

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O níquel tem sido amplamente utilizado como catalisador nas reações de reforma do gás natural, devido ao seu baixo custo, quando comparado aos metais nobres como a platina, o ródio e o rutênio. Do mesmo modo a alumina, nas formas alfa e gama, tem sido empregada como suportes também devido ao seu baixo custo. Apesar dessas vantagens o níquel suportado em γ -alumina ou em α -alumina não apresenta uma boa estabilidade ao longo da reação de reforma a vapor de metano devido à deposição de coque. Este catalisador também apresenta problemas de estabilidade térmica em altas temperaturas ($>973\text{K}$) devido às deteriorações da γ -alumina, causando sinterização e diminuindo a área superficial específica. Pode também ocorrer a transformação de fase γ para a α -alumina (Roh, 2003). Devido a esses problemas se faz necessário a modificação do suporte para melhorar as propriedades destes catalisadores.

Uma alternativa que tem atraído a atenção nos últimos anos, como suporte catalítico, é o óxido de zircônio. Isto se deve à sua elevada estabilidade térmica, extrema dureza, assim como às suas características anfotéricas, proporcionada pelos grupos hidroxila em sua superfície (Maity, 2000). Quando usado como suporte conduzem a catalisadores mais ativos e seletivos, em comparação aos suportes convencionais. Como exemplos podem ser citadas as reações de Fischer Tropsch, síntese de metanol e hidrodesulfuração em que esses suportes foram empregados com sucesso (Jung, 2000). Entretanto, sua área superficial diminui consideravelmente com o aumento de temperatura de calcinação, simultaneamente com transições de fase. Neste contexto uma alternativa é o emprego de materiais baseados em óxidos mistos de zircônio e alumínio como suportes, com a finalidade

de obter catalisadores com áreas superficiais específicas altas com elevada estabilidade térmica. Dessa forma as investigações visam a um melhor entendimento dos fatores que controlam as propriedades texturais e estruturais destes suportes como a sua distribuição de fases, a área superficial específica e distribuição de poros, permitindo desenvolver um catalisador com melhores propriedades.

Considerando essas demandas, neste trabalho, estudou-se a influência do teor de alumínio em óxido de zircônio em uma ampla faixa de proporções, como suporte catalítico em materiais contendo níquel como metal ativo. O estudo visa à obtenção de materiais com características adequadas para sua utilização como catalisador na reforma de metano.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Desenvolver materiais ativos com elevadas resistência térmica e área superficial específica para a sua utilização na reforma de gás natural para produzir hidrogênio.

1.2.2 Específicos

- (i) Preparar e caracterizar materiais à base de níquel suportado nos óxidos puros de zircônio, alumínio e sobre mistura de óxidos e dopados, em uma ampla faixa de concentrações.

- (ii) Avaliar o efeito da presença e do teor de alumínio no óxido de zircônio visando à sua utilização futura como suporte de catalisadores destinados à reforma de gás natural.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catalisadores Suportados e Mássicos

Os catalisadores são normalmente definidos como materiais que aceleram uma reação química, sendo regenerado no ciclo do processo. Ele deve possuir certas propriedades para serem úteis em processos químicos como atividade, seletividade e possuir uma boa estabilidade ao longo do tempo de reação (Droguett, 1983).

Os catalisadores sólidos podem ser mássicos ou suportados. Nos catalisadores mássicos toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Como exemplo, tem-se o óxido de molibdênio e o óxido de bismuto, usado na desidroxigenação oxidativa das olefinas. Os catalisadores suportados são os de maior utilização industrial. Nestes sistemas a fase ativa é dispersa em um suporte de elevada porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico. Como exemplo, tem-se a platina sobre a alumina clorada na reação de reforma de nafta (Figuereido, 1987).

2.1.2 Propriedades e Características dos Suportes Catalíticos

Os suportes catalíticos são materiais que sustentam a fase ativa em um catalisador suportado, possuindo alta área superficial específica e porosidade, sendo, normalmente, pouco ativo na reação. Os efeitos químicos do suporte no catalisador não são desprazíveis sendo as interações entre eles mais complexas do que imaginamos. O suporte pode afetar o tempo de vida, a seletividade, sensibilidade ao envenenamento, entre outras propriedades do catalisador (Szabó, 1976; Droguett, 1983).

A utilização de suportes nos catalisadores conduz à diversas vantagens. Eles proporcionam uma elevada área superficial específica da fase ativa, o que é particularmente importante no caso de metais de alto custo, como a de platina ou paládio, além de garantir uma distribuição mais uniforme das espécies ativas. Os suportes também melhoram a estabilidade do catalisador evitando a sinterização da fase ativa por efeito da alta temperatura. Eles facilitam a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, como nas oxidações, evitando a acumulação de calor e o aumento de temperatura. Além disso, também melhoram as características mecânicas das pastilhas nos leitos catalíticos industriais, evitando que a sua desintegração e garantindo uma vida útil prolongada. Os suportes podem ainda melhorar a atividade ou seletividade do catalisador, assim como a resistência a o envenenamento. Em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo pode resultar na formação de compostos superficiais ou complexos que podem ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo. Este efeito tem sido observado, por exemplo, no caso dos catalisadores de craqueamento com sílica e alumina ou magnésia e sílica, que formam complexos superficiais fortemente ácidos (Szabó, 1976; Droguett, 1983).

