

Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio

¹Jadson Santos Moura, ²Marluce Oliveira da Guarda Souza e ¹Maria do Carmo Rangel

¹Grupo de Estudos em Cinética e Catálise – Instituto de Química/UFBA
e-mail: jadsonsm@ufba.br, mcarmov@ufba.br

²Departamento de Ciências Exatas e da Terra Campus I/UNEB.
e-mail: mosouza@uneb.br

RESUMO

Com o desenvolvimento das células a combustível, há uma expectativa de crescimento da demanda por hidrogênio. A reforma a vapor de etanol é mais atrativa que outros processos relacionados para produzir hidrogênio de alta pureza, por apresentar diversas vantagens, tais como a utilização de fontes de energia renovável e facilidade de manuseio e estocagem do etanol. Alguns dos catalisadores usados nesse processo são níquel suportado em óxidos de lantânio, assim como níquel suportado em óxido de magnésio, que apresentam alta atividade e seletividade a hidrogênio e estabilidade. Com o fim de obter catalisadores alternativos para essa reação estudou-se, neste trabalho, o efeito do magnésio nas propriedades de catalisadores baseados em níquel e lantana. As amostras, com 15% Ni e La/Mg (molar)=20, 10 e 5, foram preparadas por precipitação, seguida de impregnação; preparou-se, também, sólidos sem níquel e/ou magnésio para fins de comparação. Nas amostras sem magnésio, foram produzidos hidróxidos e óxidos de lantânio mas nas outras amostras foi formado apenas óxido de lantânio. Por outro lado, os sólidos contendo níquel também produziram o composto La_2NiO_4 . Adicionando-se pequenas quantidades de magnésio ao óxido de lantânio (La/Mg=20, 10), a área superficial específica diminuiu mas quantidades mais altas (La/Mg=5) não causam variações. Entretanto, a adição do níquel e magnésio levou a um aumento. Esses resultados foram relacionados às tensões e imperfeições geradas durante a preparação do sólido; nesse caso, supõe-se que o magnésio favorece o aumento do tamanho de partícula enquanto a ação combinada do magnésio e níquel contribui para evitar a sinterização. Todos os sólidos apresentaram sítios básicos na superfície. Pode-se concluir que o método usado neste trabalho pode ser útil para controlar as propriedades estruturais e texturais do óxido de lantânio, permitindo a produção de materiais como propriedades pré-determinadas.

Palavras chaves: Célula a combustível, reforma do etanol, catalisador de níquel.

Effect of Magnesium on the Textural Properties of Nickel and Lanthana-Based Catalysts

ABSTRACT

The development of fuel cells comes along with an expected increase in the demand for hydrogen. Ethanol reforming is more attractive than other related processes to produce highly pure hydrogen, since it has several advantages such as the use of renewably energy sources and the easy storage and handling of ethanol. Some of the catalysts used in this process are lanthanum oxide-supported nickel, as well as magnesium oxide-supported nickel, which exhibit high activity, selectivity to hydrogen and excellent stability. In order to find alternative catalysts to this reaction, the effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalyst was studied in the present work. Samples with 15% Ni and La/Mg (molar)=20, 10 and 5 were prepared by precipitation, followed by impregnation; solids without nickel and/or magnesium were also obtained for comparison. In the free-magnesium sample, lanthanum oxide and hydroxide were produced but in the other samples only lanthanum oxide was produced. On the other hand, nickel-containing solids also produced the La_2NiO_4 compound. By adding small amounts of magnesium to solids (La/Mg=20, 10), the specific surface area decreased but higher amounts (La/Mg=5) did not change it. However, the addition of both nickel and magnesium led to an increase of it. These results were related to the stresses and imperfection generated during the solid preparation; in this case, magnesium is supposed to favor the increase of the particle size while the combined action of magnesium and nickel contributes to avoid

sinterization. All solids showed basic sites on the surface. It can be concluded that the method used in this work can be useful to control the structural and textural properties of lanthana allowing the production of tailored catalysts.

Keywords: Fuel cells, ethanol reforming, nickel catalyst

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível constituem uma fonte de energia promissora em sistemas móveis e estacionários de produção de energia elétrica e são apontadas como uma alternativa atrativa, comparada à utilização de diesel ou gasolina em sistemas automotivos [1]. Esses dispositivos oferecem diversas vantagens em relação às fontes de energia convencionais tanto no que se refere à eficiência, devido principalmente às maiores densidades de corrente elétrica obtidas, quanto aos aspectos ambientais. No caso da queima de combustíveis fósseis, uma quantidade elevada de gases de exaustão e de material particulado é emitida na atmosfera, conduzindo ao aumento do aquecimento global e chuvas ácidas [2, 3]. Entretanto, as células a combustível produzem energia limpa, sem a emissão de poluentes, reduzindo os problemas ambientais.

