

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 *Procedência Dos Materiais Utilizados*

3.2 *Preparação Das Amostras*

Na preparação das amostras utilizou-se o método sol-gel, baseado em precursores inorgânicos. Empregou-se o oxiclreto de zircônio octahidratado e o nitrato de níquel hexahidratado como precursores. Foram preparadas amostras de óxidos de zircônio e alumínio com relações molares zircônio/alumínio: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0. Foram também obtidos óxido de zircônio, óxido de alumínio e óxido de níquel puros, que foram usados como referências.

3.2.1 *Preparação dos Suportes*

3.2.1.1 *Preparação do Óxido de Zircônio*

As amostras de óxido de zircônio foram obtidas por métodos de precipitação, à temperatura ambiente. Preparou-se 250 mL de uma solução 1M em zircônio dissolvendo-se aproximadamente 81,4g oxiclreto de zircônio octahidratado em água. Com a ajuda de uma bomba peristáltica, foram adicionadas simultaneamente a solução de oxiclreto de zircônio e uma solução de hidróxido de amônio 8,2%, a um béquer contendo 50 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação constante e à temperatura ambiente, obtendo-se o valor de pH de 9, ao final do processo. O precipitado obtido foi maturado por 48 h e, depois, centrifugado a 2500 rpm por 5 min. O sobrenadante foi descartado e o gel obtido foi lavado com uma solução de hidróxido de amônio 1% e novamente centrifugado. Este procedimento foi repetido doze vezes visando a uma completa remoção dos íons cloreto. As amostras foram secas na estufa a 120 °C, por 24 h e

calcinaadas a 500 °C, por 3 h, sob fluxo de ar (100 mL/min), aquecendo-se a mufla a uma velocidade de 10 °C/min. Em seguida, o material foi passado em um moinho de rolos e peneirado em 80 mesh. O procedimento empregado está esquematizado na Figura 3a.

3.2.1.2 Preparação do Óxido de Alumínio

As amostras de óxido de alumínio foram obtidas por métodos de precipitação, à temperatura ambiente. Preparou-se 250 mL de uma solução 1M em alumínio dissolvendo-se aproximadamente 95,7g nitrato de alumínio nonahidratado em água. Com a ajuda de uma bomba peristáltica, foram adicionadas simultaneamente a solução de nitrato de alumínio e uma solução de hidróxido de amônio 8,2%, a um béquer contendo 50 mL de água. Em seguida, procedeu-se como descrito anteriormente.

3.2.1.3 Preparação dos Óxidos de Zircônio e Alumínio

As amostras foram preparadas adicionando-se soluções de oxiclreto de zircônio octahidratado, de nitrato de alumínio e de hidróxido de amônio 8,2%, em proporções adequadas (ver Tabela 2), a um béquer contendo 50 mL de água, sob agitação constante e à temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se de acordo com o método descrito para a preparação dos óxidos puros. O fluxograma deste procedimento é mostrado na Figura 3b.

Tabela 2: Concentrações das soluções utilizadas e quantidades aproximadas dos reagentes na preparação de 250mL de solução, para a síntese dos óxidos mistos.

Amostra	Solução de Zr (mol/L)	Solução de Al (mol/L)	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (gr)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (gr)
ZA10	1M	0,1	81,4	9,6
ZA5	1M	0,2	81,4	19,1

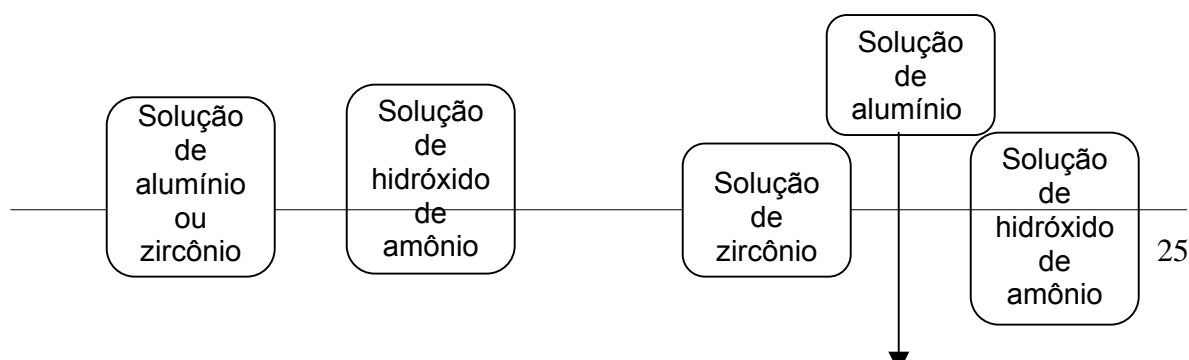
ZA2	1M	0,5	81,4	47,8
ZA1	1M	1M	81,4	97,7
ZA05	0,5	1M	40,7	97,7
ZA02	0,2	1M	16,3	97,7
ZA01	0,1	1M	8,1	97,7

3.2.2 Preparação do Óxido de Níquel

O óxido de níquel foi preparado por adição de uma solução hidróxido de amônio a 250 mL de uma solução 1M nitrato de níquel hexahidratado, até atingir pH de 9, e posterior aquecimento a 90^oC por 2 h neste processo. O hidróxido de níquel obtido foi centrifugado, seco a 120 ^oC, por 24 h e calcinado em ar (100mL.min⁻¹) a 500 ^oC por 2 h em fluxo de 100mL/min. Figura 4a ilustra o procedimento empregado.

3.2.3 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes obtidos com níquel, de modo a se obter uma carga 15% (massa) do metal. Assim, ao suporte por 48h em atmosfera úmida e posteriormente foi agregada uma quantidade apropriada níquel, em forma de solução de nitrato de níquel (empregou-se 1,4mL de água por cada grama de nitrato), que foi colocada sob agitação em rotavapor por 24 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo, seco a 120 ^oC por 24 h e calcinado a 550 ^oC, por 2 h, sob fluxo de ar (100 mL/min) em mufla aquecida a uma velocidade de 10 ^oC/min. Figura 4b ilustra o procedimento empregado.



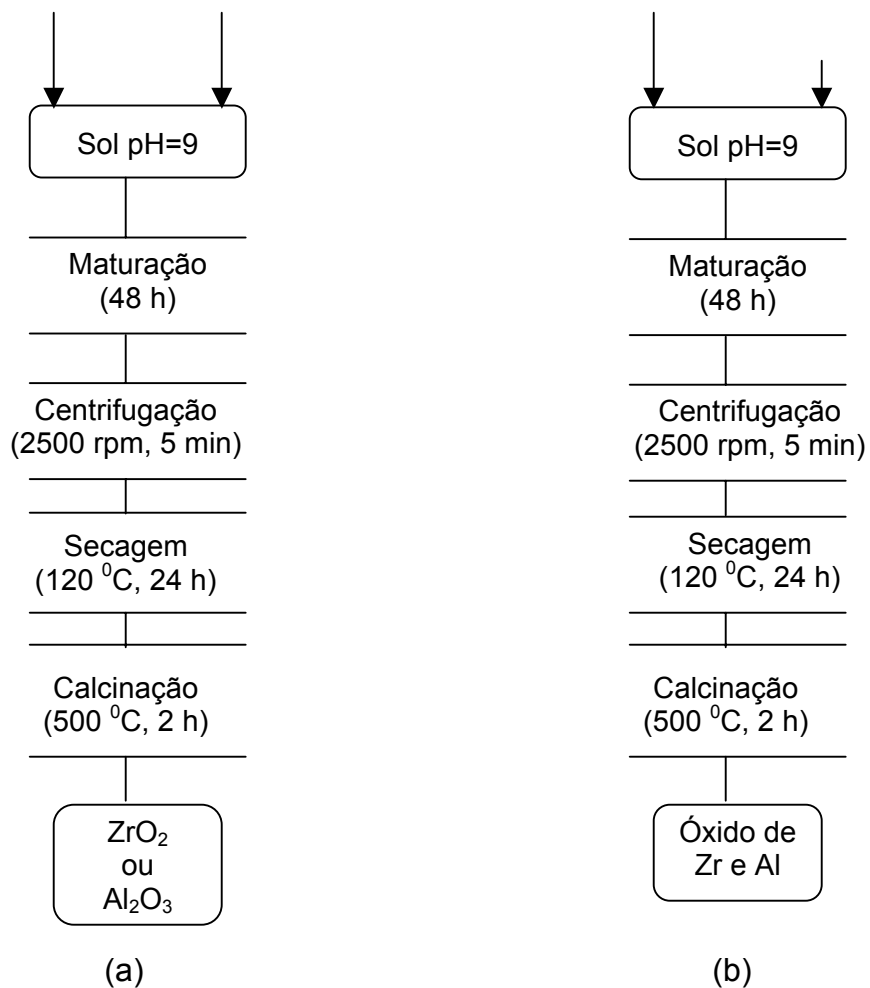
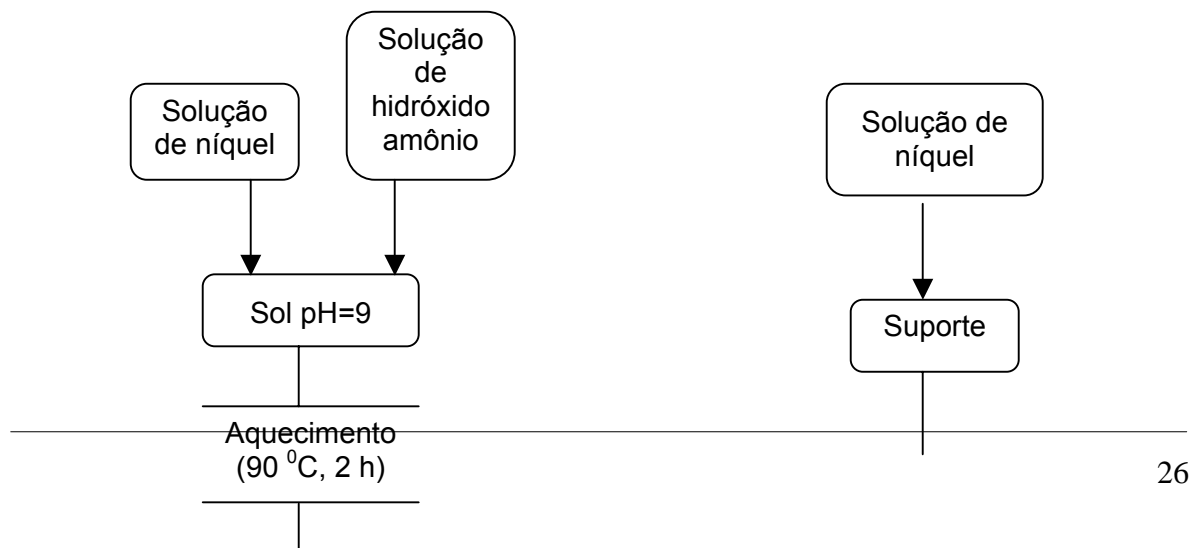


Figura 3 Método experimental utilizado na preparação dos suportes de oxido de zircônio ou alumínio (a) e dos suportes de zircônio e alumínio (b).