2.2 Preparação de Catalisadores

O objetivo da preparação de catalisadores, que possam ser empregados a nível industrial, é a obtenção de um material com alta atividade e seletividade (Pinna, 1998). A preparação de catalisadores sólidos com propriedades bem definidas envolve várias operações unitárias, cada uma com diversos fatores influenciando as propriedades finais do sólido. No caso de catalisadores mássicos ou suportes, estas operações ou etapas são: precipitação, transformações hidrotérmicas, recuperação da fase sólida, lavagem, secagem, calcinação e ativação. No caso de catalisadores suportados, além das etapas anteriores, inclui-se a impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (Figuereido, 1987). O sucesso na obtenção de um catalisador com as características e propriedades desejadas depende amplamente da atenção nos detalhes de cada etapa da preparação de

catalisadores, uma vez que pequenas mudanças no procedimento podem produzir grandes efeitos no desempenho do material (Twigg, 1997).

2.2.1 Etapa de Precipitação

A precipitação é um dos métodos de preparação mais freqüentemente empregado, podendo ser usado para preparar catalisadores mássicos ou suportes. O objetivo da precipitação é obter um sólido a partir de uma solução líquida. Esta etapa deve ser conduzida cuidadosamente, uma vez que ela determina as propriedades estruturais do sólido. A precipitação geralmente leva à obtenção de precipitados cristalinos ou precipitados em forma de géis. Este último pode ser amorfo ou pouco cristalino, hidrogel ou floco (Campanati, 2003; Le Page, 1987).

Os precipitados cristalinos são constituídos de partículas organizadas com pouca porosidade, possuindo áreas superficiais específicas baixas (Le Page, 1987). A precipitação de um sólido cristalino pode ser dividida em três etapas: supersaturação, nucleação e crescimento. Na supersaturação, o sistema é instável e a precipitação ocorre com qualquer pequena perturbação. Esta é alcançada através de processos físicos, temperatura ou evaporação do solvente, ou por processos químicos, tais como a adição de bases ou ácidos ou ainda pelo uso de agentes formadores de complexos. A formação da fase sólida ocorre em duas etapas: a nucleação, com a formação das partículas menores e o crescimento, pela aglomeração das partículas formadas. A nucleação pode ocorrer espontaneamente (homogênea) ou pode ser induzida com a ajuda de algum material que favoreça a formação de sementes (heterogênea). Em condições de supersaturação, a velocidade de nucleação é maior que a velocidade de crescimento do cristal, obtendo-se precipitados que podem ser amorfos. Entretanto, por maturação em presença da água mãe, o sólido amorfo pode ser convertido em cristalino (Campanati, 2003; Perego, 1997). O crescimento dos cristais é um processo físico-químico que ocorre na interface sólido-solução. O tamanho dos cristais produzidos depende da velocidade do crescimento dos núcleos; se esta velocidade é alta, serão formados cristais pequenos. Se os cristais são deixados em contato com a água

mãe, o sistema tende a um equilíbrio termodinâmico e cristais maiores serão formados (le Page, 1987).

A outra rota de obtenção de materiais sólidos, com excelentes características texturais e estruturais, é o método sol-gel. As bases deste método foram estabelecidas por Dislich e Hinz (Dislich, 1971) em 1969, mas foi a partir de 1971 que ele adquiriu importância científica e tecnológica, abrindo a possibilidade de se obter qualquer tipo de óxido multicomponente a partir de alcóxidos de vários elementos (Rangel, 1988). Neste método são formadas partículas coloidais muito pequenas (3-4nm) a partir da hidrólise de um composto organometálico ou de um sal inorgânico, sendo este sistema conhecido como sol.

O termo sol pode ser definido como uma dispersão de partículas sólidas, num meio líquido, que permanecem separadas devido às cargas elétricas de sua superfície e do meio. Estas cargas produzem uma repulsão evitando a sua coagulação. Se as condições de solvatação ou suspensão são ligeiramente modificadas, se produzirá uma desestabilização, ocorrendo uma precipitação das espécies do sol como um agregado de partículas, uma precipitação de partículas desagregadas ou a formação de um gel homogêneo (Jones, 1989). Em condições adequadas, as partículas do sol se ligam em cadeias formando uma rede tridimensional que retém moléculas de água formando um gel. Isto é mostrado na Figura 1. Este processo é conhecido como gelificação, o qual é cineticamente lento, conduzindo a um precipitado chamado hidrogel, em que cada partícula esta ligada a, no máximo, duas ou três partículas (Figereido, 1987; Le Page, 1987; Perego, 1997). A formação do hidrogel depende da concentração das partículas na solução, da temperatura, da força iônica da solução e, especialmente, do pH. A química do processo pode ser representada pela seqüência de reações de hidrólise e condensação:

- $-M-OR + H_2O \longrightarrow -MOH + R-OH$ (hidrólise)
- $-M-OH + XO-M- \longrightarrow -M-O-M- + X-OH$ (condensação)

em que X pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila. Entretanto, esta descrição simplificada não representa a natureza dos produtos intermediários ou finais (Campanati, 2003). A gelificação pode ocorrer em poucos minutos ou até em 100h, sendo a densidade do gel incrementada pela presença dos sais precursores na solução. A homogeneidade do hidrogel depende da solubilidade dos reagentes no solvente usado, da seqüência de adição dos reagentes, da temperatura e do pH. Assim, a velocidade de hidrólise e a condensação são fatores importantes, devido ao seu impacto nas propriedades finais do produto (Livage, 1988).