Por ser considerado o combustível mais indicado para emprego em células a combustível, há uma expectativa de crescimento da demanda por hidrogênio, o que tem fomentado pesquisas por processos de obtenção desse gás, com características adequadas à sua aplicação na produção de eletricidade em sistemas dinâmicos e estacionários [1, 2].

Neste contexto, a reforma a vapor de etanol se destaca em relação a outros processos (eletrólise da água ou reforma a vapor, parcial ou autotérmica do gás natural, seguida de conversão de monóxido de carbono com vapor d'água) por apresentar diversas vantagens. A principal delas é a utilização de fontes de energia renovável, incluindo resíduos da agroindústria, resíduos de florestas, frações orgânicas de lixos sólidos municipais e outros, além da facilidade de manuseio e estocagem do etanol [1-3].

A reforma de etanol é um processo endotérmico e em baixas temperaturas são formados subprodutos como metano (principal), acetaldeído e acetato de etila, originários de reações de desidratação, desidrogenação, decomposição e craqueamento [3, 4]. Em geral, a produção da quantidade máxima de hidrogênio é favorecida em temperaturas e relações vapor/etanol elevadas [3, 4]. A estequiometria da reação para produzir quantidade máxima de hidrogênio é dada pela Equação (1) [2].



Para otimizar o processo, minimizando as reações paralelas e alcançando a produção máxima de hidrogênio, torna-se necessário o emprego de catalisadores especialmente projetados para esse fim. Os catalisadores adequados para essa reação devem obedecer aos seguintes requisitos: (i) serem altamente ativos e seletivos na reforma a vapor do etanol, de modo a maximizar a conversão de etanol a hidrogênio e (ii) serem altamente seletivos em relação à produção de dióxido de carbono tanto na reação de reforma quanto na reação de deslocamento com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*).

Considerando esses aspectos têm sido desenvolvidos, e empregados na reforma do etanol, sistemas à base de metais de transição: níquel, ródio, platina, rutênio e cobre suportados em diversos óxidos tais como óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de silício (SiO_2) e óxido de lantânio (La_2O_3) [1-6]. Entre esses sistemas, aqueles contendo ródio apresentaram o melhor desempenho; entretanto, o elevado custo desse metal dificulta o seu emprego em larga escala. Por outro lado, os sistemas à base de cobalto e níquel são considerados adequados à reação, embora a utilização do cobalto apresente algumas desvantagens associadas à sinterização e oxidação do metal, que conduzem à desativação do catalisador [4].

Os catalisadores de níquel suportado são utilizados em muitos processos que envolvem reações de hidrogenação e desidrogenação, por causa da sua elevada atividade e baixo custo [1]. Diversas investigações foram conduzidas utilizando catalisadores à base de níquel suportado em óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e óxido de lantânio (La_2O_3) na reforma do etanol, variando-se condições de processo como temperatura de reação, razão vapor/etanol e velocidade espacial, e avaliando-se o efeito desses parâmetros na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador utilizado [2, 4]. Entre esses sistemas, os catalisadores baseados em níquel suportado em óxido de lantânio e em óxido de magnésio apresentaram alta atividade e estabilidade, destacando-se a elevada seletividade na produção de hidrogênio.

De modo a desenvolver catalisadores promissores para a reação, neste trabalho foi realizado um estudo exploratório com o objetivo de investigar o efeito do magnésio nas características estruturais e texturais do óxido de lantânio puro ou contendo 15% de níquel. É conhecido [7] que a adição de cátions alcalinos terrosos em óxidos de terras raras altera as características desses sólidos, permitindo o controle de suas propriedades e a obtenção de materiais “sob medida”, projetados de acordo com sua aplicação.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos Catalisadores

Foram preparados sólidos com razões La/Mg (em mol) iguais a 5, 10 e 20 contendo 15% de níquel (em massa e sólidos sem níquel e/ou sem magnésio, para efeito de comparação. Na obtenção dos suportes catalíticos (sólidos isentos de níquel), 100 mL de uma solução aquosa dos sais precursores (nitrato de lantânio hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de magnésio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados (gota a gota) a 100 mL de uma solução de hidróxido de amônio, em quantidades 10% superiores às estequiométricas. O processo foi conduzido à temperatura ambiente e sob agitação magnética. O sistema foi mantido em repouso durante 1 h e, em seguida, centrifugado. O material obtido foi lavado com 600 mL de água deionizada, em quantidade suficiente para a redução quase completa dos íons nitrato, como confirmado por teste qualitativo [8]. O sólido foi seco por 2 h a 120 °C, triturado e peneirado em 100 mesh.