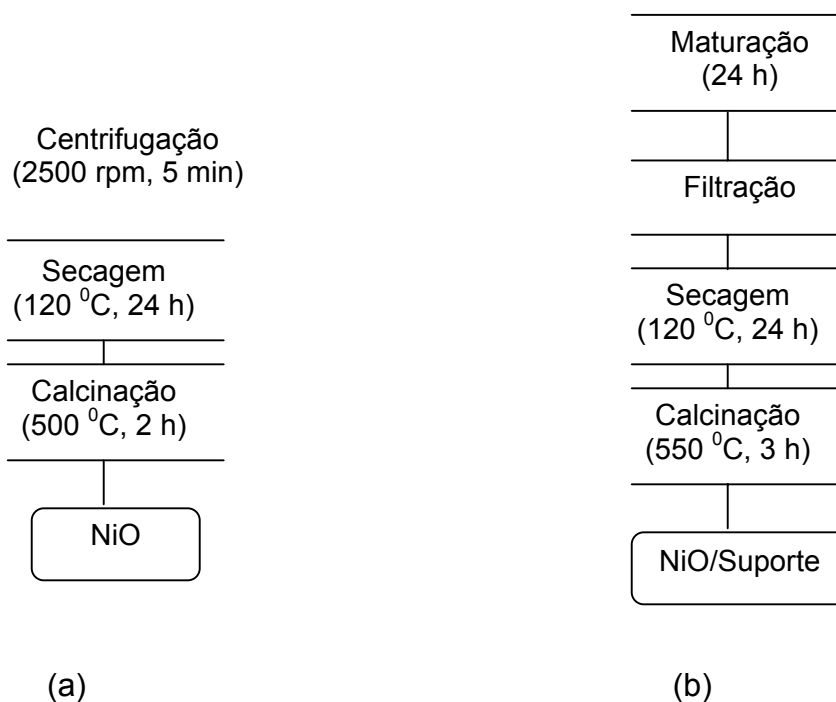


Figura 4 Método experimental utilizado na preparação do oxido de níquel (a) e a impregnação dos suportes com níquel (b).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 *Análise Química*

Na determinação do teor dos metais nos catalisadores, empregou-se a técnica de energia dispersiva de raios X (EDX). As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo EDX-700HS. Uma pequena quantidade da amostra em forma de pó foi colocada no porta-amostra, vez foi colocado na câmara do aparelho, procedendo-se a analisar.

3.3.2 *Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de absorção na região infravermelho foram obtidos com um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One com um detector de iodeto de césio, usando pastilhas das amostras dispersas em brometo de potássio, na faixa de $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TG e DTA)

Os experimentos de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram conduzidos em um aparelho Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Aproximadamente 5 mg de amostra foram utilizados nos experimentos. A amostra foi colocada em um porta-amostra e submetida a um aquecimento controlado ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), desde a temperatura ambiente até 1000°C , sob fluxo de ar ($50\text{mL}/\text{min}$).

3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um aparelho Shimadzu XRD-6000, usando-se um tubo de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$), no intervalo de $2\theta = 10$ a 80 graus e varredura de $2^{\circ}/\text{min}$. A amostra foi colocada em um porta-amostra de alumínio e compactada, tendo o cuidado que a sua superfície se apresentar se uniforme.

Foram também obtidos os difratogramas das amostras em diferentes temperaturas ($650, 750, 850, 950, 1050$ e 1150°C) Utilizando uma câmara de aquecimento. Neste caso, colocou-se o sólido no porta amostra adequado, o qual foi colocado no amostrador na câmara de aquecimento. Fechou-se a câmara e aqueceu-se a amostra a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar ($100 \text{ mL}/\text{min}$) até a temperatura desejada. O aquecimento foi interrompido e registrou-se o difratograma. Este procedimento foi repetido em cada valor de temperatura.

3.3.5 Medidas de Área Superficial Específica

Na determinação da área superficial específica empregou-se o método de B.E.T. do ponto único, usando um aparelho ASAP Micromeritis 2010. Cerca de 0,5g da amostra foi acondicionada em um tubo com saída lateral, que foi aquecida por 2h a 150^oC, para retirar voláteis e umidade. De esta amostra pesou-se de 0,2 a 0,3g no tubo porta-amostra que foi conectado no aparelho para iniciar uma segunda etapa de pré-tratamento. Foi feito um vácuo lento até 250µm de Hg e seguidamente um vácuo rápido até 3µm de Hg, mantendo essa condição por uma hora. Posteriormente injeta-se Helio para igualar a pressão interna da cela com a pressão ambiente. A cela é pesada para obter a massa real e conectada novamente no sistema para dar início ao análise da área através de pulsos de nitrogênio.

3.3.6 Medidas de porosidade

As medidas de porosidade foram realizadas em um aparelho ASAP 2020. Pesou-se aproximadamente 0,3 g de amostra e colocou-se numa cela de vidro que foi evacuada até 10 µmHg inicialmente e depois aquecida até 200 °C, por 30min, com a finalidade de remover compostos voláteis e umidade. Em seguida a amostra foi pesada novamente e submetida a uma segunda etapa de limpeza sob um vácuo de 1µmHg. Posteriormente, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e procedeu-se a o análise.

3.3.7 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os experimentos de redução à temperatura programada foram conduzidos em um aparelho TPD/TPR 2900. Usou-se uma cela de quartzo na qual colocou-se lã de quartzo e 0,3g de amostra. A cela foi acoplada ao aparelho, iniciando-se a etapa de ativação, aquecendo-se o sistema a uma velocidade constante (10^oC/min) até 160 °C e mantendo-o nesta temperatura, por 30 min. Esta etapa

tem como objetivo eliminar a umidade e impurezas que possam estar adsorvidas no material. A amostra foi, então, resfriada e a cela foi imersa em um *trap* externo, contendo uma mistura de acetona e água para reter vapores que são liberados, durante o processo de redução, e que podem danificar o aparelho ou interferir no resultado da análise. Em seguida, procedeu-se a redução aquecendo-se o sistema até 1000 °C, sob fluxo de uma mistura de 5% H₂/N₂, a taxa de aquecimento de 10⁰C/min.

3.3.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram obtidos com um espectrômetro VG Scientific modelo Escalab 220i-XL, equipado com uma fonte de raios X com um anodo de MgK (1253 eV) e um analisador de elétrons hemisférico. As amostras, em forma de pó, foram colocadas e compactadas suavemente em um porta-amostra de alumínio fixo em um suporte de aço, com uma cavidade circular de 10 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade. A amostra, assim preparada, foi colocada inicialmente na pré-câmara do instrumento até ser atingido um vácuo de 10⁻⁷ torr e depois na câmara de análise. Os espectros de XPS foram obtidos com um vácuo de 10⁻¹⁰ torr na câmara de análise. Os experimentos foram conduzidos no Instituto Venezuelano de Investigaciones Cientificas, IVIC (Caracas, Venezuela)

4. RESULTADOS

4.1 Análise Elementar

Nas Tabelas 3 e 4 são mostrados os resultados de análise elementar dos sólidos sintetizados. Nota-se que nos suportes (Tabela 3), a razão molar Zr/Al foi superior à esperada na maioria dos casos com exceção daquelas com razões molares 1 e 0,5 (Amostras ZA1 e ZA05), que apresentaram valores próximos aos de partida. Isto pode ser devido a diferença nas constantes de hidrólise (K_1) destes elementos, na qual o Al^{+3} apresenta um valor de $K_1 = 1 \times 10^{-5}$, menor que o de Zr^{+4} , $K_1 = 5,01 - 0,63$ (Burgess, 1978) que favorece a precipitação dos compostos de zircônio em relação aos de alumínio.

Tabela 3: Resultados de análise elementar dos compostos de zircônio e alumínio obtidos. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: contendo Zr/Al nas razões molares 0,1; 0,2, 0,5; 1; 5 e 10, respectivamente.

Amostras	Razão Molar Zr/Al (Nominal)	Razão Molar Zr/Al ($\pm 0,02$) (obtido)
ZA10	10,00	13,72
ZA5	5,00	7,43
ZA2	2,00	2,98
ZA1	1,00	0,82
ZA05	0,50	0,49
ZA02	0,20	0,30
ZA01	0,10	0,16

Nos materiais impregnados com níquel nota-se, em todos os casos, que a quantidade impregnada do metal nos suportes é marcadamente inferior àquela do valor nominal (Tabela 4). Isto indica que as condições de impregnação não foram favoráveis à deposição de todo o metal no suporte e uma parte dele permanece em solução. Como era de se esperar observa-se que a razão molar Ni/Zr aumenta com

a diminuição de zircônio e a razão molar Ni/Al diminui com o aumento de alumínio, com exceção da amostra NA, que apresenta um valor igual ao da amostra NZA02 como consequência da sua maior porcentagem de níquel na Amostra NA.

Tabela 4: Resultados de análise química do óxido de zircônio e alumínio impregnados com níquel. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al= 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5 e 10 respectivamente.

Amostras	%P/P de Ni (±0,07) (obtido)	Razão molar Ni/(Al+Zr) (nominal)	Razão Molar Ni/Zr (± 0,01) (obtido)	Razão Molar Ni/Al (± 0,01) (obtido)	Razão molar Ni/(Al+Zr) (obtido)
NZ	6,04	0,31	0,14	-	0,14
NZA10	5,82	0,28	0,14	2,01	0,13
NZA5	6,34	0,26	0,16	1,03	0,14
NZA2	6,38	0,22	0,17	0,48	0,13
NZA1	6,73	0,19	0,22	0,22	0,11
NZA05	8,05	0,17	0,28	0,26	0,14
NZA02	6,08	0,15	0,33	0,09	0,07
NZA01	5,59	0,14	0,45	0,07	0,06
NA	9,72	0,13	-	0,09	0,09

4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no FTIR dos precursores dos suportes são apresentados nas Figuras 5 e os espectros dos suportes nas Figuras 6. Nota-se, em todos os casos, uma banda larga na região de 3100 a 3400 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila e da água residual presente nos sólidos, assim como uma banda de absorção fraca a 1640 cm^{-1} devida à deformação das moléculas de água (Durand-Keklikian, 1994; Pejova, 2000; Patil, 2002).

Observa-se, nos espectros dos precursores dos suportes com alto conteúdo de alumínio (Amostras ZA05, ZA01 e A) bandas na região de 500 a 750 cm^{-1} , correspondentes as vibrações de estiramento da ligação Al-O, dos átomos de oxigênio coordenados octaedricamente ao alumínio, assim como uma banda na

região de 1060 cm^{-1} devido às vibrações de deformação das moléculas de água, características da boemita (Mishra, 2000; Hubert, 1997).

No caso dos precursores dos suportes (Figura 5) observa-se também uma banda na região de 1380 cm^{-1} , característica da espécie nitrato (Skoog, 1998; Nyquist 1971), indicando que a lavagem do precipitado foi insuficiente para remover estes grupos. Esta banda aparece mais intensa no espectro do composto de alumínio puro e no espectro do composto de alumínio dopado com zircônio (Amostra ZA01). No espectro do material calcinado (Figura 6) esta banda aparece pouco intensa indicando que, no processo de calcinação, quase todas as espécies nitrato foram removidas do material. Em todos os casos, notou-se uma banda abaixo dos 1000 cm^{-1} característica da vibração metal-oxigênio (Bueno, 1990; Bentley, 1968) que pode ser observada nos espectros dos precursores e dos catalisadores. Esta banda foi se alargando à medida que se aumentou o teor de alumínio nos sólidos. Comparando os espectros dos precursores com aqueles dos suportes, nota-se que o aquecimento não causou um estreitamento dessa banda, indicando que não houve aumento do ordenamento a curtas distancias.