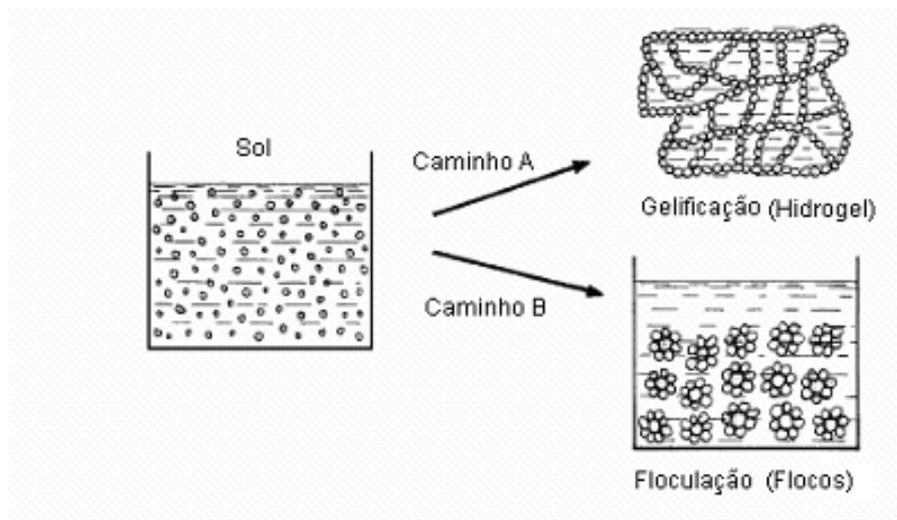


Figura 1: Formação de géis (A) e flocos (B) (Campanati, 2003)

A coagulação e a floculação são processos cineticamente rápidos, originando precipitados com um número elevado de ligações entre as partículas. A floculação de um sol pode ser obtida através da neutralização de suas partículas. Um sol hidrofílico geralmente produz uma floculação gelatinosa contendo uma grande quantidade de água, como no caso dos flocos amorfos de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Estes flocos são mais densos que os hidrogéis mas, em ambos casos, as partículas elementares do sólido possuem as mesmas dimensões das partículas do sol. A área superficial específica final do sólido dependerá do tamanho das partículas do sol, do tempo de maturação e das condições de secagem (Perego, 1997; Le Page, 1987).

O método sol-gel possui mais vantagem sobre a precipitação, pois permite um melhor controle microestrutural, uma maior homogeneidade e pureza e uma área

superficial específica mais elevada do sólido, além de prover uma maior estabilidade dos metais suportados e uma distribuição de tamanho de poro bem definidos. Outra vantagem é que as cadeias estruturais inorgânicas podem ser geradas na solução, podendo-se obter um melhor controle da hidroxilação do material (Gonzalez, 1997).

2.2.2 Transformações Hidrotérmicas

Os tratamentos hidrotérmicos referem-se às transformações dos precipitados, géis ou flocos induzidas por temperatura, por envelhecimento ou por maturação, em presença da água mãe. Estas transformações são, usualmente, conduzidas em temperaturas mais baixas de 300⁰C que envolvem transformações texturais ou estruturais dos sólidos (Le Page, 1987; Perego, 1997; Campanati, 2003). Estas transformações podem incluir diferentes estágios como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Principais transformações hidrotérmicas (Le Page, 1987; Perego, 1997).

No	Estado inicial	Estado final
1	Pequenos cristais	Grandes cristais
2	Partículas amorfas pequenas	Partículas amorfas grandes
3	Sólidos amorfos	Sólidos cristalinos
4	Fases favorecidas cineticamente	Fases favorecidas termodinamicamente
5	Gel altamente poroso	Gel com baixa porosidade

Todas as transformações obedecem às leis da termodinâmica e procedem na direção da diminuição da energia livre do sistema ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$), sendo ΔH e ΔS as variações de entalpia e entropia, respectivamente, e T a temperatura da transformação. Se a estrutura do sólido não se modifica, este evolui no sentido da diminuição da energia livre da superfície levando, por exemplo, a um aumento no tamanho das partículas. Se há uma modificação na estrutura, para que a transformação de uma substancia amorfa numa cristalina seja possível, é necessário que esta transformação seja fortemente exotérmica, para contrabalançar a forte diminuição de entropia devido à reorganização da estrutura (Figueiredo, 1987).

Nesta operação, as variáveis que devem ser controladas são a temperatura, o pH, a pressão, o tempo e a concentração. As transformações hidrotérmicas podem ser levadas a cabo de forma isolada ou durante outras operações como a precipitação, lavagem, secagem, extrusão e calcinação (Perego, 1997).

2.2.3 Etapas de Recuperação da Fase Sólida, Lavagem e Secagem

A decantação, filtração e centrifugação são operações que consistem na separação da fase sólida da água-mãe. Esta separação é fácil com precipitados cristalinos, difíceis com flocos e inútil para hidrogéis. O método de separação dependerá do tamanho de partícula do sólido (Campanati, 2003).