Na preparação dos catalisadores (sólidos contendo níquel), 100 mL de uma solução aquosa de nitrato de lantânio, nitrato de magnésio e nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada gota a gota, sob agitação magnética e à temperatura ambiente, a 100 mL de uma solução de hidróxido de potássio, contendo um excesso de 10% em relação à quantidade estequiométrica. Após a precipitação, o sistema foi mantido em repouso por 1 h e, em seguida, centrifugado. O gel obtido foi lavado com 400 mL de água deionizada, quantidade máxima para que não ocorresse peptização e perda do precipitado. O material foi, então, seco por 4 h, a 120 °C, triturado e peneirado em 100 mesh. Na obtenção dos óxidos metálicos, os sólidos foram submetidos a tratamento térmico a 550 °C por 4 h, sob um fluxo de ar sintético de 10 mL/min.

2.2 Caracterização das Amostras

Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X, análise térmica diferencial, termogravimetria, medida de área superficial específica e espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier.

Os experimentos de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram conduzidos em um instrumento Mettler Toledo Star, modelo TGA / SDTA 851e. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 25 a 1000 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹).

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$, gerada a 40 kV e 30 mA, com filtro de níquel. Foram efetuadas medidas na faixa de $100 < 2\theta < 80^\circ$, a uma velocidade constante do goniômetro de $2\theta=20.\text{min}^{-1}$ e atenuação de 1000 cps.

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 0,20 g. A amostra foi acondicionada em uma cela de vidro e submetida a um vácuo de 50 mmHg.; em seguida, foi aquecida até 200 °C e mantida nesta temperatura por 1 h. Após esse procedimento, foi iniciada a análise por meio de adsorção e dessorção de nitrogênio. Nos cálculos, usou-se o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Os espectros na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foram obtidos usando pastilhas de brometo de potássio, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e um aparelho Spectrum One da Perkin-Elmer.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores de óxidos de lantânio e de magnésio sem níquel ou contendo esse metal, respectivamente. Em todos os casos, observa-se um pico endotérmico em temperaturas inferiores a 100 °C, atribuído à saída de água e de outras substâncias voláteis adsorvidos no sólido. As curvas de DTA dos sólidos isentos de níquel (Figura 1) apresentaram picos endotérmicos em temperaturas superiores, relacionados às perdas de massa observadas por termogravimetria (Figuras 3 e 4). Esses efeitos estão associados a processos de desidratação. De acordo com trabalhos anteriores [7, 9-12], os hidróxidos de lantânio obtidos por precipitação são desidratados em duas ou mais etapas representadas pelas Equações (2) a (5), enquanto os hidróxidos de magnésio são formados em uma única etapa, como mostra a Equação (6).

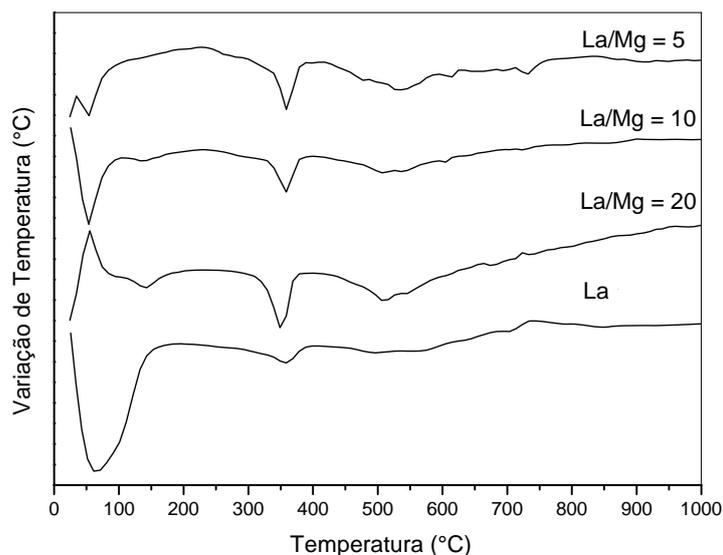


Figura 1: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores de óxidos de lantânio (La) ou óxidos de lantânio dopados com magnésio (LaMg = 5, 10 e 20). Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

