



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

GUILLERMO JOSÉ PATERNINA BERROCAL

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
DE NÍQUEL SUPORTADO EM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E
ALUMÍNIO**

**Salvador
2005**

GUILLERMO JOSÉ PATERNINA BERROCAL

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
DE NÍQUEL SUPORTADO EM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E
ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador
2005

*A Deus
A minha família*

SE

Se és capaz de manter tua calma, quando,
todo mundo ao redor já a perdeu e te culpa.
De crer em ti quando estão todos duvidando,
e para esses no entanto achar uma desculpa.

Se és capaz de esperar sem te desesperares,
ou, enganado, não mentir ao mentiroso,
Ou, sendo odiado, sempre ao ódio te esquivares,
e não parecer bom demais, nem pretensioso.

Se és capaz de pensar - sem que a isso só te atires,
de sonhar - sem fazer dos sonhos teus senhores.
Se, encontrando a Desgraça e o Triunfo, conseguires,
tratar da mesma forma a esses dois impostores.

Se és capaz de sofrer a dor de ver mudadas,
em armadilhas as verdades que disseste
E as coisas, por que deste a vida estraçalhadas,
e refazê-las com o bem pouco que te reste.

Se és capaz de arriscar numa única parada,
tudo quanto ganhaste em toda a tua vida.
E perder e, ao perder, sem nunca dizer nada,
resignado, tornar ao ponto de partida.

De forçar coração, nervos, músculos, tudo,
a dar seja o que for que neles ainda existe.
E a persistir assim quando, exausto, contudo,
resta a vontade em ti, que ainda te ordena: Persiste!

Se és capaz de, entre a plebe, não te corromperes,
e, entre Reis, não perder a naturalidade.
E de amigos, quer bons, quer maus, te defenderes,
se a todos podes ser de alguma utilidade.

Se és capaz de dar, segundo por segundo,
ao minuto fatal todo valor e brilho.
Tua é a Terra com tudo o que existe no mundo,
e - o que ainda é muito mais - és um Homem, meu filho!

Rudyard Kipling

AGRADECIMENTOS

À professora Doutora Maria do Carmo Rangel por aceitar-me em seu grupo de pesquisa (GECCAT), por sua orientação, ensinamentos e oportunidades de crescimento.

Aos meus colegas e amigos do GECCAT, pelo apoio de forma direta ou indireta na realização deste trabalho. Em especial, a Ana, Genira, Amália, Luciene, Nilo, Edgardo, Mauricio, Antonia, Luis, Renato, Manuela, Dino, Rubens, Márcia, Adriana, Paulo Sergio, Karla, Sergio, Nilson, Robert, Joselito e Itana.

À Doutora Ailda Liliana, sem cuja amizade não seria possível esta oportunidade de estar aqui.

À Alberto Albornoz do IVIC (Instituto venezolano de Investigaciones Cientificas), pelas medidas de XPS.

À Doutora Emilia Celma de Oliveira Lima da Universidade Federal de Goiás pelas medidas de área superficial.

Aos professores do Instituto de Química por compartilhar seus conhecimentos.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia em especial a os funcionários da biblioteca do instituto de química, por sua grande colaboração.

À CAPES pela bolsa concedida para a realização do mestrado.

A Leo Abreu, por sua amizade e pelas segundas feiras.

À minha amada Lau, Ruru, minha mãe, pai e irmãs. Obrigado por estar comigo.

“Até a vitória sempre!”

Che

RESUMO

Níquel suportado em alumina tem sido extensivamente usado para catalisar a reforma a vapor do metano, devido ao seu baixo custo, quando comparado a outros catalisadores, à base de metais nobres. Entretanto, ele não é estável durante a reação principalmente devido à transição de fase e à sinterização do suporte. Isto requer o desenvolvimento de novos catalisadores. Uma opção atrativa seria usar suportes baseados em zircônia, que possui diversas vantagens, tais como estabilidade térmica, dureza e propriedades anfotéricas, mas esse sólido possui baixa área superficial específica, quando comparado a suportes catalíticos convencionais. Uma provável solução para esse problema é combinar as propriedades da alumina e da zircônia. Com este objetivo foi estudada, neste trabalho, a preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em zircônia e alumina.