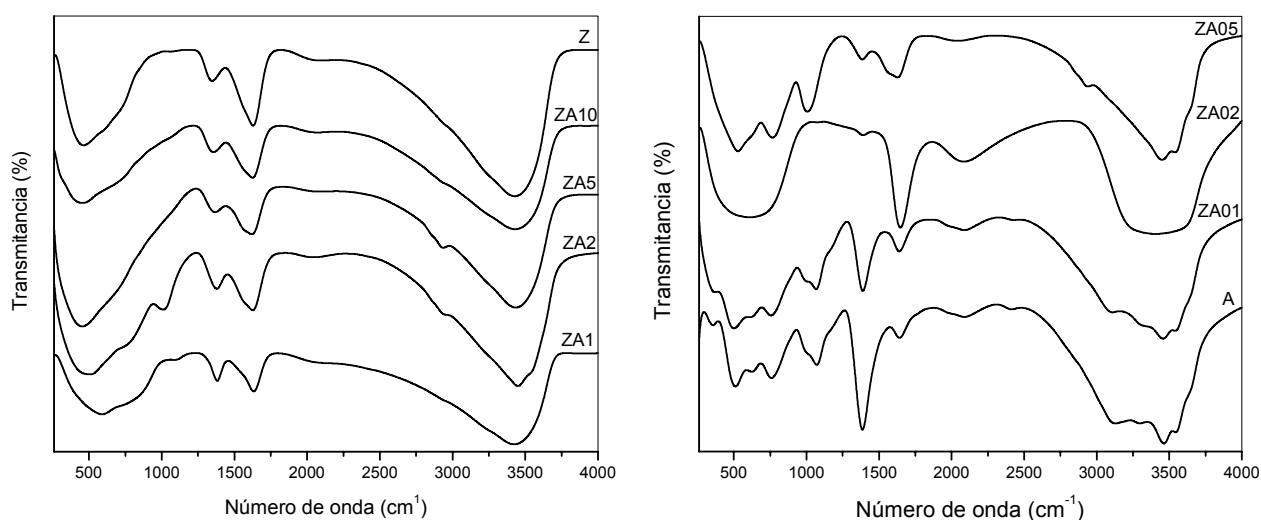


Figura 5: Espectro de FTIR dos precursores dos suportes. Amostra Z: composto de zircônio. Amostra A: composto de alumínio. Amostras ZA10, ZA5, ZA2, ZA1, ZA05, ZA02, ZA01: compostos de zircônio e alumínio com razões molares $\text{Zr/Al} = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2$ e $0,1$ respectivamente.

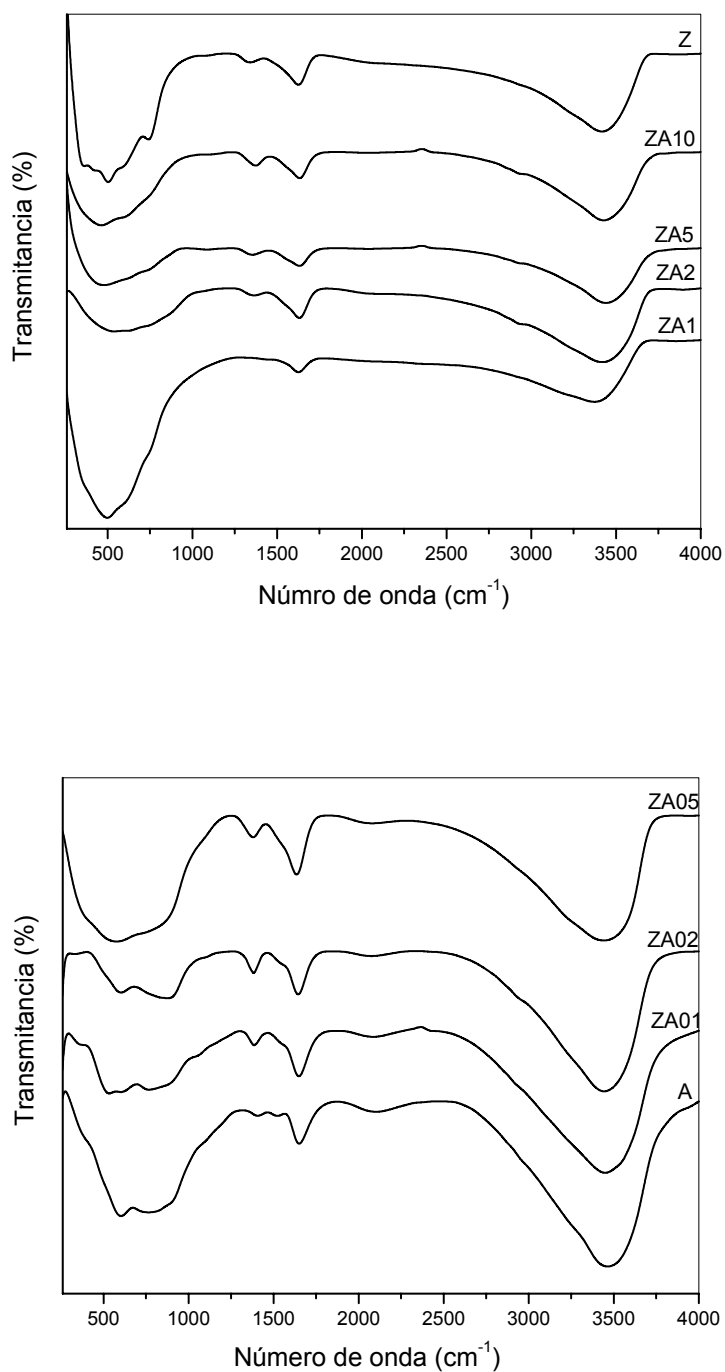


Figura 6: Espectros de FTIR dos suportes dos catalisadores. Amostra Z: composto de zircônio. Amostra A: composto de alumínio. Amostras ZA10, ZA5, ZA2, ZA1, ZA05, ZA02 e ZA01: compostos de zircônio e alumínio com razões molares Zr/Al= 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1 respectivamente.

Para efeito de comparação, o espectro no FTIR óxido de níquel é mostrado na Figura 7. Nota-se a presença de uma banda intensa a 430 cm^{-1} referente à vibração da ligação Ni-O (Patil, 2002; Halawy, 2000; Pejova, 2000), assim como bandas correspondentes às vibrações de estiramento e de deformação dos grupos O-H, a 3400 e 1630 cm^{-1} , respectivamente.

As Figuras 8 e 9 mostram os espectros dos precursores e dos catalisadores respectivamente. Observam-se, também, as absorções na região de 3440 e 1640 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento e deformação das moléculas de água (Durand-Keklikian, 1994; Pejova, 2000; Patil, 2002). Nos espectros dos precursores aparece a banda da espécie nitrato (1380 cm^{-1}) que, após da calcinação, aparece como uma banda fraca indicando que uma pequena quantidade da espécie nitrato permanece no material. Também, nessas amostras, não se observa um aumento do ordenamento a curtas distancias, que causaria um estreitamento da banda a 740 cm^{-1} .

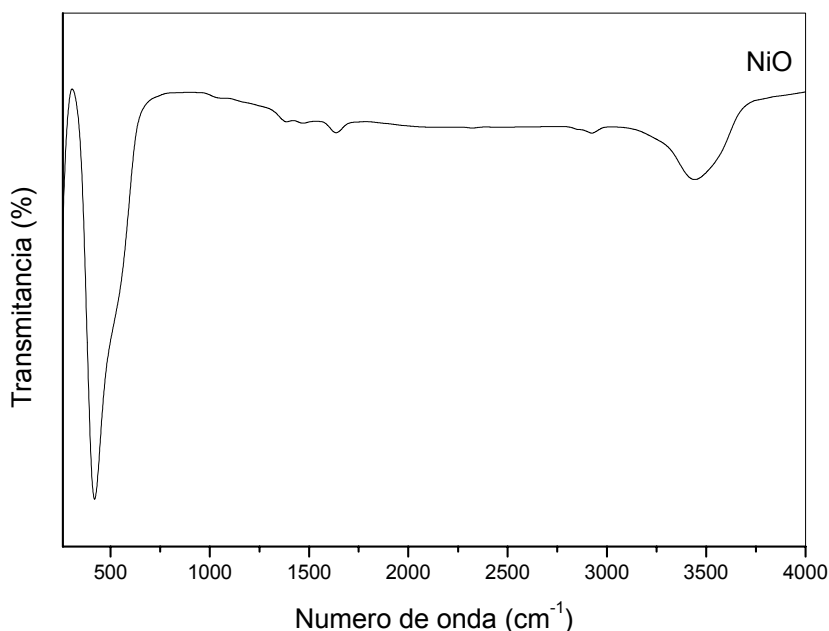


Figura 7: Espectro de FTIR do óxido de níquel (NiO).

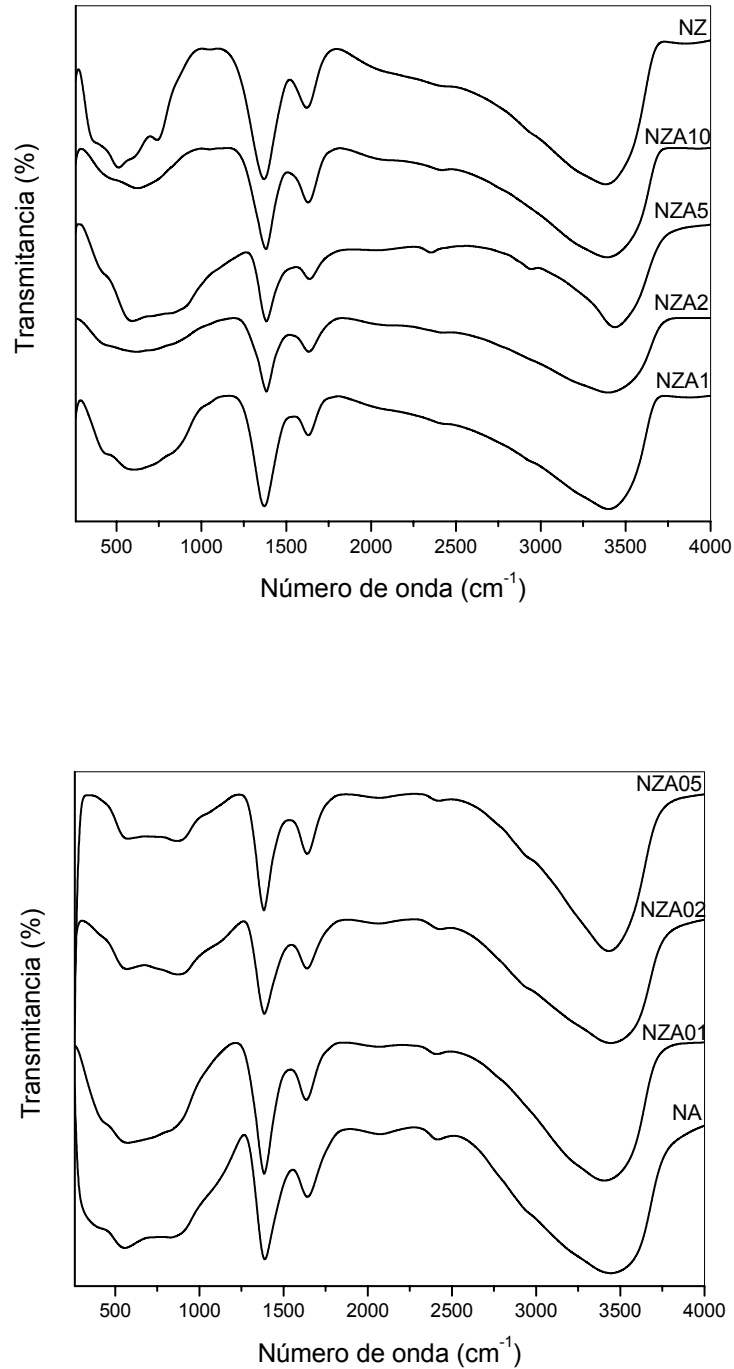


Figura 8: Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores. Amostra NZ e NA: níquel impregnado em óxido de zircônio e em óxido de alumínio respectivamente. Amostras NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02 e NZA01: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Zr/Al= 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1 respectivamente.