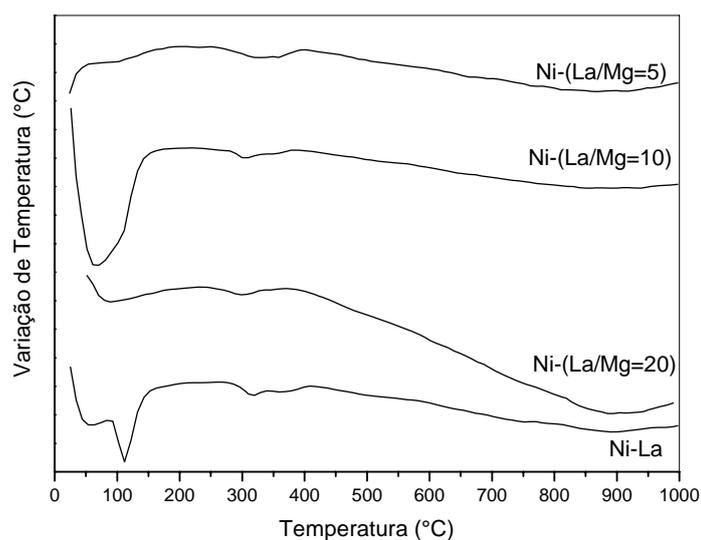
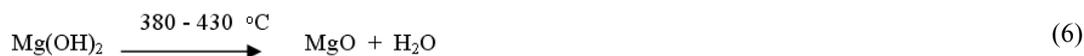


Figura 2: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos catalisadores à base de níquel (15%) e óxidos de lantânio e óxidos de lantânio dopados com magnésio. Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.



Pode-se observar que a adição de magnésio ao hidróxido de lantânio não alterou o perfil das curvas térmicas, indicando que o processo de formação do óxido correspondente não foi afetado pelo dopante. Entretanto, nota-se que o pico na faixa de 380 a 400 °C se tornou mais intenso nas curvas dos materiais contendo magnésio, o que pode ser atribuído à desidratação do óxido de magnésio que também ocorre nessa faixa de temperatura [7]. Observou-se que a adição de pequenas quantidades de magnésio (La/Mg= 20) causa o deslocamento desse pico para temperaturas mais baixas, indicando que a presença desse dopante facilita os processos de desidratação para formar os óxidos correspondentes. Entretanto, aumentando-se a quantidade desse dopante, não são observados deslocamentos desse pico.



A presença de níquel conduziu a uma diminuição considerável do pico observado a 400°C, nas curvas DTA (Figura 2), indicando a ocorrência de evento exotérmico na mesma faixa de temperatura, provavelmente associado à formação de fase mistas de lantânio e níquel observadas por difração de raios X.

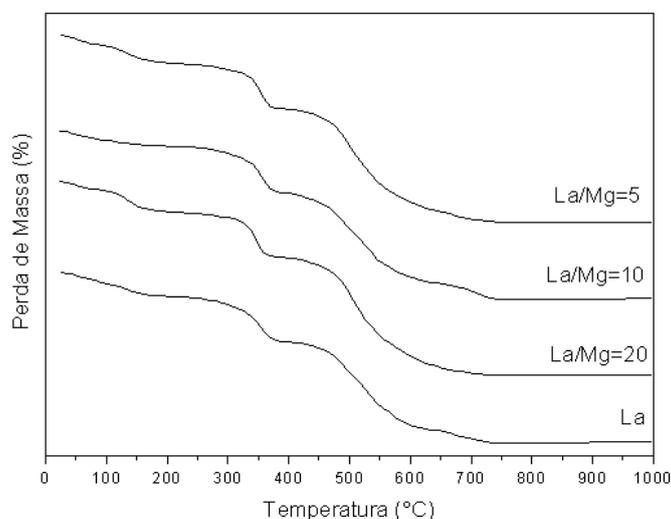


Figura 3: Curvas de análise térmica (TG) dos precursores de óxidos de lantânio ou óxidos de lantânio dopados com magnésio. Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

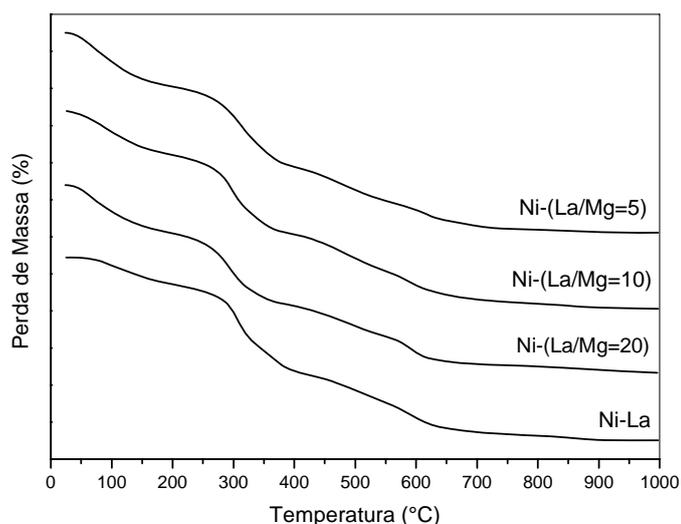


Figura 4: Curvas de análise térmica (TG) dos precursores dos catalisadores à base de níquel (15%) e óxidos de lantânio e óxidos de lantânio dopados com magnésio. Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