Os suportes foram preparados por métodos de precipitação à temperatura ambiente, a partir de soluções aquosas de oxiclreto de zircônio e de nitrato de alumínio, seguido de calcinação a 500 °C. Foram obtidos sólidos com razões molares Zr/Al (molar) = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1, além de alumina e zircônia puras. Os catalisadores foram preparados por métodos de impregnação de soluções de nitrato de níquel, seguido de calcinação a 500 °C. As amostras foram caracterizadas por energia dispersiva de raios X, termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia no infravermelho, com transformadas de Fourier, difração de raios X, redução termoprogramada, medidas de área superficial específica e porosidade e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. O efeito da temperatura sobre a cristalização dos suportes foi estudada "in situ" por difração de raios X, usando uma câmara de aquecimento.

Observou-se a presença das fases tetragonal e monoclinica na zircônia pura e γ -Al₂O₃ na alumina pura. A adição de pequenas quantidades de alumínio estabilizou a fase tetragonal da zircônia, enquanto quantidades mais elevadas de alumínio levaram à produção de sólidos mal cristalizados. As amostras ricas em alumínio (Zr/Al= 0,1; 0,2 e 0,5) também produziram γ -Al₂O₃. A altas temperaturas, os sólidos mal cristalizados formaram aluminato de níquel. A área superficial específica aumentou com a adição de alumínio, o que foi atribuído à presença desse metal na superfície do sólido, onde ele atua como espaçador. A amostra pobre em alumínio (Zr/Al= 0,1) mostrou a área superficial específica mais elevada. Entretanto, a área superficial específica decresceu devido à adição de níquel, provavelmente devido ao bloqueio de alguns poros por esse metal. As amostras apresentaram poros com diferentes formas e tamanhos e produziram isotermas dos Tipos II e III com "loops" de histerese, típicas de materiais mesoporosos. A adição de alumínio também afetou a redução de níquel, tornando esse processo mais difícil; este efeito aumentou com a quantidade de níquel nos sólidos. Entre as amostras à base de alumínio e zircônio, o sólido com quantidades iguais desses metais (Zr/Al (molar)= 1) apresentou o teor mais elevado de níquel na superfície. Ele apresenta área superficial específica elevada e pode ser facilmente reduzido, permitindo a formação da fase ativa do catalisador, na reforma a vapor do metano. Portanto, esse sólido é o catalisador mais promissor para essa reação.

Palavra-chave: Óxido de zircônio, Óxido de zircônio e alumínio, Reforma a vapor de metano, Catalisador de níquel.

ABSTRACT

Alumina-supported nickel has been extensively used to catalyze the methane steam reforming because of its low cost, as compared to noble metal-based catalysts. However, it is not stable during the reaction mainly due to phase transition and sinterization. This calls for the development of new catalysts. An attractive option would be the use of zirconia-based supports, which has several advantages such as thermal stability, hardness and amphoteric properties. By the other hand this solid has low specific surface area, when compared to conventional catalytic supports. A probable solution to overcome this problem is to combine the properties of alumina and zirconia. With this goal in mind, the preparation and characterization of zirconium and aluminum-supported nickel catalysts were studied in this work.

The supports were prepared by precipitation methods at room temperature from zirconium oxychloride and aluminum nitrate aqueous solutions, followed by calcination at 500 °C. Solids with Zr/Al (molar) = 10; 5; 2; 1; 0.5; 0.2 and 0.1, besides pure alumina and zirconia were obtained. The catalysts were prepared by impregnating nickel nitrate aqueous solutions on the supports at room temperature, followed by calcination at 500 °C. Samples were characterized by energy dispersive of X-ray, thermogravimetry, differential thermal analysis, Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, specific surface area and porosity measurements and X-ray photoelectron spectroscopy. The effect of the temperature on the crystallization of the supports was studied *in situ* by X-ray diffraction using a heating chamber.