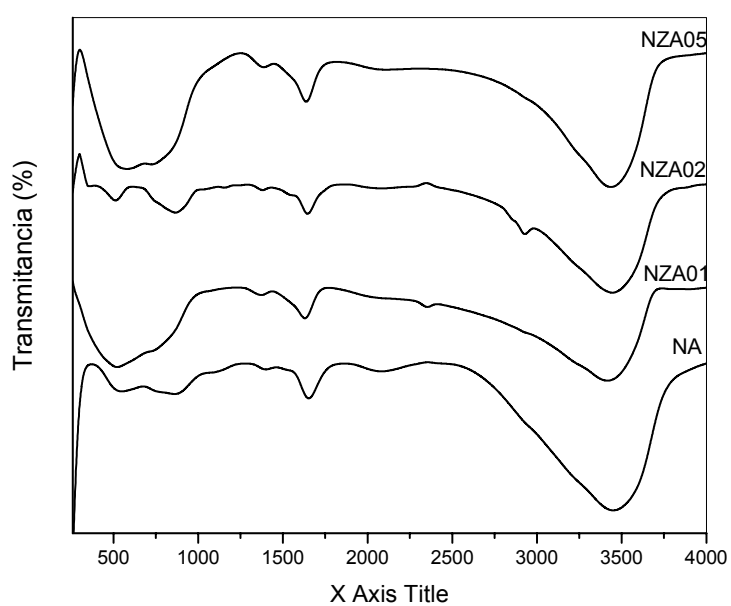
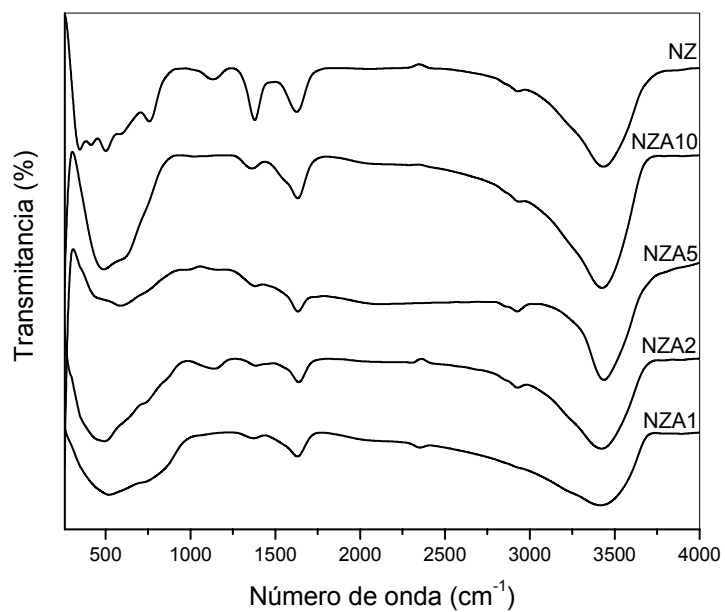


Figura 9: Espectro de FTIR dos catalisadores. Amostra NZ e NA: níquel impregnado em óxido de zircônio e em óxido de alumínio respectivamente. Amostras NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02 e NZA01: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Zr/Al= 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1 respectivamente.

4.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Na Figura 10 são mostrados os termogramas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos suportes. Em todas as curvas, observa-se um pico endotérmico centrado em 75 °C, correspondente a processos físicos como perda de água e outros materiais voláteis (Bernal, 2002). Os precursores dos suportes do composto de alumínio puro ou com alta quantidade de alumínio (Amostras A, ZA01, ZA02, ZA05, ZA1 e ZA2) apresentaram um pico endotérmico centrado a 280 °C, atribuído à desidroxilação do hidróxido de alumínio com formação da boemita (Mehta, 1992). Nota-se que este pico diminui à medida que o teor de zircônio aumenta, a partir da razão $Zr/Al = 2$, indicando que a presença de elevadas quantidades de zircônio inibem a formação da boemita. A amostra contendo apenas alumínio apresenta outro pico endotérmico a 585 °C, relacionado com a formação do óxido de alumínio (Marturano, 1999; Perego, 1994). Os termogramas de DTA dos precursores dos suportes com maior quantidade de zircônio (Amostras Z, ZA10 e ZA5), apresentaram um único pico centrado em 75 °C, atribuído à saída de voláteis (Wang, 2001).

Os termogramas de TG obtidos com os precursores dos suportes puros e mistos de zircônio e alumínio são apresentado na Figura 11. Na Figura 12 são mostrados os termogramas de DTG destes materiais. As perdas de massa correspondentes são apresentadas na Tabela 5. Nota-se, que após tratamento térmico até 1000°C, as amostras dos precursores dos suportes apresentaram uma perda de massa total de 22-47%. A amostra contendo somente alumínio (Amostra A) foi a que apresentou a maior perda de massa (47%) ocorrendo em três etapas, como mostrado no gráfico de DTG. A primeira ocorre na faixa de 25-144°C com uma porcentagem de perda de 5,3%, associada com a saída da amônia e água adsorvida. O segundo estágio, na faixa de 144-326°C, apresentou uma maior porcentagem de perda de massa, 29,5%, associada com a desidroxilação do material e a conseqüente formação de água. A terceira etapa, na faixa de 326-762°C e centrada aproximadamente em 410°C, está associada com a formação do óxido de alumínio (Mehta, 1992; Marturano, 1999; Perego, 1994). As amostras com relação molar $Zr/Al=0,1$ até 0,5 apresentaram curvas com perfis similares, ao

composto de alumínio, como se observa nos gráficos de DTG, embora a perda de massa em altas temperaturas tenha diminuído bastante (2,8%) indicando que a formação da boemita foi dificultada em concordância com os resultados de DTA. Observa-se, na Tabela 5, que com o aumento da quantidade de alumínio nos precursores dos suportes a perda total de massa aumentou, devido ao fato do o hidróxido de alumínio apresentar maior desidroxilação, portanto maior perda de água que o hidróxido de zircônio.

Os diagramas de DTG dos precursores dos suportes mostram que, ao aumentar a quantidade de zircônio nos materiais mistos, o primeiro pico aumenta e segundo e o terceiro pico diminuem progressivamente até apresentar dois picos na Amostra Z e na Amostra ZA10. Neste caso, as curvas apresentam uma primeira perda de massa na faixa de 25 até 173^oC na Amostra Z e de 25 até 163^oC na Amostra ZA10, que indica a perda de água e de materiais voláteis, enquanto que a segunda perda de massa está relacionada com a formação do óxido de zircônio (Wang, 2001). Esses resultados são mostrados na Tabela 5.

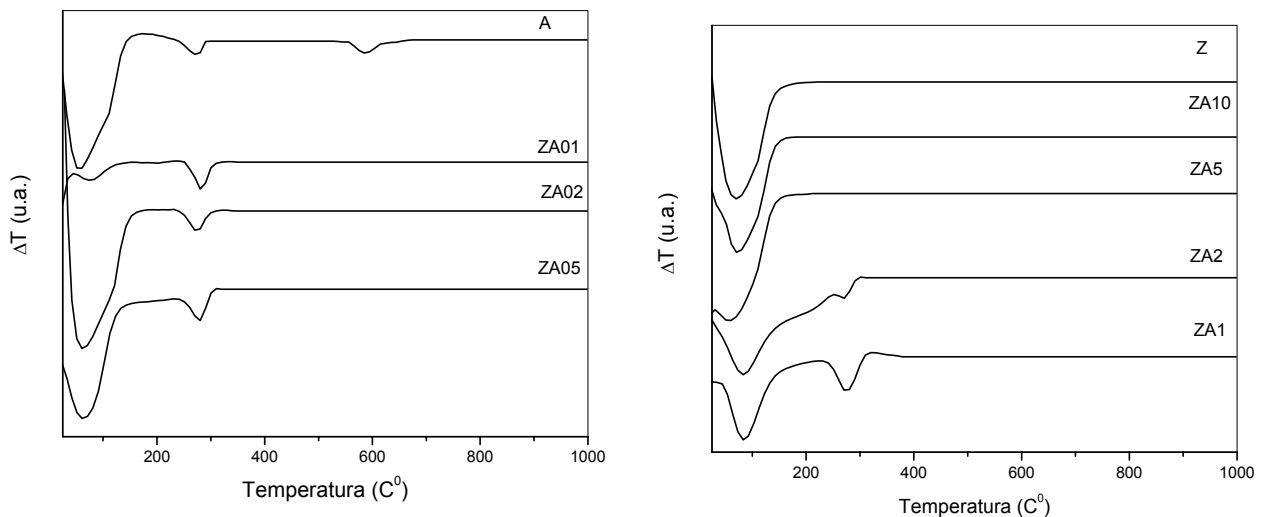


Figura 10: Curvas de DTA dos precursores dos suportes. Amostra Z: composto de zircônio, Amostra A: composto de alumínio. Amostras ZA10, ZA5, ZA2, ZA1, ZA05, ZA02 e ZA01: compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1 respectivamente.

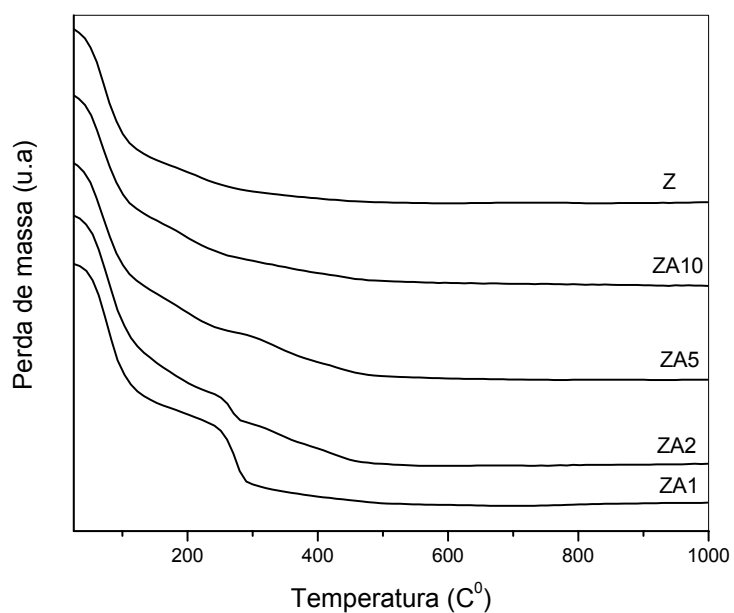
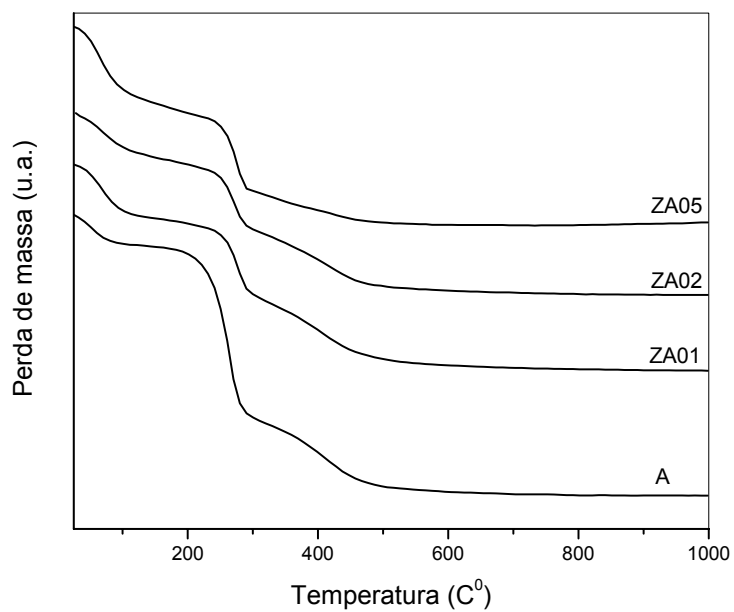


Figura 11: Curvas termogravimétricas (TG) dos precursores dos suportes. Amostra Z: precursor do óxido de zircônio. Amostra A: precursor do óxido de alumínio. Amostras ZA10; ZA5; ZA2; ZA1; ZA05; ZA02; ZA01: compostos de zircônio e alumínio com razões molares $Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2$ e $0,1$ respectivamente.