3.2 Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X são apresentados nas Figuras 5 e 6 correspondentes aos óxidos de lantânio (puro e dopados com magnésio) e aos óxidos de lantânio dopados com magnésio contendo 15% de níquel, respectivamente.

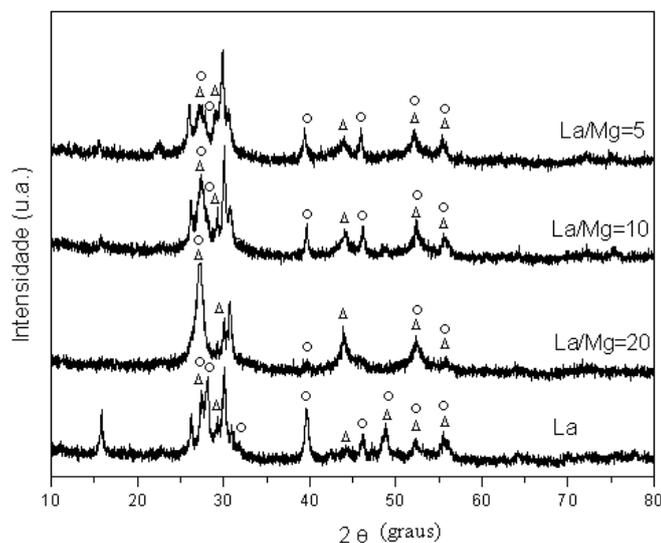


Figura 5: Difratogramas de raios X dos óxidos de lantânio dopados com magnésio.

Δ - Óxido de lantânio – La₂O₃ (JCPDS 83-1355);
 O - hidróxido de lantânio - La(OH)₃ (JCPDS 83-2034).
 Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

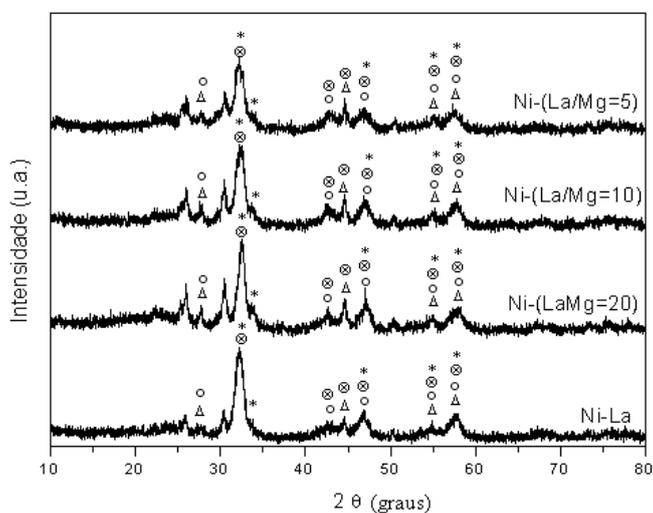
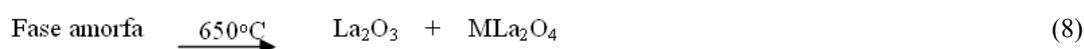


Figura 6: Difratogramas de raios X dos óxidos de lantânio dopados com magnésio e contendo 15% de níquel.

Δ - Óxido de lantânio - La₂O₃ (JCPDS 83-1355);
 O - hidróxido de lantânio - La(OH)₃ (JCPDS 83-2034);
 ⊗ - óxido de níquel e lantânio - La₂NiO₄ (JCPDS 80-2034);
 * - óxido de níquel e lantânio - LaNiO₃ (JCPDS 88-0633).
 Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

O perfil do difratograma de raios X do óxido de lantânio puro é característico do composto La_2O_3 ; observa-se, ainda, uma linha de difração característica do composto $\text{La}(\text{OH})_3$ indicando que a decomposição dessa espécie não foi completa. Os difratograma das amostras dopadas com magnésio apresentaram apenas a fase correspondente ao óxido de lantânio (Figura 5), indicando que a presença de magnésio alterou a cinética de decomposição das espécies $\text{La}(\text{OH})_3$, acelerando este processo, em concordância com os experimentos de análise térmica.