A lavagem dos sólidos é necessária para remover completamente a água-mãe e eliminar os solutos iônicos ou moleculares que são inúteis ou indesejáveis. Neste processo, alguns sólidos podem apresentar peptização, a qual pode provocar muita perda do material sólido ou tempos muito longos de lavagem. A peptização é o inverso da coagulação, isto é, as partículas aglomeradas desagregam-se resultando em precipitados muito finamente divididos, às vezes até com propriedades coloidais. A desagregação dos aglomerados pode ocorrer pela perda de coesão, pela existência de íons adsorvidos na superfície, que neutralizam as cargas superficiais do sólido. Assim que o precipitado vai sendo lavado, a concentração dos íons na solução vai diminuindo e, então, a concentração de íons na camada de contra-íons também diminui. O resultado é um desbalanceamento da superfície com excesso de uma determinada carga, provocando a desagregação dos aglomerados e a formação de soluções coloidais (Cardoso, 1987).

A secagem é uma operação que tem como finalidade a eliminação do solvente usado na lavagem. Dependendo do tamanho das partículas sólidas, ou do material obtido na filtração, o sólido pode ter até 90% de seu peso em água, como nos materiais gelatinosos. A secagem do material ocorre sempre que a pressão de vapor do líquido retido na fase sólida, p_s , seja maior que a pressão do vapor desse líquido presente na fase de vapor, p_g (Cardoso, 1987).

Nesta etapa, inicialmente a secagem ocorre pela evaporação da umidade que se encontra fora de superfície do hidrogel, em temperaturas na faixa de 100-200^oC. A perda de água é constante e a transferência de massa é controlada pela temperatura, umidade relativa, fluxo de ar sobre a superfície e tamanho das partículas do gel. Este processo continua até que o conteúdo de umidade seja reduzido até aproximadamente 50%. A partir deste momento, o gel começa a encolher-se obtendo-se, deste modo, um material chamado xerogel. A perda de umidade seguinte ocorre de forma cada vez mais lenta e a evaporação é controlada pelas forças capilares. A saturação diminui à medida que os poros ficam cada vez menores, e a lenta evaporação força a água para os poros maiores, por gradientes de concentração. Se, na evaporação, a remoção da umidade é bloqueada por estes pequenos poros, cria-se uma pressão interna que produz um colapso da estrutura, com a conseqüente perda de volume de poro e área superficial específica (Perego, 1997).

2.2.4 Etapa de Calcinação

Esta é uma operação muito importante uma vez que influencia nas propriedades texturais como a área superficial específica, volume poroso e, indiretamente, na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. A calcinação é levada a cabo em atmosfera de ar; quando conduzida em uma atmosfera diferente (nitrogênio, vácuo, etc.) é designada com o nome de tratamento térmico. Seu objetivo é gerar porosidade e conferir resistência mecânica ao material. Durante a calcinação, podem ocorrer vários processos como (Figuerido, 1987; Campanati, 2003):

- Reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com liberação de gases que irão conferir porosidade ao catalisador.
- Modificação da estrutura por sinterização, processo físico que consiste na formação de grandes partículas a partir das pequenas partículas sem a formação de uma fase líquida, resultando na perda de área superficial específica e de volume de poro.

- Alteração da estrutura cristalina com mudança de fase ou estabilização da estrutura cristalina.

2.2.5 Etapa de Impregnação das Espécies Ativas

No caso dos catalisadores suportados, além das etapas anteriores, é de muita importância a etapa de impregnação das espécies ativas, que devem estar altamente dispersas com a finalidade de apresentar uma alta atividade. O suporte confere ao catalisador porosidade, resistência mecânica e térmica podendo ser ativo ou não (Pinna, 1998). Em alguns casos, os precursores do suporte e a fase ativa são co-precipitados. Este método é usado quando se quer obter uma carga alta do metal.

O método de impregnação envolve três etapas: contacto do suporte com a solução impregnante por um tempo determinado, secagem do suporte impregnado e ativação do catalisador por calcinação ou redução. Dependendo da quantidade total de solução impregnante pode-se distinguir duas formas de impregnação, uma que usa um excesso de solução (impregnação úmida) e outra na qual a quantidade de solução impregnante não é maior que o volume de poros do suporte (úmida incipiente) (Pinna, 1998; Perego, 1997).

2.3 Propriedades e Ocorrências do Alumínio e seus Compostos

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre (8,8% de massa). O minério de alumínio mais abundante é a bauxita, que é um nome genérico designar para diversos minerais com fórmulas que variam entre $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O alumínio também ocorre em grandes quantidades em rochas da classe dos aluminossilicatos, como o feldespato e as micas. Ele é um metal branco, duro e resistente, sendo altamente electropositivo. É resistente à corrosão devido à formação de uma fina camada de óxido em sua superfície. Ele é solúvel em ácidos minerais diluídos, passivando-se

com o ácido nítrico concentrado. Além disto, é atacado por hidróxidos alcalinos quentes e vários não metais, em condições ordinárias (Cotton, 1996).

Em solução aquosa, em pH na faixa de 8 a 12, segundo estudos de espectroscopia Raman, a espécie principal é um polímero com pontes octaédricas envolvendo as espécies Al e OH. Em pH superior a 13, e concentrações mais baixas que 1,5M, os diversos estudos indicam a presença de um íon tetraédrico $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Acima de 1,5M existe a condensação dessas espécies e obtém-se o íon $[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ (Cotton, 1996; Livage, 1998).

