30, p.3075, 1995.
48. GOULA, M.A.; KONTOU, S.K.; TSISKARAS, P.E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Cat. B: Environmental.* v.49, p.135-144, 2004.
49. GRACE, W.R. & CO. *Preparation of microspheres.* GB 1106332. March, 13 1968.
50. HAHN, R.B. Zirconium and hafnium In: KULTHOFF, I.M. & ELVING, P. Treatise on analytical chemistry, V. 5: *Analytical chemistry of the elements.* New York, Interscience, p.61-138, 1961.
51. HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, The Chemical Rubber Company Press, Inc. 62<sup>nd</sup> Edition, 1981.
52. HANDBOOK of CHEMISTRY, LANG'S, 13<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985.
53. HARTWIG, D.R.; SOUZA, E.; MOTA, R.N. "*Química Geral e Inorgânica*", Ed. Moderna, 1997.
54. HENRY, M.; JOLIVET, J.P.; LIVAGE, J. *Structure and Bonding.* v.77, p.153, 1992.
55. HOHLEIN, B.; BOE, M.; HANSEN, M.J.B.; BROCKERHOFF, P.; COLSMAN, G.; EMONTS, B.; MENZER, R.; RIEDEL, E. Hydrogen from methanol for fuel cells in mobile systems: Development of a compact reformer. *J. of Power Sources.* v.61, p.143-147, 1996.
56. HOHLEIN, B.; ANDRIAN, S.; GRUBE, T.; MENZER, R. Critical assessment of power trains with fuel-cell systems and different fuels. *J. of Power Sources.* v.86, p.243-249, 2000.

57. HUANG, Y-Y.; ZHAO, B-Z.; XIE, Y-C. A new method to prepare silica – or alumina-supported sulfated zirconia, **Applied Cat. A**: v.173, p.27-35, 1998.
58. IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. **J. Power Sources**. v.91, p.150-156, 2000.
59. IOANNIDES, T. Thermodynamic Analysis of ethanol processors for Fuel Cell applications. **J. of Power Sources**. v.92, p.17-25, 2001.
60. JIRGENSONS, B. and STRAUMANIS, M.E. "**A short textbook of colloid chemistry**", The McMillan Company, New York (1962).
61. JOST, K., **Células de Combustível – Conceitos e Tecnologia**, Engenharia Automotiva e Aeroespacial, ano 1, nº 1, ago. (2000).
62. KADDOURI, A.; MAZZOCCHIA, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO<sub>2</sub> or Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for ethanol steam reforming. **Cat. Communications**. v.5, p.339-345, 2004.
63. KANIJ, J.B.; NOOTHART, A.J.; Van Der PLAS, T. and HERMANS, M.E.A. "Sol-Gel development at K.E.M.A.", **Symposium on Sol-Gel processes for the production of ceramic nuclear fuel**, Italy, 1967.
64. KLOUS, V.; FIERRO, V.; DENTON, P.; KATZ, H.; LISSE, J.P.; BOUVOT-MAUDUIT, S.; MIRODATOS, C. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization. **J. Power Sour.** v.105, p.26-34, 2002.
65. LIGURAS, D.K.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.43, p.345-354, 2003.
66. LIN, Y-M.; LEE, G-L.; REI, M-H. An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor. **Catalysis Today**. v.44, p.343-349, 1998.

67. LINDEN, D. *Handbook of Batteries an Fuel Cells*, New York, Mc Graw-Hill, Book Company, 1984.
68. LINDSTROM, B.; PETTERSSON, L.J. Catalytic oxidation of liquid methanol as a heat source for an automotive reformer. *Chem. Eng. Technol.* v.26, p.473-478, 2003.
69. LIORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J. and PISCINA, P.R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *J. of Catalysis.* v.209, p.306-317, 2002.
70. LIORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; FIERRO, G. and PISCINA, P.R. Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *J. of Catalysis.* v.222, p.470-480, 2004.
71. LIVARGE, J.; DOI, K.; MAZIERES, C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* v.51, n.6, p. 349-353, 1968.
72. LIVAGE, J., Sol-Gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Cat. Today.* v.41, p.3-19, 1998.
73. LUENGO, C.A.; CIAMPI, G.; CANCIG, M.O.; STACKELBERG, C. and LABORDE, M.A. A novel catalyst system for ethanol gasification. *Int. J. Hydrogen Energy.* v.17, p.677-681, 1992.
74. MAGGIO, G.; FRENI, S.; CAVALLARO, S. Light alcohols/methane fuelled moltem carbonate fuel cells: A comparative study. *J. of Power Sources.* v.74, p.17-23, 1998.
75. MARINO, F.J.; CERRELLA, E.G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M. and LABORDE, M.A. Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* v.23, p.1092-1101, 1998.