Não foi observada fase característica de óxido de magnésio ou composto misto de lantânio e magnésio em nenhuma amostra. Este resultado está de acordo com vários trabalhos da literatura [9] que indicaram que não se formam compostos binários no sistema $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$. Entretanto, também foi observado [7] que a presença de metais alcalinos terrosos em óxidos de lantânio, em teores na faixa de 5 a 9% (mol.mol^{-1}) pode conduzir a uma mistura de fases, uma delas envolvendo os dois metais, dependendo da temperatura de calcinação [7], como mostram as Equações (7) e (8). Nas condições de calcinação usadas nesse trabalho (550°C , fluxo de ar), é possível que essas fases tenham sido formadas, permanecendo amorfas aos raios X ou como pequenas partículas não detectáveis por essa técnica.



Nos materiais contendo níquel, além da fase característica de óxido de lantânio foi observada a presença do composto La_2NiO_4 (Figura 6). Não foi detectada nenhuma fase característica de óxido de magnésio ou de composto misto de magnésio e lantânio (ou níquel e magnésio) em nenhuma amostra. Não se detectou também a presença de óxido de níquel indicando que o método de preparação utilizado conduziu à formação de um material com o níquel em alta interação com o suporte.

3.3 Área Superficial Específica

Os resultados de área superficial específica são apresentados na Tabela 1. O óxido de lantânio puro apresentou um valor de $20 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, que não foi alterado pela adição de magnésio, na razão $\text{La/Mg} = 5$. Entretanto, a adição de pequenas quantidades de magnésio ($\text{La/Mg} = 20$ e 10) conduziu a uma diminuição nos valores de área superficial específica (8 e $13 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$). Estes resultados diferem daqueles obtidos por Ivanova [7], que observou que a adição de magnésio ao óxido de lantânio causava um aumento da área superficial específica. Este fato pode ser explicado considerando-se que foram empregados, nos dois trabalhos, diferentes materiais de partida e distintos métodos de preparação. Esses parâmetros desempenham um papel relevante em determinar as características estruturais e texturais dos sólidos. É conhecido [13, 14, 7] que essas características dependem da natureza e da concentração das imperfeições da rede, tais como defeitos pontuais, defeitos em linha ou impurezas. Esses defeitos podem ser gerados durante a preparação do sólido, durante as etapas de envelhecimento ou tratamento térmico, que convertem um precipitado amorfo em um sólido cristalino. Na preparação de óxidos metálicos, vários fatores podem afetar o produto final, tais como a concentração do íon metálico, o pH, o tempo de envelhecimento, a natureza dos íons presentes e outras transformações topoquímicas [15].

Tabela 1: Valores de área superficial específica das amostras obtidas. Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

Amostra	Área Superficial Específica (m^2/g^{-1})
La	20
La/Mg= 20	8,0
La/Mg= 10	13
La/Mg= 5	20
Ni-La	20
Ni-(La/Mg=20)	18
Ni- (La/Mg= 10	21
Ni- (La/Mg=5)	28

A diminuição da área superficial específica com a presença de pequenas quantidades de magnésio está de acordo com os resultados de análise térmica diferencial e de difração de raios X, que mostraram que o magnésio acelera a cinética de decomposição do hidróxido de lantânio, para formar o óxido correspondente. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que este processo é acompanhado pela coalescência de

partículas e poros, resultando numa diminuição da área superficial específica, que é acelerado pela presença de magnésio. A amostra com razão molar La/Mg = 5 não sofreu diminuição desse parâmetro, o que pode ser atribuído à maior quantidade de magnésio, que contribui para o valor da área superficial específica. A presença do níquel não alterou a área superficial específica do óxido de lantânio, mas aumentou os valores do sólido contendo magnésio.

Esses resultados mostram que o magnésio provoca uma diminuição da área superficial específica, mas causa um aumento desse parâmetro quando combinado ao níquel, sugerindo uma ação sinérgica entre os metais. Esses efeitos podem ser associados a uma variação do tamanho de partícula dos sólidos. Dessa forma, pode-se sugerir que a presença de magnésio, em pequenas quantidades, conduz a um aumento do tamanho de partícula do óxido de lantânio mas, em presença do níquel, causa uma diminuição desse parâmetro.