2.3.1 Química do Íon Al^{+3} em Meio Aquoso

O cátion Al^{+3} é fortemente ácido e incolor e forma sais em geral, também incolores. Quando hidrolisada, esta espécie precipita seu hidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ainda em meio ácido. Este composto é solúvel em meio fortemente alcalino, formando o íon AlO_2^- (Burriel, 1964; Fernandes, 1982). Em contato com solução de hidróxido de amônio, se produz um precipitado branco-gelatinoso de hidróxido de alumínio, pouco solúvel em excesso de reagente.

Em geral os produtos da hidrólise são difíceis de identificar, devido à lentidão das reações em solução, às interferências relacionadas à precipitação e ao grande tamanho das espécies poliméricas, difíceis de caracterizar. Apesar disso, alguns resultados sugerem que as seguintes espécies como as mais estáveis: $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}$. Estas espécies produzem um precipitado de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, pelo o aumento de pH em temperaturas inferiores a 80 °C (Henry, 1991).

2.3.2 Propriedades do Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio, alumina ou Al_2O_3 , é amplamente usado em catálise principalmente como suporte de metais (Yao, 2001). A α -alumina é completamente anidra e muito estável. Ela é preparada por tratamento térmico, acima de 1470K, dos hidróxidos, oxihidróxidos ou alumina hidratada, obtidos por neutralização dos sais de

alumínio ou hidrólise dos alcóxidos de alumínio. Desta forma, os íons óxidos formam uma estrutura de empacotamento hexagonal e os íons de alumínio distribuem-se simetricamente nos interstícios dos octaedros (Cotton, 1996). Os tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas produzem as chamadas aluminas de transição, como por exemplo: $\gamma, \eta, \chi, \theta, \delta, \kappa$, entre outras, dependendo do precursor e do tratamento térmico. As aluminas de transição γ e η alumina são as mais importantes em catálise. Elas duas têm uma estrutura de espinelho defeituosa e a diferença entre elas é o grau de distorção da estrutura cristalina ($\gamma > \eta$), assim como a distancia da ligação Al-O, maior na η -alumina em 0,05 – 0,1 nm. A área superficial específica da γ - e η -alumina esta na faixa de 150-250 m²g⁻¹ e de uns poucos m²g⁻¹ para a α -alumina. A adsorção e a função catalítica da alumina é dada pela desidroxilação parcial de sua superfície (Tanabe, 1989).

As aluminas ativadas por tratamento térmico acima de 670K, normalmente γ e η , possuem sítios ácidos e básicos, catalisando varias reações como a ativação (dissociação) das ligações H-H, C-H, C-C e C-O. Assim, a alumina promove reações de desidrohalogenação, hidratação, desaminação, condensação aldolica e isomerização, entre outras (Tanabe, 1989).

2.4 Propriedades e Ocorrências do Zircônio e seus Compostos

Os minerais de zircônio mais importantes são a badeleita, uma forma do óxido de zircônio, ZrO₂, e o zircon (ZrSiO₄). O zircônio e o háfnio apresentam características químicas muito similares. Isto é devido ao efeito da contração lantanídea que torna os raios atômicos e iônicos bastante próximos: 1,45 e 0,74Å para o Zr e o Zr⁺⁴; 1,44 e 0,75 Å para o Hf e o Hf⁺⁴. O háfnio encontra-se na natureza como impurezas em todos os minerais de zircônio. Sua separação é difícil, mas atualmente é conduzida de forma satisfatória por métodos de troca de íons ou por fracionamento por extração. O íon Zr⁺⁴ é relativamente grande, altamente carregado e esférico e sem camadas parcialmente preenchidas que possam gerar preferências estereoquímicas. Por isso, os compostos de zircônio (IV) apresentam números de coordenação altos (Cotton, 1996).

2.4.1 Química do Íon Zr^{+4} em Meio Aquoso

O zircônio forma um cátion tetravalente, Zr^{+4} , incolor e normalmente não ocorre com valências inferiores. O Zr^{+4} é um cátion muito ácido, hidrolisando-se facilmente, principalmente, em ácido sulfúrico (Burriel, 1964; Fernandes, 1982). Existem poucas evidências da existência das espécies Zr^{2+}_{aq} e ZrO^{2+}_{aq} em soluções aquosas moderadamente ácidas. Apesar disto, comprovou-se a existência de espécies polinucleares como os cátions $Zr_2(OH)_2^{6+}$, $Zr_3(OH)_4^{8+}$ e $Zr_4(OH)_8^{8+}$. Existem evidências que o segundo cátion é linear e o terceiro é cíclico (Burgess, 1978).

O íon Zr^{+4} e o ZrO^{+2} , em contato com hidróxidos alcalinos ou hidróxido de amônio, produz um precipitado branco e denso, $Zr(OH)_4$, insolúvel em excesso de álcali forte (a diferencia do Al^{+3}) e solúvel em ácidos minerais. Com o tempo ou por ebulição, o precipitado envelhece, tornando-se dificilmente insolúvel nos ácidos minerais (Burriel, 1964; Fernandes, 1982).