It was found both tetragonal and monoclinic phases in pure zirconia and γ -Al₂O₃ in pure alumina. The addition of small amounts of aluminum stabilized the tetragonal phase of zirconia while higher amounts of this metal led to poorly crystallized solids. The aluminum-rich samples (Zr/Al= 0.1; 0.2 and 0.5) also produced γ -Al₂O₃. At high temperatures, the poorly crystallized solids also formed nickel aluminate. The specific surface area increased with aluminum addition, a fact which was assigned to the presence of this metal on the solid surface, where it acts as a spacer. The aluminum-poor sample (Zr/Al= 0.1) showed the highest specific surface area. However, the specific surface areas decreased due to nickel addition, probably due to the blocking of some pores of the solids. The samples showed pores with different shapes and sizes and produced Type II and III isotherms with hysteresis loops, typical of mesoporous materials. The addition of aluminum also affect the nickel reduction making this process more difficult; this effect increased with amount of nickel in solids. Among the aluminum and zirconium-based samples, the solid with the same amount of these metals (Zr/Al (molar)= 1) showed the highest amount of nickel on the surface. It has high specific surface area and can be easily reduced, allowing the production of active phase of catalyst in the methane steam reforming. Therefore, it is the most promising catalyst to this reaction.

Keywords: Zirconia, System ZrO₂-Al₂O₃, methane Steam reforming, Nickel catalysts.

Lista de Figuras

Figura 1 - Formação de géis (A) e flocos (B).	8
Figura 2 - Geometria de coordenação da fase monoclinica do ZrO_2 .	16
Figura 3 - Método experimental utilizado na preparação dos suportes de óxido de zircônio ou alumínio (a) e dos suportes de zircônio e alumínio (b).	26
Figura 4 - Método experimental utilizado na preparação do óxido de níquel (a) e a impregnação dos suportes com níquel (b).	27
Figura 5 - Espectro de FTIR dos precursores dos suportes.	33
Figura 6 - Espectros de FTIR dos suportes dos catalisadores.	34
Figura 7 - Espectro de FTIR do óxido de níquel (NiO).	35
Figura 8 - Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores.	36
Figura 9 - Espectro de FTIR dos catalisadores.	37
Figura 10 - Curvas de DTA dos precursores dos suportes.	39
Figura 11 - Curvas termogravimétricas (TG) dos precursores dos suportes.	40
Figura 12 - Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos suportes.	41
Figura 13 - Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores.	43
Figura 14 - Curvas termogravimétricas (TG) dos precursores dos catalisadores.	44
Figura 15 - Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos catalisadores.	45
Figura 16 - Difrátogramas de raios X dos suportes.	47
Figura 17 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores.	49
Figura 18 - Difrátograma de raios X do óxido de níquel.	50
Figura 19 - Difrátogramas de raios X da Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio.	53
Figura 20 - Difrátogramas de raios X da Amostra NZA10: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 10$.	54
Figura 21 - Difrátogramas de raios X da Amostra NZA5: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 5$	55
Figura 22 - Difrátogramas de raios X da Amostra NZA2: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 2$.	56

Figura 23 - Difractogramas de raios X da Amostra NZA1: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 1.	57
Figura 24 - Difractogramas de raios X da Amostra NZA05: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,5.	58
Figura 25 - Difractogramas de raios X da Amostra NZA02: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,2.	59
Figura 26 - Difractogramas de raios X da Amostra NZA01: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,1.	60
Figura 27 - Difractogramas de raios X da Amostra NA: níquel impregnado óxido de alumínio.	61
Figura 28 - Curva da área superficial específica dos suportes.	72
Figura 29 - Curva da área superficial específica dos catalisadores.	74
Figura 30 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio.	75
Figura 31 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 10.	75
Figura 32 Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 5.	76
Figura 33 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 2.	76
Figura 34 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 1.	77
Figura 35 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,5.	77
Figura 36 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,2.	78
Figura 37 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,1.	78
Figura 38 - Isoterma de adsorção – desorção da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio.	89
Figura 39 - Curva de diâmetro médio de poro em função do teor de zircônio e alumínio nos sólidos.	80