3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Os resultados de espectroscopia no infravermelho dos óxidos baseados em níquel, lantânio e magnésio são apresentados na Figura 7. Nota-se uma banda característica do estiramento na ligação La-O, na rede cristalina do óxido de lantânio, em 500 cm^{-1} , e outra em 668 cm^{-1} , que é típica de vibrações da ligação OH no óxido de lantânio. As intensas bandas de absorção em 1384 e 1461 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações γCO_3^{2-} das espécies carbonato monodentados e bidentados (Figura 8), respectivamente, que são tipicamente produzidos a partir de interações de sítios básicos da superfície com o dióxido de carbono da atmosfera [16-18]. A banda em 1085 cm^{-1} é característica de vibrações simétricas das espécies CO_3^{2-} , enquanto aquela mais fraca observada em 1636 cm^{-1} indica a presença de espécies bicarbonato [17].

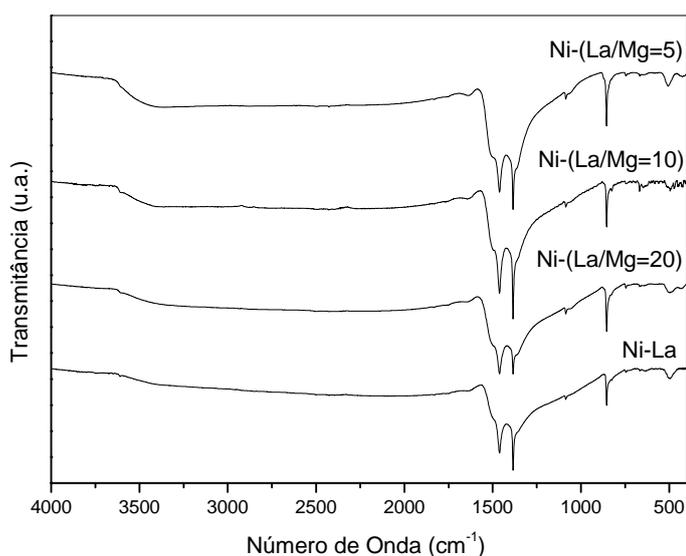


Figura 7: Espectros no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) das amostras obtidas. Os números representam a razão molar La/Mg nas amostras.

As espécies carbonato são formadas a partir da reação do dióxido de carbono com sítios do tipo O^{2-} e OH^- indicando a existência de sítios básicos na superfície. A presença de espécies monodentadas e bidentadas indica diferenças na basicidade [17], sendo os sítios básicos mais fortes aqueles relacionados à formação de carbonatos monodentados. Essas diferenças constituem aspectos importantes nas propriedades catalíticas dos sólidos, tais como atividade e seletividade [17]. Esses aspectos indicam que o sistema obtido é promissor para sua utilização como catalisador na reforma do etanol.

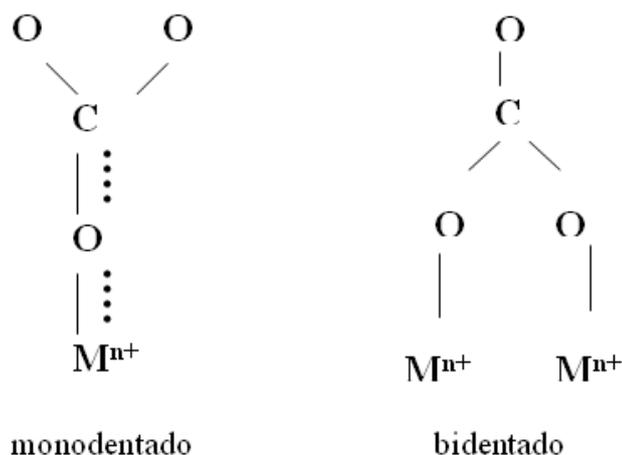


Figura 8: Espécies de carbonatos formadas na superfície a partir da adsorção de CO₂ [17].