2.4.2 Propriedades do Óxido de Zircônio

A adição de um hidróxido às soluções de zircônio (IV) faz com que se precipite o $ZrO_2 \cdot nH_2O$, que é branco e gelatinoso. O conteúdo de água é variável, e, ao ser aquecido, produz o ZrO_2 , que é duro branco e insolúvel. Possui um ponto de fusão muito alto ($2700^{\circ}C$), e apresenta resistência ao ataque de ácidos e de bases, assim como excelentes propriedades mecânicas. O óxido de zircônio, em sua forma monoclinica, possui uma estrutura na qual os átomos metálicos são heptacoordinados como é mostrado na Figura 2 (Cotton, 1996).

O óxido de zircônio, ou zircônia, apresenta propriedades ácidas fracas, principalmente acidez de Lewis e, parcialmente, acidez Brønsted. A zircônia catalisa varias reações, entre as quais a síntese de α -olefinas a partir de sec-álcool, a isomerização de 1-buteno, a formação de 1-buteno e amônia a partir de butanamina e a hidrogenação de butadieno, assim como a síntese de metanol e de isobuteno

(Tanabe, 1989). Ele é também utilizado como suporte em várias reações como síntese de Fischer-Tropsch, síntese de metanol e hidrodessulfurização (Jung, 2000).

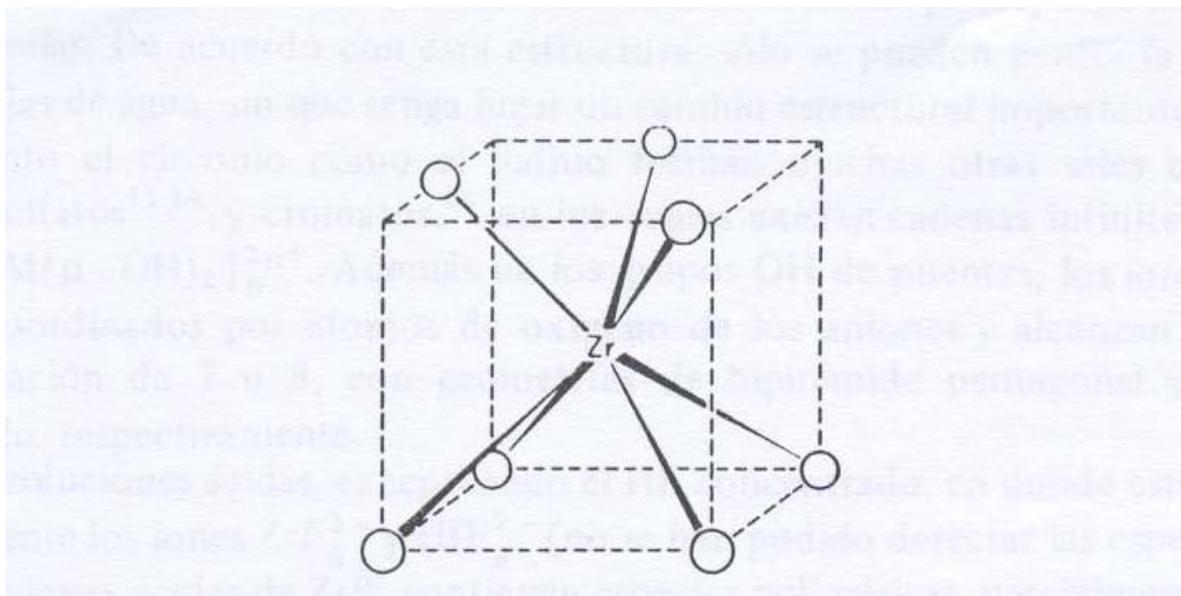


Figura 2: Geometria de coordenação da fase monoclinica do ZrO_2 (Cotton, 1996).

O óxido de zircônio apresenta polimorfismo exibindo as fases monoclinica (m- ZrO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e cúbica (c- ZrO_2). A monoclinica é termodinamicamente estável até $1170^{\circ}C$; a tetragonal é estável na faixa de $1170-2370^{\circ}C$ e a cúbica na faixa de $2370-2680^{\circ}C$ (Gao, 2002; Moreau, 1997; Aaron, 1993).

A fase tetragonal metaestável pode ser obtida à temperatura ambiente pelo tratamento térmico de vários materiais de partida como sais, alcóxidos ou hidróxidos de zircônio. Foi mostrado que os valores de pH nos precipitados amorfos de hidróxido de zircônio influenciam em seu comportamento térmico posterior. Assim, em baixos e a altos valores de pH, forma-se a fase tetragonal depois da calcinação entre 400 e $600^{\circ}C$, mas em meio neutro forma-se a fase monoclinica com o mesmo tratamento térmico (Štefanić, 1998; Davis, 1984). Štefanić e colaboradores (Štefanić, 1996) investigaram o tratamento térmico de dois sais diferentes. A fração de t- ZrO_2 foi a mais alta (quase 100%) nas amostras obtidas com sal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, que foram mais sensíveis aos tratamentos com temperatura e pressão. Por outro lado, a fase t- ZrO_2 obtida do sal $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$, se apresentou mais estável. Foi concluído que a

formação da fase t-ZrO₂ depende da estrutura do sal de partida. Por outro lado, Srinivasan (Srinivasan, 1995) concluiu que os sítios superficiais deficientes de oxigênio iniciavam a transição de t-ZrO₂ para m-ZrO₂.