Figura 40 - Curva de volume médio de poro em função do teor de zircônio e alumínio nos sólidos.	81
Figura 41 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio	82
Figura 42 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=10.	83
Figura 43 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=5.	83
Figura 44 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=2.	84
Figura 45 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=1.	84
Figura 46 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=0,5.	85
Figura 47 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=0,2.	85
Figura 48 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al=0,1.	86
Figura 49 - Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio.	86
Figura 50 - Perfis de TPR dos suportes dos catalisadores.	87
Figura 51 - Perfil de TPR do óxido de níquel, NiO.	88
Figura 52 - Perfis de TPR dos catalisadores.	88
Figura 53 - Espectros de XPS dos suportes.	91
Figura 54 - Espectros de XPS dos catalisadores.	93
Figura 55 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor de óxido de zircônio	108

Figura 56 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 10.	108
Figura 57 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 5.	109
Figura 58: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 2.	109
Figura 59 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 1.	110
Figura 60: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,5.	110
Figura 61 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,2.	111
Figura 62 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,1.	111
Figura 63 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor óxido de alumínio	112
Figura 64 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio	112
Figura 65 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=10.	113
Figura 66 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=5	113
Figura 67 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=2	114
Figura 68 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=1	114
Figura 69: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=0,5.	115
Figura 70: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=0,2.	115

Figura 71: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=0,1.	116
Figura 72: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio.	116
Figura 73: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de zircônio.	117
Figura 74: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 10.	117
Figura 75 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 5.	118
Figura 76 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 2.	118
Figura 77 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 1.	119
Figura 78 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,5.	119
Figura 79 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,2.	120
Figura 80 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,1.	120
Figura 81 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de alumínio.	121
Figura 82 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio.	121
Figura 83 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=10.	122
Figura 84 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=5.	122
Figura 85 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na	

razão molar Zr/Al=2	123
Figura 86 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=1.	123
Figura 87: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=0,5.	124
Figura 88: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=0,2.	124
Figura 89: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/Al=0,1.	125
Figura 90: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio.	125
Figura 91: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio.	126
Figura 92: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=10.	126
Figura 93: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=5.	127
Figura 94: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=2.	127
Figura 95: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=1.	128
Figura 96: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,5.	128
Figura 97: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,2.	129
Figura 98: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,1.	129
Figura 99: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio.	130

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais transformações hidrotérmicas.	9
Tabela 2 - Concentrações das soluções utilizadas e quantidades aproximadas dos reagentes na preparação de 250mL de solução, para a síntese dos óxidos mistos.	25
Tabela 3 - Resultados de análise elementar dos compostos de zircônio e alumínio obtidos.	31
Tabela 4 - Resultados de análise química do óxido de zircônio e alumínio impregnados com níquel.	32
Tabela 5 - Perda de massa (%) e as correspondentes faixas de temperatura dos precursores dos suportes de zircônio e alumínio puros e mistos obtidas pelos termogramas de TG.	42
Tabela 6 - Perda de massa (%) e as correspondentes faixas de temperatura dos precursores dos catalisadores obtidas pelos termogramas de TG.	46
Tabela 7 - Distancias interplanares (d) dos suportes puros.	48
Tabela 8 - Distancias interplanares (d) dos compostos de óxidos de zircônio e de alumínio.	49
Tabela 9 - Distancias interplanares (d) dos catalisadores.	51
Tabela 10 - Distancias interplanares (d) dos catalisadores.	52
Tabela 11 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio.	62
Tabela 12 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NZA10: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 10.	63
Tabela 13 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NZA5: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 5.	64
Tabela 14 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NZA2: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 2.	65
Tabela 15 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NZA1: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 1.	66