76. MARINO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. *Int. J. of Hydrogen Energy*. v.29, p.67-71, 2004.
77. MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 107-114 – apud: J.R. ANDERSON, M. BOUDARD, (Eds), *Catalysis, Science and Technology*, vol. 5, Springer, New York, , p.3, 1984.
78. MELLOR, J.W. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. London, Longmans, 1947.
79. MERCK INDEX, 9<sup>th</sup> Edition, p.48, 1976.
80. MING, Q.; HEALEY, T.; ALLEN, L.; IRVING P. Steam reforming of hydrocarbon fuels. *Catalysis today*. p.51-64, 2002.
81. NAGAI, M.; GONZALEZ, R.D. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* v.24, p.525, 1985.
82. ONDA, K.; KYAKUNO, T.; HATTORI, K.; ITO, K. Prediction of production power for high-pressure water electrolysis. *J. of Power Sources*. v.132, p.64-70, 2004.
83. PERUZZO, T.M.; CANTO, E.L. *“Química na abordagem do Cotidiano”*, Vol. I, Ed. Moderna, 1<sup>a</sup> Ed., 1996.
84. PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Cat. Today*. v.41, p.129-137, 1998.
85. RAJESH, H.; OZKAN, U.S. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.32, p.1622, 1993.
86. RITJEN, H. *Formation preparation and properties of hydrous zirconia*. In: LINSEN, B. G. Physical and chemical aspects of absorbents and catalysts. London Academic, p.315-72, 1970.

87. SAKHAROV, V.V.; ZAITSEV, L.M.; ZABELIN, V.N.; APRAKSIN, I.A. Properties of hafnium and zirconium hydroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.* v.17, p.1248-52, 1972.
88. SALGE, J.R.; DELUGA, G.A.; SCHMIDT, L.D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. *J. of Catalysis.* v.235, p.69-78, 2005.
89. SATO, T.; OZAWA, F.; NAKAMURA, T.; WATANABE, H.; IKOMA, S. Thermal decomposition of zirconium hydroxide. *Thermochim. Acta*, v.34, p.211-20, 1979.
90. SHALLIKER, R.A.; DOUGLAS, G.K.; COMINO, P.R.; KAVANAGH, P.E. Examination of various pore size zirconia for potential chromatographic applications. *Powder Technology.* v.91, p.17-23, 1997.
91. SHAW, N.J. *"Introduction to colloid and surface chemistry"*, Butterworths, London, 1970.
92. SHELL OIL COMPANY. Donald Reinalda and Paul Blankenstein. *Process for the preparation of zirconia-based catalyst.* US 5217938. Jun. 8, 1993.
93. SILVA, A.M.; CORRO, G.; MARECOT, P.; BARBIER, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* p.93-116, 1998.
94. SO, J.H.; YANG, S.M.; PARK, S.B. *J. of Membrane Science.* p.147-158, 1998.
95. SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; POTDAR, H.S.; RATNASAMY, P. Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis A: General.* v.24, p.6323-334, 2003.
96. STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics.* U.K., Magnesium Elektron, (Publication n° 113, 1986).

97. SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. *Int. J. of Hydrogen Energy*. v. 29, p.1075-1081, 2004.
98. TANABE, K. and YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO<sub>2</sub> and its mixed oxides. *Catalysis Today*. v.20, I.2, p.185-197, 1994.
99. TOSOH CORP. Aimoto Michiyuki. *Zirconia microspheres and its production*. J.P. 8283068. Oct. 29 1996.
100. UNIVERSITY OF MINNESOTA. Carr, P.W.; McCormick, A.; Bingwen, Y.; Mcneff, C.V.; Chen, F. *Microspheres of metal oxides and methods*. US Pat nº 20020160196. October 31, 2002.
101. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, Hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies process. Disponível em: <http://www.eere.energy.gov.html> Acesso em: 25 ago. 2003.
102. Van Der BRUGGHEN, F.W.; HERMANS, M.E.A.; KANJ, J.B.W.; NOOTHART, A.J.; Van Der PLAS, T. and SLOOTEN, H.S.G. "*Sol-Gel processes for the preparation of spherical thorium containing fuel particles*", Symposium on the thorium fuel cycle, Gatlinburg, Tennessee, 1966.
103. VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P., and DHINGRA, S.C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. v.21(1), p.13-18, 1996.
104. WENDT, H.; GOTZ, M. Brennstoffzellentechnik. *Chemie in unserer Zeit*, vol. 6, p. 301-309, 1997.
105. WESTERHOLM, R.; PETTERSSON, L.J. *Multi-fuel reformers for automotive fuel cell applications*, KFB – Meddeland, 29, 1999.

106. WILD, P.J. and VERHAAK, J.F.M. Catalytic production of hydrogen from methanol. **Catal. Today**. v.3, p.10-60, 2000.
107. WINTER, M. WebElements Ltd and University of Sheffield, England. Royal Society of Chemistry 1998. Disponivel em: <http://www.webelements.com>, Acesso em: 23 jun. 2005.
108. YAO, Y.-F. YU, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** v.23, p.60, 1984.
109. ZAITSEV, L.M. Zirconium hydroxides. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v.11(7), p.900-4, 1966.