4 CONCLUSÃO

A adição de magnésio a sólidos baseados em lantânio produz diferentes efeitos relacionados à razão La/Mg. Na razão La/Mg = 5 esse dopante não altera a área superficial específica, enquanto quantidades mais baixas (La/Mg = 10 e 20) provocam uma diminuição desse parâmetro. Estes efeitos estão associados aos defeitos e imperfeições gerados durante a preparação dos sólidos. Adicionando-se níquel a esses materiais, a área superficial específica não é alterada (óxido de lantânio puro) ou é aumentada (óxido de lantânio contendo magnésio). Dessa forma, o magnésio favorece a formação de grandes partículas mas, quando combinado ao níquel, exerce um efeito inverso. Esses resultados mostram que o método experimental utilizado permite o controle das propriedades texturais do óxido de lantânio, proporcionando o desenvolvimento de materiais com características adequadas a cada aplicação. Todos os sólidos apresentaram espécies carbonato monodentadas e bidentadas, indicando a presença de sítios básicos na superfície. Essas características tornam os materiais obtidos potenciais candidatos a catalisadores na reforma do etanol.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] SUN, J., QIU, X., WU, F., *et al.*, “H₂ From Steam Reforming of Ethanol at Low Temperature Over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃, Ni/Al₂O₃ Catalysts for Fuel-cell Application” *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp 437-455, 2005.
- [2] ATHONASISU, N.F., DIMITRIUS, I.K., XENOPHON, E.V., “Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reformation of Biomass-derived Ethanol”, *Catalysis Today*, v. 75, pp. 145-155, 2002.
- [3] NISHIGUCHI, T., MATSUMOTO, T., KANAI, T., *et al.*, “Catalytic steam reforming ethanol to produce hydrogen and acetone”, *Applied Catalysis A: General*, v. 279, pp. 273-277, 2005.
- [4] GALVITA, V.V., SEMIN, G.L., BELYAEV, V.D., *et al.*, “Syntesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol”, *Applied Catalysis A: General*, v. 220, pp. 123-127, 2001.
- [5] BREEN, J.P., BURCH, R., COLEMAN, H.M., “Metal Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, pp. 65-74, 2002.
- [6] FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., SPADAR, L., *et al.*, “Steam Reforming of Bio-ethanol on Alkali Doped Ni/MgO Catalyst Hydrogen Production for M. C Fuel Cell”, *Applied Catalysis A: General*, v. 270, pp. 1-7, 2004.

- [7] IVANOVA, A.S., “Structure, Texture, and Acid-Base properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Oxides, and Binary Oxides Systems”, *Kinetics and Catalysis*, v. 46, pp. 620-633, 2005.
- [8] VOGEL, A.I., “Química Analítica Cualitativa”, Buenos Aires: Editorial Kapelusz, pp. 288-289, 1953.
- [9] VANDERAH, T.A., MILLER, V.L., LEVIN, I., BELL, S.M., NEGAS, T., “Phase Relations, Crystal Chemistry, and Dielectric Properties in Sections of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-TiO}_2$ System”, v. 177, pp. 2023-2038, 2004.
- [10] WANG, J.A., NOVARO, O., BOKHIMI, X., LÓPEZ, T., GÓMEZ, R., NAVARRETE, L., LÓPEZ – SALINAS, M.E., “Characterizations of the Thermal Decomposition of Brucite Prepared by sol-gel Technique for Synthesis of Nanocrystalline MgO”, *Materials Letters*, v. 35, pp. 317-323, 1998.
- [11] THOMS, H., EPPLE, M., RELLER, A., “The Thermal Decomposition of Magnesium Alcoholates to Magnesia (MgO): Studies by IR and Thermal Analysis”, *Solid State Ionics*, v. 101, pp. 79-84, 1997.
- [12] NEUMANN, W.D. “The Thermal Transformation from Lanthanum Hydroxide to Lanthanum Hydroxide Oxide”, *Thermochimica Acta*, in press.
- [13] ARAMENDÍA, M.A., BOROU, V., JIMENEZ, C., MARINAS, J.M., RUIZ, J.R., URBANO, F.J., “Influence of the Preparation Method on the Structural and Surface Properties of Various Magnesium Oxides and their Catalytic Activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction” *Applied Catalysis A: General*, v. 244, pp. 207-215, 2003.
- [14] HANEY, N.B., “Solid State Chemistry”, Prentice hall, Englewood Cliffs, pp. 100, 1956.
- [15] NATIJEVIC, E., SHEIDER, P., “Ferric Hydrrous Oxide sols: III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate Solutions ” *Journal of Colloid Interface Science*, v.63, pp. 509-524, 1978.
- [16] VAN, L.T., CHE, J.M., TATIBOUET, K.M., “Infrared Study of the Formation and Stability of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ during the oxidative Coupling of Methane on La_2O_3 ”, *Journal of Catalysis*, v. 142, pp. 18-26, 1993.
- [17] DAVIDOV, A.A., SHEPOTICO, M.L., BUDINEVA, A.A., “Basic Sites on the Oxides Surfaces: Their Effect on the Catalytic Methane Coupling” *Catalysis Today*, v. 24, pp. 225-230, 1995.
- [18] IVANOVA, A.S., MOROZ, B.L., MOROZ, E.L. “New Binary Systems Mg-M-O (M=Y, La, Ce); Syntesis and Physical-Chemical Characterization”, *Journal of Solid State Chemist*, v. 107, pp. 3265-3274, 2005.