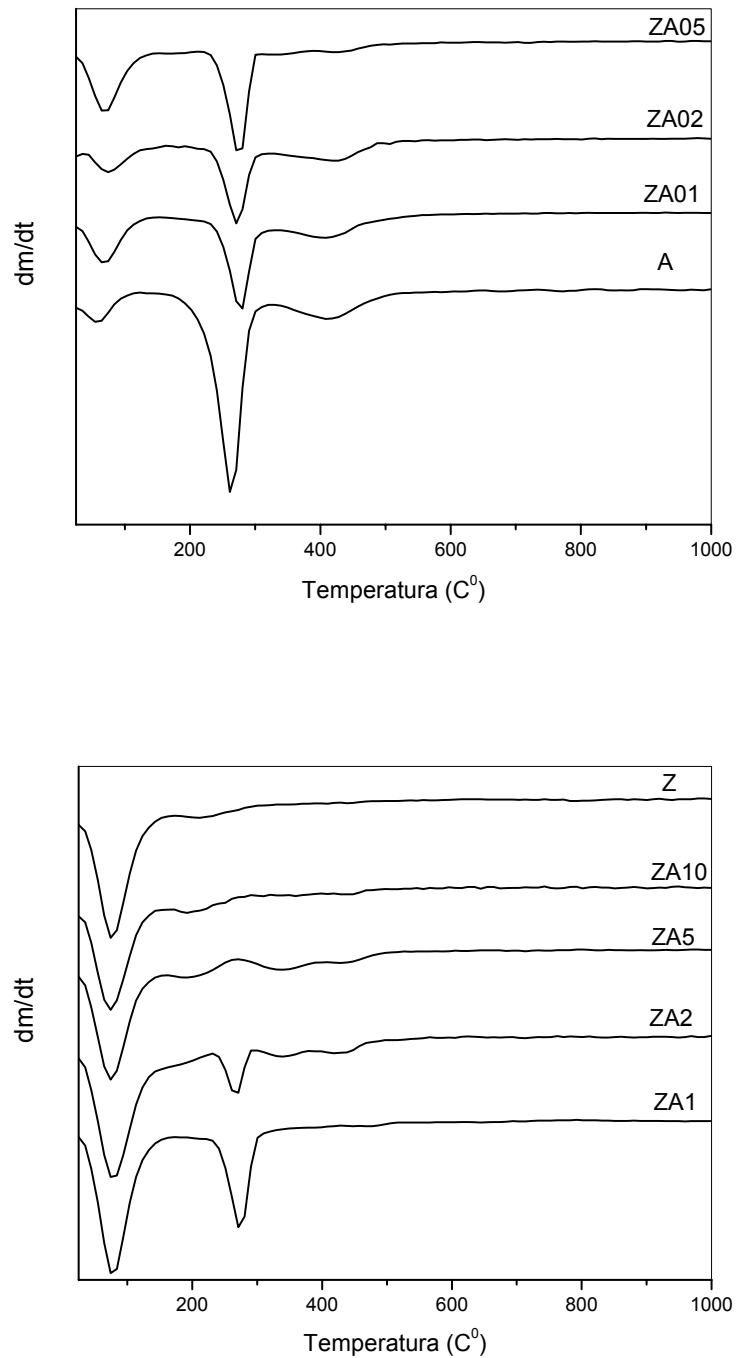


Figura 12: Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos suportes. Amostra Z: precursor do composto de zircônio. Amostra A: precursor do composto de alumínio. Amostras ZA10, ZA5, ZA2, ZA1, ZA05, ZA02, ZA01: compostos de zircônio e alumínio nas razões molares $Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2$ e $0,1$ respectivamente.

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. Amostra Z: composto de zircônio. Amostra A: composto de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5 e 10 respectivamente.

Amostra	Primeiro Estágio		Segundo Estágio		Terceiro Estágio		Perda Total(%)
	Perda (%)	ΔT (C ⁰)	Perda (%)	ΔT (C ⁰)	Perda (%)	ΔT (C ⁰)	
Z	17,2	25-173	4,2	172-550	-	-	22,0
ZA10	16,5	25-163	7,5	163-814	-	-	24,0
ZA5	17,0	25-160	4,2	160-266	6,2	266-648	27,4
ZA2	22,3	25-231	3,9	231-295	5,3	295-510	31,5
ZA1	18,7	25-180	10,3	180-358	1,3	358-615	30,3
ZA05	11,5	25-215	18,5	215-388	2,8	388-580	32,8
ZA02	7,7	25-163	12,8	163-322	9,5	322-900	30,0
ZA01	9,0	25-153	14,0	153-334	11,0	334-949	34,0
A	5,3	25-144	29,5	144-326	11,4	326-762	46,2

Nas Figuras 13, a 15 são mostrados os termogramas de análise térmica diferencial (DTA), de termogravimetria (TG) e as curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos catalisadores, respectivamente. Nos termogramas de DTA, observa-se um pico endotérmico centrado aproximadamente em 80 °C indicando perda de água e de outros materiais voláteis. Nas curvas de TG e DTG nota-se uma perda de massa que ocorre em dois estágios, sendo a perda de massa total menor que aquela obtida com os precursores dos suportes (entre 15 e 27%). A primeira perda mais intensa ocorre na faixa de 25-170°C com máximo em 75 °C, correspondendo à saída de água adsorvida no material. O segundo estágio corresponde à transição do nitrato de níquel para formar o óxido de níquel, em concordância com resultados da literatura (Estellé, 2003). Esses resultados são mostrados na Tabela 6.

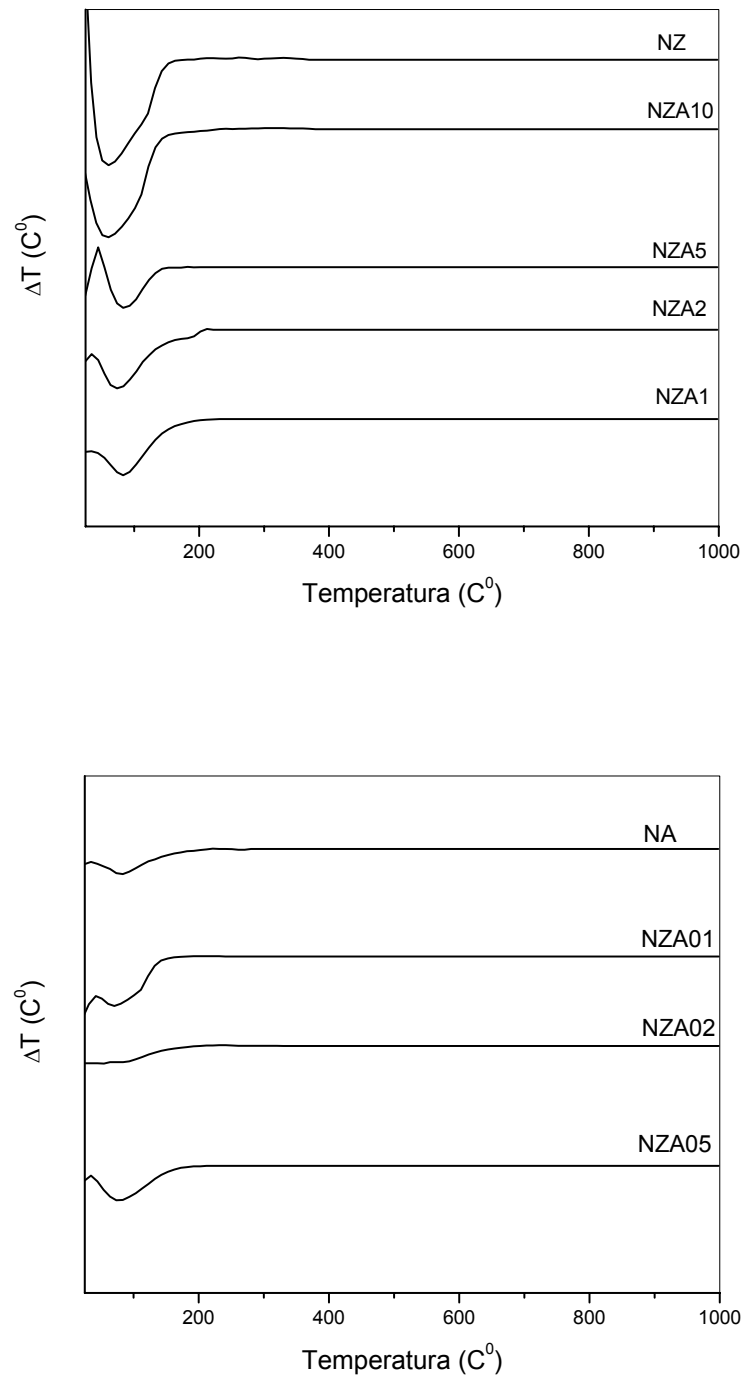


Figura 13: Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares $\text{Zr/Al} = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5$ e 10 , respectivamente.

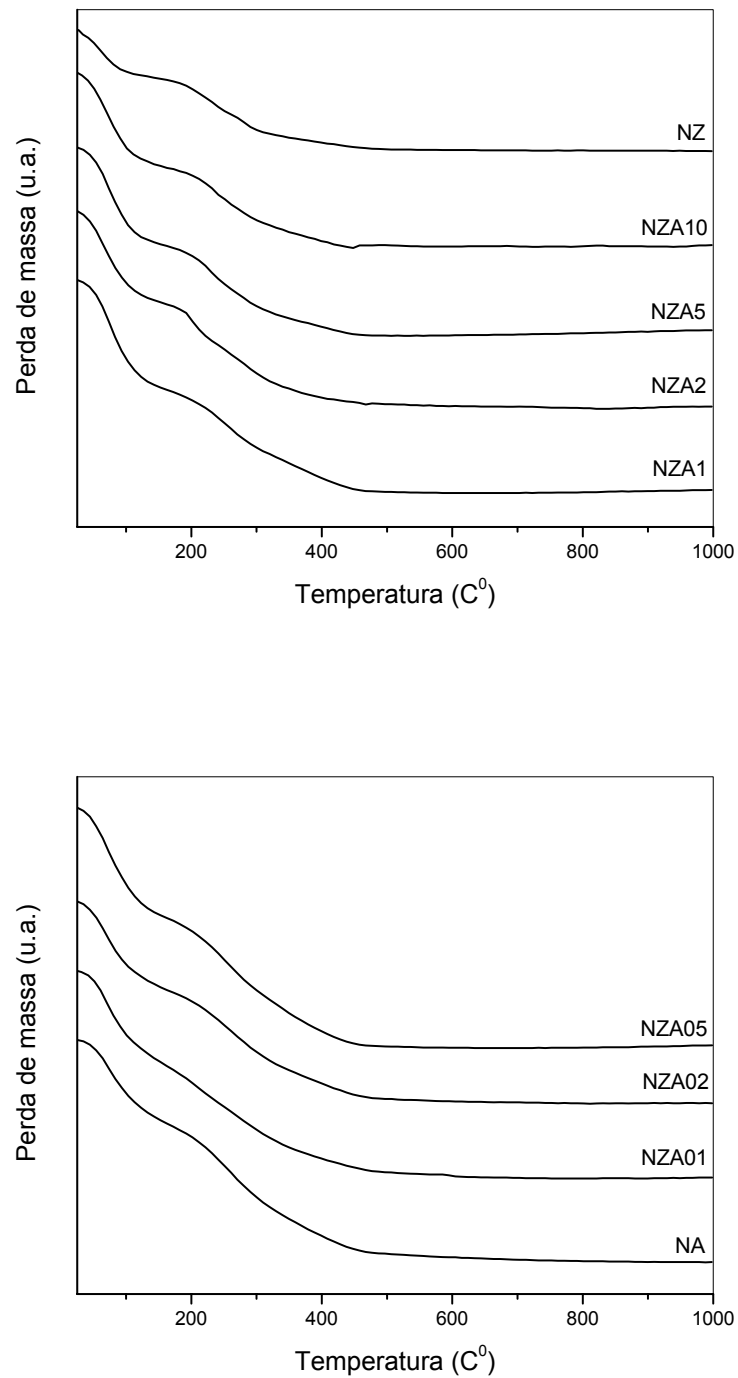


Figura 14: Curvas termogravimétricas (TG) dos precursores dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em compostos zircônio e alumínio nas razões molares $Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5$ e 10 , respectivamente.