Tabela 16 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NZA05: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,5.	67
Tabela 17 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NZA02: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,2.	68
Tabela 18 - Distancias interplanares a diferentes temperaturas da amostra NZA01: níquel impregnado em composto de óxidos de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,1.	69
Tabela 19 - Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio.	70
Tabela 20 - Áreas superficiais específicas dos suportes. Amostra Z: óxido de zircônio.	71
Tabela 21 - Áreas superficiais específicas dos catalisadores.	73
Tabela 22 – porcentagem de perda de área dos catalisadores em relação a os suportes.	73
Tabela 23 - Diâmetro médio de poro e volume médio de poro dos catalisadores.	80
Tabela 24 - Distribuição de volume de poro e diâmetro de poro dos catalisadores.	82
Tabela 25 - Valores de temperatura dos picos de redução dos catalisadores obtidos por TPR.	89
Tabela 26 - Composição superficial dos materiais obtidos.	92
Tabela 27 - Composição superficial dos materiais obtidos.	92
Tabela 28 - Principais características dos catalisadores obtidos.	97

SUMÁRIO

1. Introdução e Objetivos	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Geral	3
1.2.2. Específicos	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Catalisadores Suportados e Mássicos	4
2.1.2. Propriedades e Características dos Suportes Catalíticos	4
2.2. Preparação de Catalisadores	5
2.2.1. Etapa de Precipitação	6
2.2.2. Transformações Hidrotérmicas	9
2.2.3. Etapas de Recuperação da Fase Sólida, Lavagem e Secagem	10
2.2.4. Etapa de Calcinação	11
2.2.5. Etapa de Impregnação das Espécies Ativas	12
2.3. Propriedades e Ocorrências do Alumínio e seus Compostos	12
2.3.1. Química do Íon Al^{+3} em Meio Aquoso	13
2.3.2. Propriedades do Óxido de Alumínio	13
2.4. Propriedades e Ocorrências do Zircônio e seus Compostos	14
2.4.1. Química do Íon Zr^{+4} em Meio Aquoso	15
2.4.2. Propriedades do Óxido de Zircônio	15
2.5. Propriedades e Ocorrência do Níquel e seus Compostos	17
2.5.1. Química do Íon Ni^{+2} em Meio Aquoso	18
2.5.2. Propriedades do Óxido de Níquel	19
2.6. Reforma a Vapor de Metano	19
2.6.1. Atividade Catalítica do Níquel na Reação de Reforma a Vapor	21
3. Parte Experimental	23
3.1. Procedência Dos Materiais Utilizados	23
3.2. Preparação Das Amostras	23
3.2.1. Preparação dos Suportes	23
3.2.1.1. Preparação do Óxido de Zircônio	23
3.2.1.2. Preparação do Óxido de Alumínio	24

3.2.1.3. Preparação dos Óxidos de Zircônio e Alumínio	24
3.2.2. Preparação do Óxido de Níquel	25
3.2.3. Preparação dos Catalisadores	25
3.3. Caracterização das Amostras	27
3.3.1. Análise Elementar	27
3.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
3.3.3. Análise Termogravimétrica (TG e DTA)	28
3.3.4. Difração de Raios X (DRX)	28
3.3.5. Medidas de Área Superficial Específica	29
3.3.6. Medidas de porosidade	29
3.3.7. Redução à Temperatura Programada (TPR)	29
3.3.8. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	30
4. Resultados	31
4.1. Análise Elementar	31
4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
4.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	39
4.4. Difração de Raios X (DRX)	47
4.5. Medida da Área Superficial Específica	72
4.6. Medidas de Porosidade	75
4.7. Redução à Temperatura Programada (TPR)	88
4.8. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	90
5. Discussão de Resultados	95
6. Conclusões	98
7. perspectivas	100
8. Referencias Bibliográficas	101
9. Anexos	108