Em geral, a estrutura cristalina e as propriedades catalíticas do óxido de zircônio são dependentes do método de síntese e do tratamento térmico. A técnica de precipitação tradicional pode aumentar a zirconia microcristalizada, enquanto o método sol-gel que produz zircônia nanocristalina, que é muito atrativa para aplicações nobres uma vez que estas estruturas freqüentemente exibem propriedades diferentes daquelas observadas nas estruturas microcristalinas (Wang, 2001).

2.5 Propriedades e Ocorrência do Níquel e seus Compostos

O níquel é moderadamente abundante, sendo encontrado em grandes quantidades. Os seus minérios de importância comercial são: sulfetos, que geralmente estão misturados com sulfeto de ferro e cobre, e depósitos aluviais de silicatos e óxidos e hidróxidos. O minério mais importante é a pentlandita, (Fe, Ni)₉S₈, que sempre apresenta uma proporção de Fe:Ni de 1:1. Geralmente, ocorre com uma forma de sulfeto de ferro, denominada pirrotita, encontrado na ex-URSS, Canadá e África do Sul (Lee, 1996).

O níquel pode assumir diferentes estados de oxidação desde (-1) a (+4), mas sua química é dominada pelo estado de oxidação (+2), sendo instável nos estados de oxidação mais elevados. Este metal é de cor branca prata, possuindo uma alta condutividade térmica e elétrica, com ponto de fusão de 1452⁰C. Finamente dividido, ele reage com o ar podendo ser pirofórico em determinadas condições. Ele é moderadamente eletropositivo sendo solúvel em ácidos minerais diluídos. Ao igual que o ferro, não é solúvel em ácido nítrico concentrado, uma vez que este reagente produz um estado passivado do metal (Cotton, 1996). O óxido de níquel (II) é um sólido de cor verde, formado ao aquecer o hidróxido, carbonato, oxalato ou nitrato de níquel (II). É solúvel em ácidos, mas insolúvel em água. O hidróxido de níquel,

Ni(OH)_2 , pode ser precipitado das soluções aquosas dos sais de Ni (II), através da adição de metais alcalinos, formando um gel de cor verde. É solúvel em ácido e também hidróxido de amônio aquoso devido à formação de complexos de aminas. O níquel tem sido amplamente utilizado com o catalisador, especialmente nas reações de reforma a vapor para a produção de hidrogênio a partir de gás natural, depositado sobre um suporte poroso (Twigg, 1997).

2.5.1 Química do Íon Ni^{+2} em Meio Aquoso

O cátion Ni^{+2} é de cor verde com propriedades ácidas, mas não o suficiente para que o hidróxido de níquel, Ni(OH)_2 seja solúvel em excesso de OH^- . O níquel também pode possuir valência três, Ni^{+3} , formando o óxido de níquel, Ni_2O_3 , que, quando dissolvido, em ácido sempre produz cátions Ni^{+2} (Burriel, 1964).



Desta forma, em solução aquosa, somente o íon Ni^{+2} é estável. Com valências superiores, este elemento não forma cátions e reage com a água produzindo desprendimento de oxigênio.

Em solução de hidróxido de sódio, se produz um precipitado verde de hidróxido níquel, Ni(OH)_2 , insolúvel em excesso de reagente. O precipitado formado se dissolve em solução de hidróxido de amônio formando soluções azuis, de cor menos intensa que as espécies Cu^{+2} , provenientes da formação de complexos amoniacaais de níquel (Vogel, 1953).

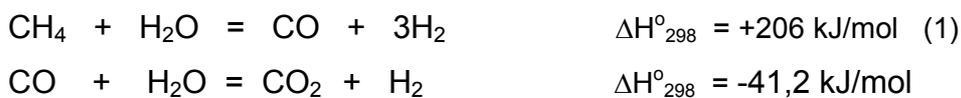
Existem evidências da existência de espécies polinucleares de níquel (II) em solução aquosa em valores de pH aproximadamente neutro, sendo o $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ a espécie predominante. A espécie $\text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$ também está presente nessas soluções, mais em concentrações muito baixas (Burgess, 1978).

2.5.2 Propriedades do Óxido de Níquel

O óxido de níquel pode ser negro ou cinza e verde, dependendo da sua estequiometria. O níquel negro ou cinza possui um excesso de oxigênio, NiO_{1+x} , e apresenta uma alta atividade catalítica para a oxidação. O óxido de níquel verde, NiO , pode ser preparado por calcinação em altas temperaturas, quando misturado com sólidos ácidos como a sílica (SiO_2), óxidos mistos de sílica e alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e sulfato de níquel (NiSO_4), é ativo para a dimerização de olefinas. Existem evidências de que os sítios ativos são produtos de uma combinação de uma baixa valência e um sítio ácido (Tanabe, 1989).

2.6 Reforma a Vapor de Metano

Entre as reações de uso industrial, uma das mais importantes é a reforma a vapor de metano, considerada atualmente como a principal rota de produção de hidrogênio. A reforma a vapor é uma reação química entre o vapor de água e hidrocarbonetos, gás natural ou naftas, produzindo gás de síntese, hidrogênio e monóxido de carbono, como mostra a Equação (1). A reação de deslocamento monóxido de carbono com vapor d'água, também ocorre, como mostra a Equação (2) (Maluf, 2003; Trimm, 1997; Rostrup-Nielsen, 1993).