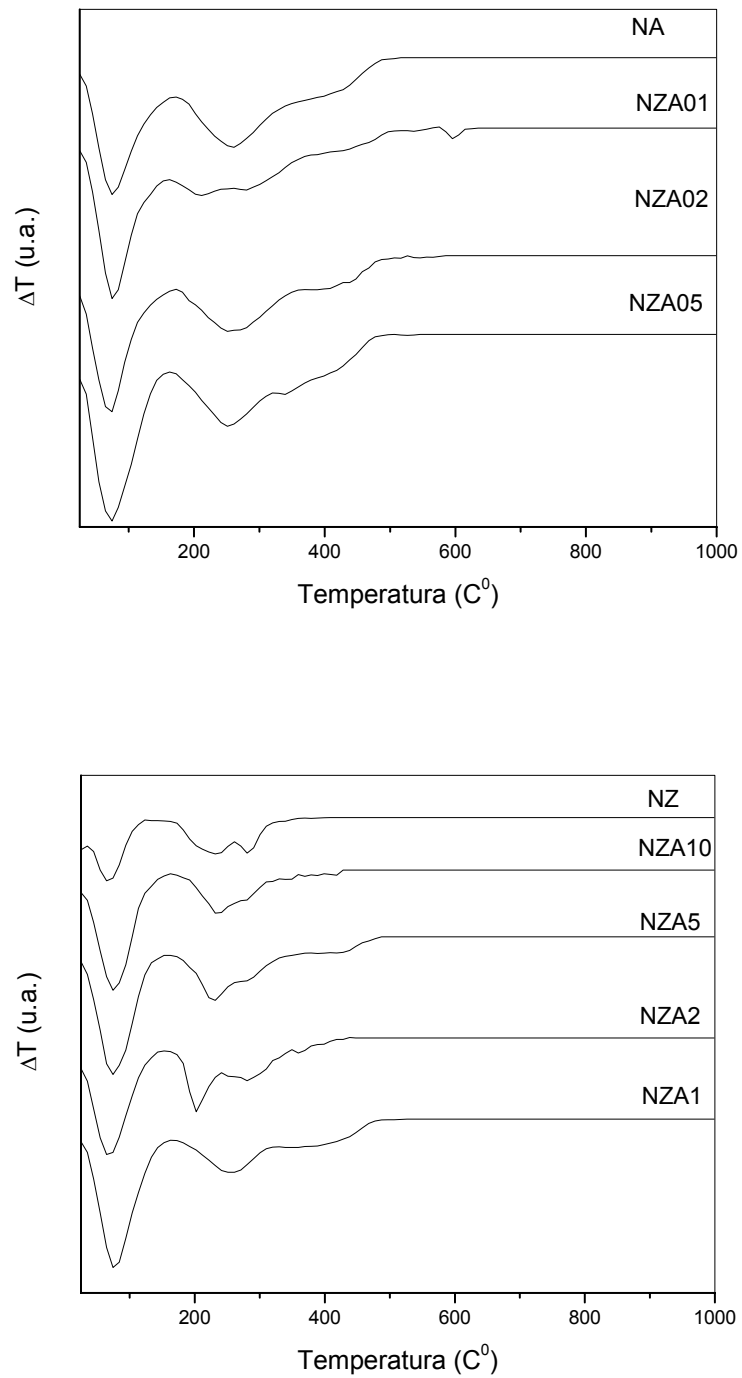


Figura 15: Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em óxidos mistos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al igual a 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5 e 10 respectivamente.

Tabela 6: Perda de massa (%) e as correspondentes faixas de temperatura dos precursores dos catalisadores obtidas pelos termogramas de TG. Amostra Z: composto de zircônio. Amostra A: composto de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5 e 10 respectivamente. A letra N representa a presença de níquel nas amostras.

Amostra	Primeiro Estágio		Segundo Estágio		Perda Total(%)
	Perda (%)	ΔT (C ⁰)	Perda (%)	ΔT (C ⁰)	
NZ	6,0	25-128	9,7	128-583	15,7
NZA10	12,6	25-163	10,1	160-561	22,7
NZA5	13,0	25-160	11,6	160-470	24,6
NZA2	12,0	25-155	14,0	155-581	26,0
NZA1	14,5	25-166	13,5	166-515	28,0
NZA05	13,4	25-163	16,5	163-588	29,9
NZA02	11,2	25-171	13,1	171-628	24,3
NZA01	11,4	25-161	13,7	161-704	25,1
NA	10,4	25-168	16,4	168-847	26,8

4.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos suportes dos catalisadores são apresentados na Figura 16 (pag 47). Nas Tabelas 7 e 8 são mostradas as distancias interplanares dos suportes, calculadas a partir dos difratogramas, assim como os valores das distancias interplanares das Fichas JCPDS N^o 17-0923 (fase tetragonal do óxido de zircônio), JCPDS N^o 37-1484 (fase monoclinica do óxido de zircônio) e JCPDS N^o 48-0367 (γ -alumina).

Observa-se que o difratograma de raios X do óxido de zircônio puro (Amostra Z) apresenta picos correspondentes às fases tetragonal e monoclinica, em concordância com outros trabalhos (Virgens, 1998; Duchet, 1991; Costa, 2004) enquanto o difratograma da alumina obtida apresenta picos correspondentes à γ -alumina (Tabela 7).

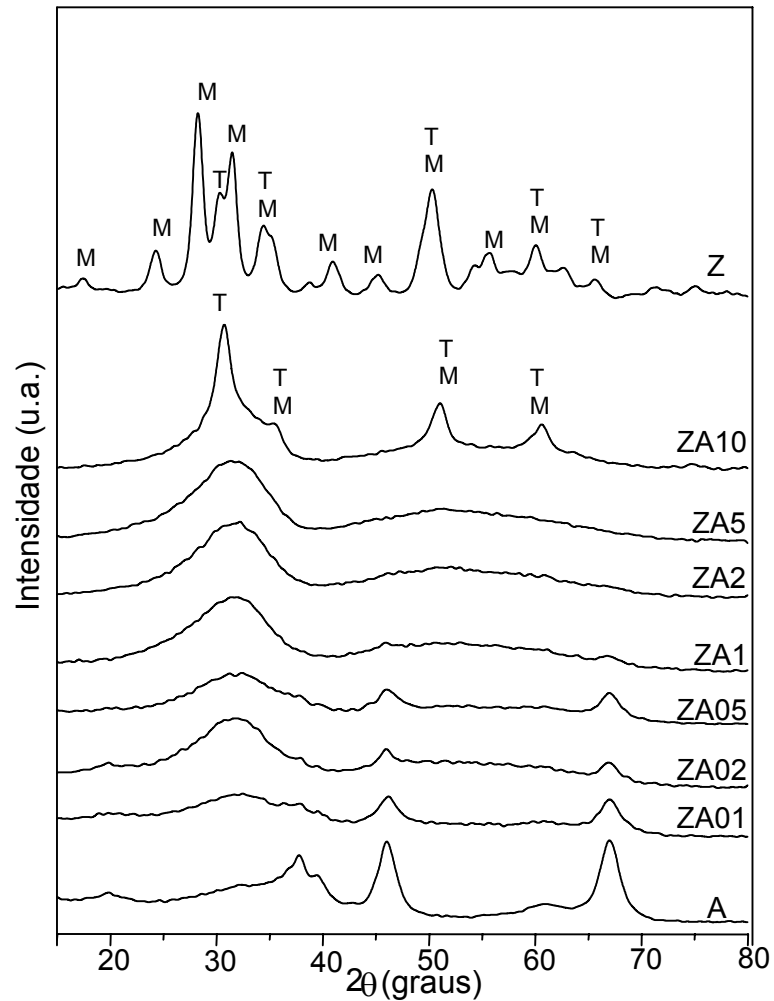


Figura 16: Difratogramas de raios X dos suportes. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostra A: óxido de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares $Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5$ e 10 respectivamente. M = fase monoclinica e T = fase tetragonal do óxido de zircônio.

Nota-se que a adição de pequenas quantidades de alumínio ao óxido de zircônio (Amostra ZA10) conduz à estabilização da fase tetragonal. A adição posterior de alumínio, entretanto, dificulta a cristalização do sólido e são obtidos difratogramas com halos amorfos, não sendo possível a identificação das fases. Adicionando-se ainda mais alumínio, surgem picos largos relacionados com a γ -alumina (Amostras ZA05, ZA02 e ZA01).

Os difratogramas dos catalisadores são mostrados na Figura 17 e na figura 18 é mostrado o difratograma do óxido de níquel. Os valores de distancias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, em comparação com as Fichas JCPDS N° 47-1049 (óxido de níquel) e JCPDS N° 10-0339 (aluminato de níquel) além das mencionadas anteriormente para o óxido de zircônio e alumínio, são mostrados na Tabela 9 e 10. Observa-se que, com o aumento do conteúdo de alumínio aparecem picos relacionados com o aluminato de níquel (Amostras NZA05, NZA02, NZA01 e NA) sendo este número maior no caso do sólido contendo níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA).

Tabela 7: Distancias interplanares (d) dos suportes puros. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostra A: óxido de alumínio. M = fase monoclinica e T = fase tetragonal do óxido de zircônio.

Ficha 37-1484 2000 JCPDS ZrO ₂ Monoclínico	Ficha 17-0923 2000 JCPDS ZrO ₂ Tetragonal	Ficha 48-0367 2000 JCPDS γ -Al ₂ O ₃	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05%		
			Z	A	Fase
5,09	-	-	5,07	-	M
-	-	4,46	-	4,45	γ
3,70; 3,64	-	-	3,66	-	M
3,16	-	-	3,15	-	M
-	2,96	-	2,94	-	T
2,84	-	-	2,84	-	M
2,61; 2,54	2,60; 2,54	-	2,58	-	M+T
2,54; 2,50	2,54	-	2,51	-	M+T
-	-	2,43; 2,37	-	2,38	γ
2,34; 2,33	-	-	2,32	-	M
-	-	2,27; 2,26	-	2,29	γ
2,20; 2,19	-	-	2,20	-	M
2,02	-	-	2,01	-	M
-	-	1,97	-	1,97	γ
1,84; 1,81; 1,80	1,83; 1,81	-	1,82	-	M+T
1,69; 1,66; 1,65	1,71	-	1,69	-	M+T
1,69; 1,66; 1,65	-	-	1,65	-	M
1,55; 1,54; 1,51; 1,50	1,58; 1,55; 1,49	-	1,54	-	M+T
-	-	1,51	-	1,52	γ
1,51; 1,50; 1,48; 1,43	1,49	-	1,48	-	M+T
1,43; 1,42	1,38	-	1,42	-	M+T
-	-	1,39	-	1,40	γ
1,21	1,20; 1,19; 1,17; 1,16; 1,15	-	1,16	-	M+T

Tabela 8: Distancias interplanares (d) dos compostos de óxidos de zircônio e de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA10: com razões molares Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5 e 10 respectivamente.

Ficha 37-1484 2000 JCPDS ZrO ₂ Monoclinico	Ficha 17-0923 2000 JCPDS ZrO ₂ Tetragonal	Ficha 48- 0367 2000 JCPDS γ-Al ₂ O ₃	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05%				
			ZA10	ZA05	ZA02	ZA01	Fases
-	2,96	-	2,91	-	-	-	T
2,54; 2,50	2,54	-	2,53	-	-	-	M+T
2,02; 1,99	-	1,97	-	1,97	1,97	1,96	M+γ
1,81; 1,80	1,81; 1,83	-	1,79	-	-	-	M+T
1,55; 1,54; 1,51; 1,50	1,57; 1,54; 1,49	1,51	1,52	-	-	-	M+T
1,43; 1,42; 1,41	1,36; 1,38	1,40	-	1,40	1,40	1,39	M+T+γ

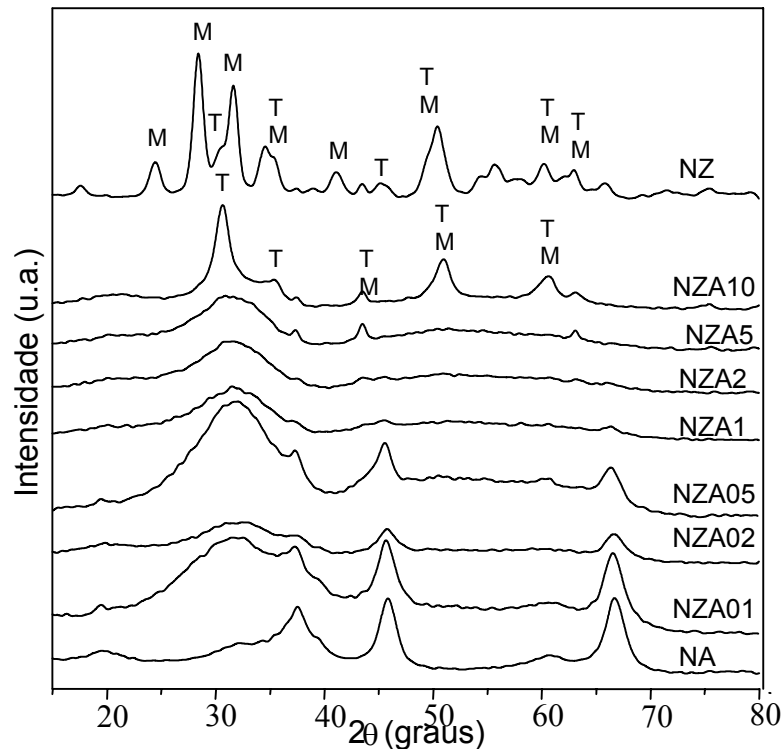


Figura 17: Difractogramas de raios X dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5 e 10, respectivamente. M = fase monoclinica e T = fase tetragonal do óxido de zircônio.

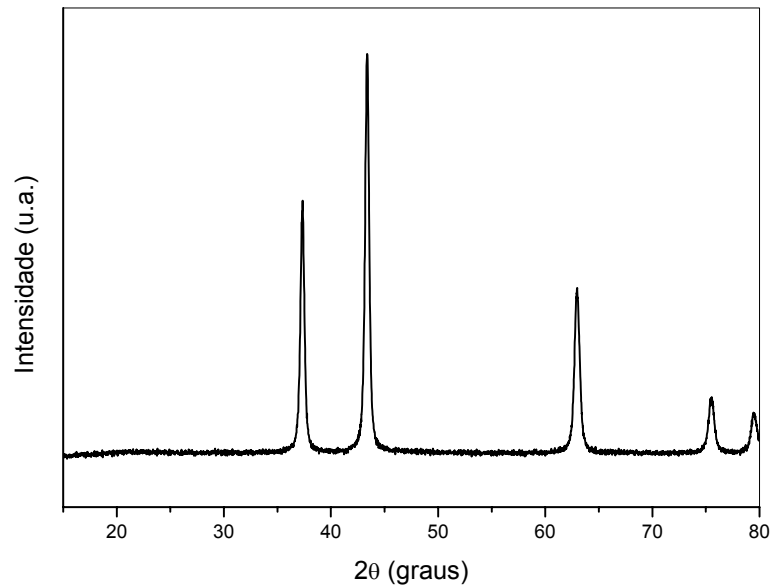


Figura 18: Difratograma de raios X do óxido de níquel.

A fim de identificar os precursores dos sólidos não cristalinos, foram conduzidos experimentos com uma câmara de aquecimento no difratômetro de raios X, obtendo-se difratogramas das amostras “in situ” em diferentes temperaturas. Os resultados são mostrados nas Figuras 19 a 27. Em todos os casos, observa-se o estreitamento dos picos com o aumento de temperatura, indicando a cristalização dos sólidos. Nas Tabelas 11 a 19 são mostradas as distancias interplanares calculadas correspondentes. Na difratograma da Amostra NZ ocorrem picos correspondentes às fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio.

Na Amostra NZA10 observa-se que a fase tetragonal é estabilizada com a adição de alumina nas temperaturas estudadas. Neste caso os picos correspondentes à γ -alumina coincidem com aqueles da fase tetragonal e monoclinica, não sendo possível identificar a presença da primeira. Entretanto, aumentando-se o teor de alumínio no sólido, a partir da razão $Zr/Al=5$ começam a aparecer picos característicos da γ -alumina e do aluminato de níquel. As Amostras NZA5, NZA2 e NZA1 apresentam um comportamento similar ao descrito para a Amostra NZA10, em que a fase tetragonal da zircônia é estabilizada pelo alumínio.

Tabela 9: Distancias interplanares (d) dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02 e NZA01: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,1; 0,5; 0,2 e 0,1, respectivamente. M = fase monoclinica, T = fase tetragonal do óxido de zircônio.

Ficha 37-1484 2000 JPDS ZrO ₂ Monoclinico	Ficha 17-0923 2000 JPDS ZrO ₂ Tetragonal	Ficha 48-0367 2000 JPDS ZrO ₂ γ -Al ₂ O ₃	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%									Fase	
			NZ	NZA10	NZA5	NZA2	NZA1	NZA05	NZA02	NZA01	NA		
3,69; 3,64	-	-	3,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M
3,16	-	-	3,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M
-	2,91	2,94	2,95	2,93	-	-	-	-	-	-	-	-	T, γ
2,84	-	2,77	2,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M, γ
2,62; 2,61	2,60	-	2,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M, T
2,54	2,54	2,50	-	2,54	-	-	-	-	-	-	-	-	M, T, γ
-	-	2,40; 2,37	-	-	2,42	-	-	-	2,40	2,40	2,39	2,39	γ
2,21; 2,19; 2,18	-	-	2,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M
-	2,12	-	-	2,09	2,10	-	-	-	-	-	-	-	T
2,02	-	1,97	2,00	-	-	-	-	-	2,00	1,98	1,98	1,97	γ , M
1,85; 1,81	1,83; 1,81	-	1,82	1,80	-	-	-	-	-	-	-	-	M, T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,51	1,54	1,53	-	-	-	-	-	-	-	1,55; 1,52	M, T, γ
1,48	1,49	-	1,49	1,49	1,48	-	-	-	-	-	-	-	M, T
1,43; 1,42	1,38	1,39*	1,42	-	-	-	-	-	1,41	1,41	1,40	1,40	M, T, γ

Tabela 10: Distancias interplanares (d) dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra NiO: óxido de níquel. Amostra NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02 e NZA01: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,1; 0,5; 0,2 e 0,1, respectivamente. ON e A significam óxido de níquel e aluminato de níquel, respectivamente.

Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05%										Fase
		NiO	NZ	NZA10	NZA5	NZA2	NZA1	NZA05	NZA02	NZA01	NA	
2,41	2,43	2,41	-	-	2,41	-	-	2,40	2,40	2,39	2,39	ON, A
2,09	-	2,08	-	2,09	2,10	-	-	-	-	-	-	ON
-	2,01		-	-	-	-	-	2,00	1,98	1,98	1,97	A
-	1,54		-	1,53	-	-	-	-	-	-	1,55; 1,52	A
1,48	-	1,48	-	1,49	1,48	-	-	-	-	-	1,52	ON
-	1,42		-	-	-	-	-	1,41	1,41	1,40	1,40	A
1,26	-	1,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ON
1,21	-	1,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ON

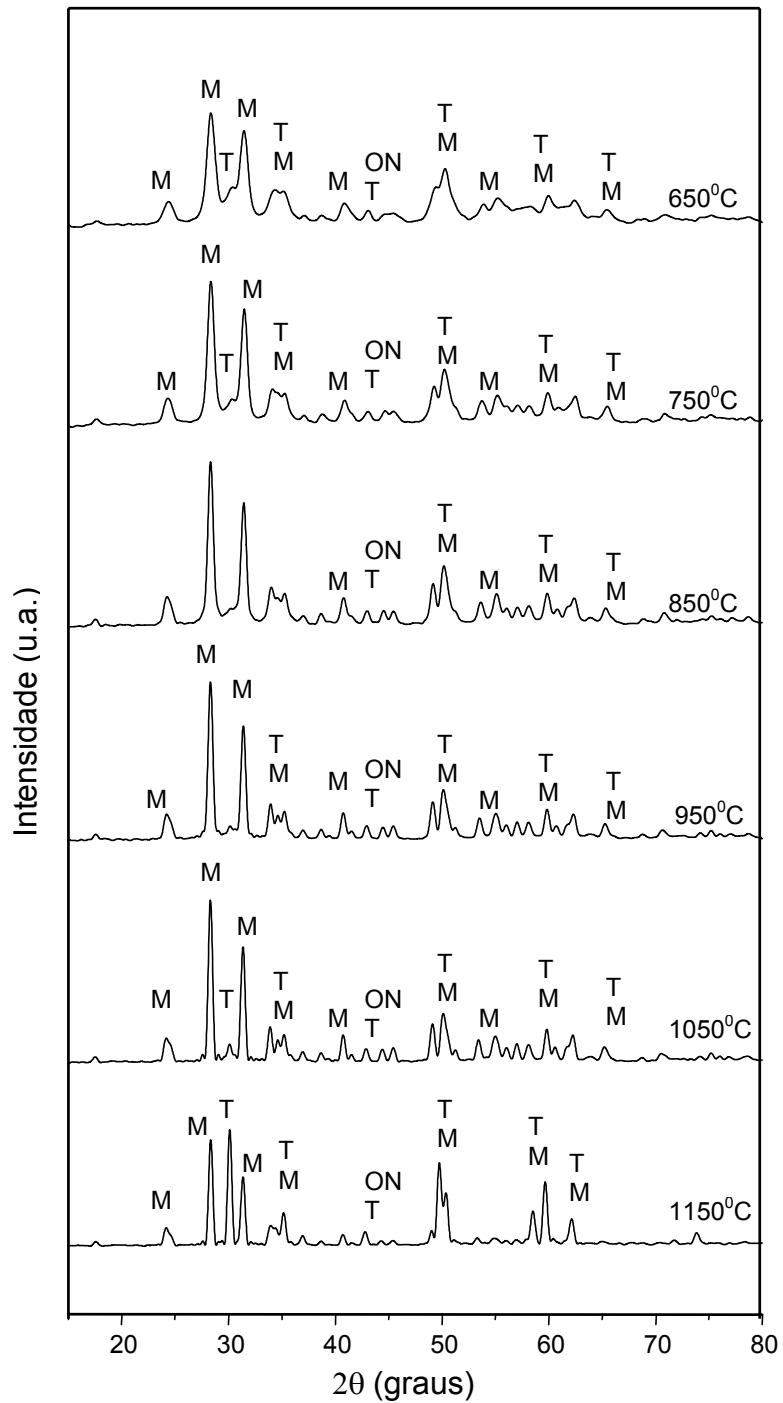


Figura 19: Difractogramas de raios X da Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; ON = óxido de níquel.