O processo de reforma a vapor em escala industrial, possui varias etapas: pré-tratamento e pré-aquecimento do gás de alimentação, reforma a vapor, reação de deslocamento de alta e baixa temperatura, remoção do dióxido de carbono e metanação (Pena, 1996).

A reação de conversão de metano, Equação (1) é altamente endotérmica, sendo favorecida por altas temperaturas e baixas pressões de vapor. Entretanto, a reação de deslocamento, Equação (2), é favorecida pelas baixas temperaturas e independente da pressão. Assim, para aumentar a eficiência geral do processo e a

economia da conversão a monóxido de carbono e hidrogênio, os reformadores operam em altas temperaturas e pressões (800°C, 30 barr) (Rostrup-Nielsen, 1991; Twigg, 1997). A estequiometria da reação sugere uma molécula de água por cada átomo de carbono. Na pratica isto não é utilizado, uma vez que nestas condições existe a tendência de ocorrer reações que formam carbono. Desta forma, adiciona-se excesso de água com a finalidade de reduzir a formação de carbono sobre o catalisador, sendo as razões mais comuns de água/metano de 2,5 – 3,0 (Armor, 1999). Atualmente existe um interesse econômico em utilizar catalisadores que possam trabalhar em condições de razão vapor/gás mais baixas sem causar deposição de coque (Twigg, 1997)

O catalisador mais comumente usado na reforma a vapor de metano contém níquel como metal ativo. Ele possui um baixo custo, quando comparado aos metais nobres, sendo suficientemente ativo e seletivo nesta reação. Outros metais que podem ser utilizados são: cobalto, rutênio, ósmio, paládio, platina, molibdênio, ródio, tungstênio, irídio, cromo, manganês, renio, cobre, ferro, prata e ouro (Butler, 1987). A reação ocorre na superfície do metal que deve estar altamente disperso; para isso, ele é suportado em um suporte altamente poroso. Os suportes mais utilizados são óxido de alumínio, de silício, de magnésio, de cálcio, de zircônio, de titânio, de cério, de háfnio, de tântalo, de estanho, de índio, de tório, de estrôncio e de bário, carbeto de silício, fosfato de bário e aluminato de cálcio (Rostrup-Nielsen, 1993; Twigg, 1997). Os óxidos mistos representam uma alternativa atrativa para catalisadores visando sua estabilidade térmica, evitando que o suporte não catalise reações secundárias, principalmente aquelas que levam à formação de carbono. Além disso, eles devem ser robustos em altas temperaturas e pressões. O metal pode ser incorporado no suporte por impregnação ou por precipitação através de uma solução do sal do metal. Atualmente os catalisadores impregnados são os mais utilizados, uma vez que são mais resistentes que os catalisadores precipitados (Twigg, 1997).

De acordo com diversos estudos cinéticos da reação de reforma a vapor, se concluiu que a reação é de primeira ordem em relação ao metano. Entretanto, há discordância em relação a outros parâmetros cinéticos, em parte devido ao uso de diferentes catalisadores e condições experimentais, freqüentemente como resultado

das limitações de transferência de calor. Assim, as energias de ativação publicadas variam em uma ampla faixa de valores (Twigg, 1997).

2.6.1 Atividade Catalítica do Níquel na Reação de Reforma a Vapor

A reação de reforma a vapor ocorre sobre a superfície do níquel, razão pela qual o catalisador deve possuir uma alta dispersão metálica. Este catalisador pode ser preparado por co-precipitação ou impregnação, sendo este último o mais amplamente utilizado, devido a resistência mecânica e área superficial do metal mais elevadas (Twigg, 1997).

Normalmente a carga de níquel nos catalisadores co-precipitados é de 20% e nos catalisadores impregnados é de 15% na de reforma a vapor. Na pré-reforma, etapa que converte os hidrocarbonetos mais pesados da alimentação em metano, a carga do níquel é superior a 25% como metal no caso do catalisador impregnado.(Armor, 1999; Twigg, 1997).

A quimissorção de metano na superfície do níquel envolve uma ruptura da ligação C-H de uma molécula não adsorvida. Para isso é necessário que a molécula de metano possua a energia suficiente para superar os 50 kJ/mol e encontre um sitio ativo livre, com seus vizinhos também livres. Assim o grupo metil, CH_3^* , é convertido em um átomo de carbono através de uma série de etapas sucessivas de deshidrogenação:



Diversos dados de estudos cinéticos de deposição de carbono, em catalisadores de níquel expostos a misturas de metano e hidrogênio, indicaram que é mais adequado assumir a primeira, segunda e terceira etapa de deshidrogenação como irreversível (Peña, 1996; Rostrup-Nielsen, 1993).

A formação de carbono, que normalmente é catalisada pela superfície do níquel, ocorre quando os hidrocarbonetos se dissociam produzindo espécies de carbono altamente reativas que podem ser gaseificadas ou podem-se precipitar na interface suporte –metal. Este processo de forma contínua, conduz à formação de carbonos filamentosos (“whiskers”) deslocando os cristais de níquel da superfície e tem como consequência a fragmentação do catalisador com perda da fase ativa e destruição do leito reacional (Pena, 1996; Maluf, 2003).