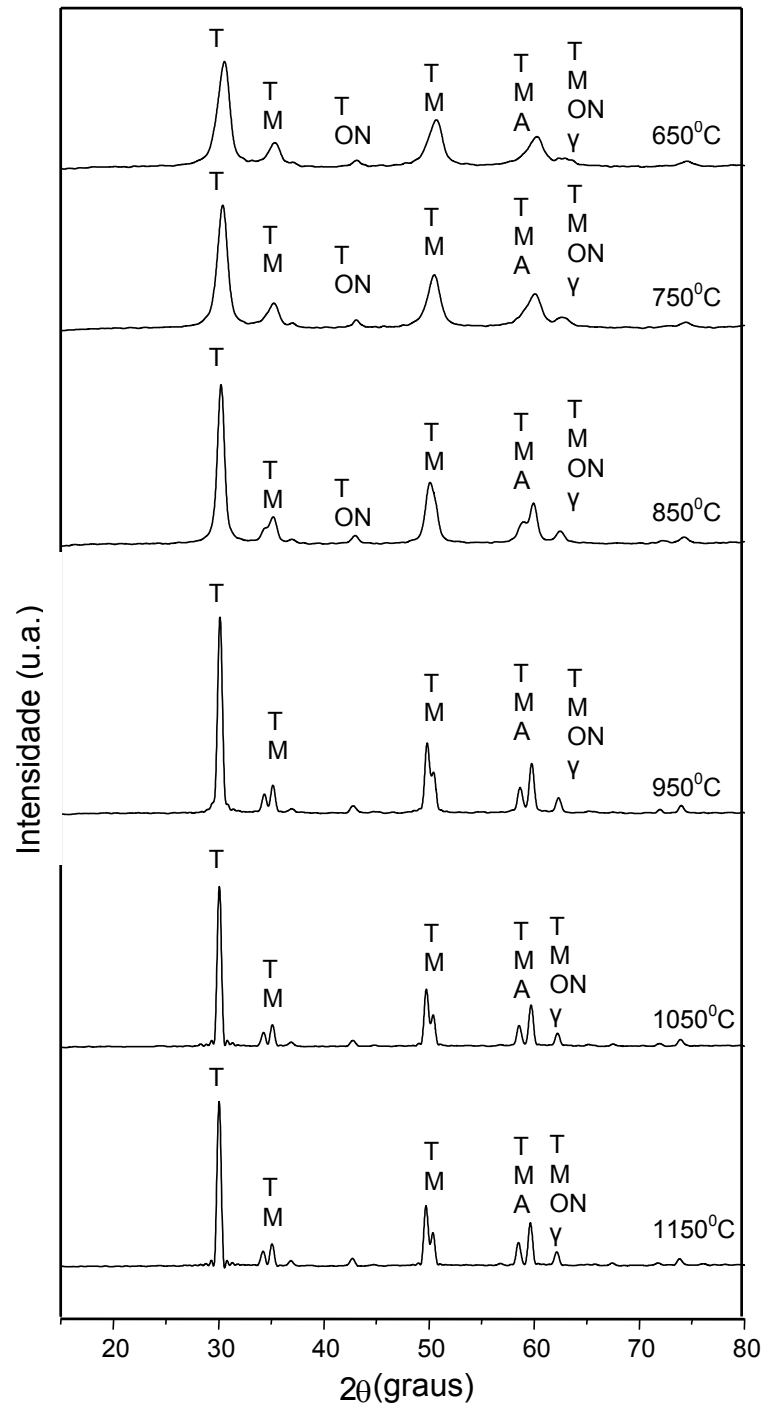


Figura 20: Difratoigramas de raios X da Amostra NZA10: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 10$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

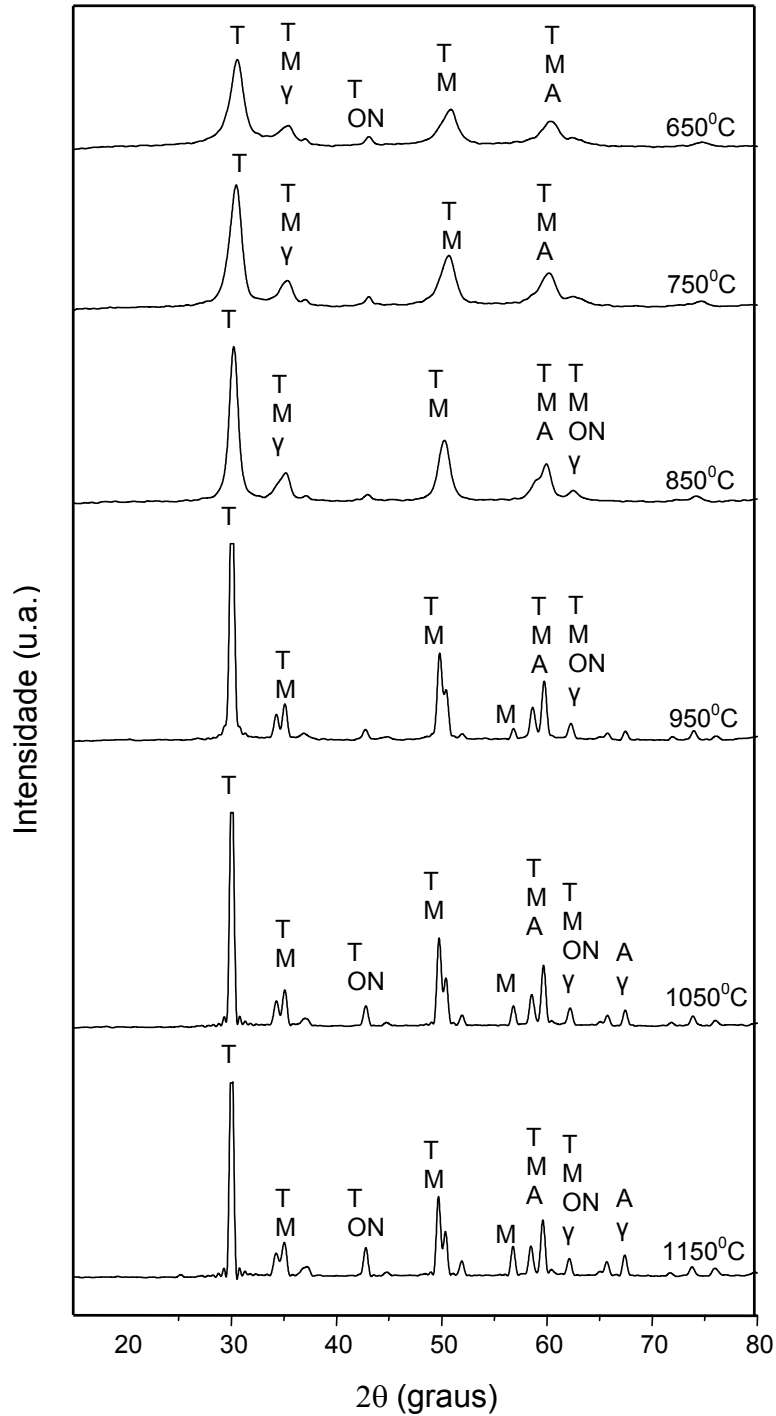


Figura 21: Difratogramas de raios X da Amostra NZA5: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 5$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

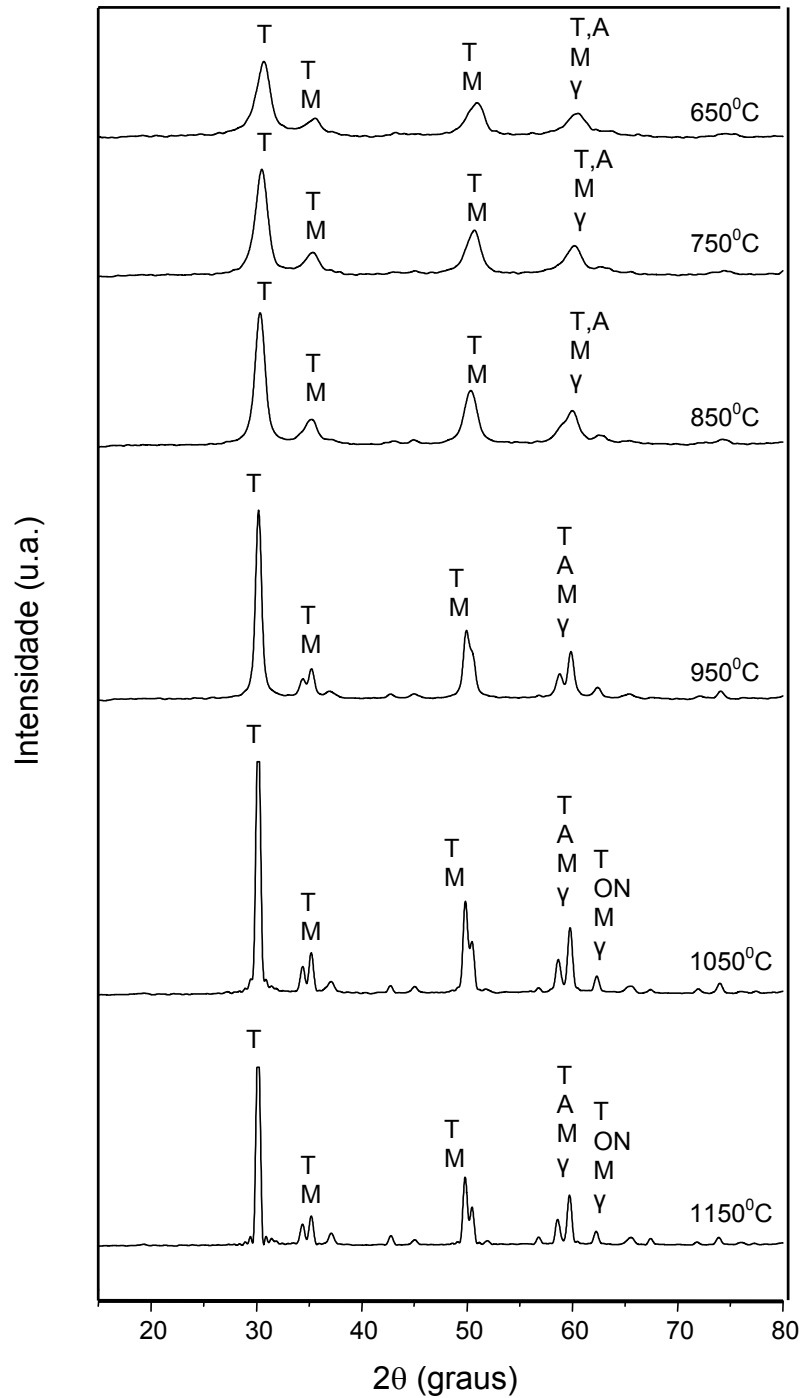


Figura 22: Difratogramas de raios X da Amostra NZA2: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 2$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

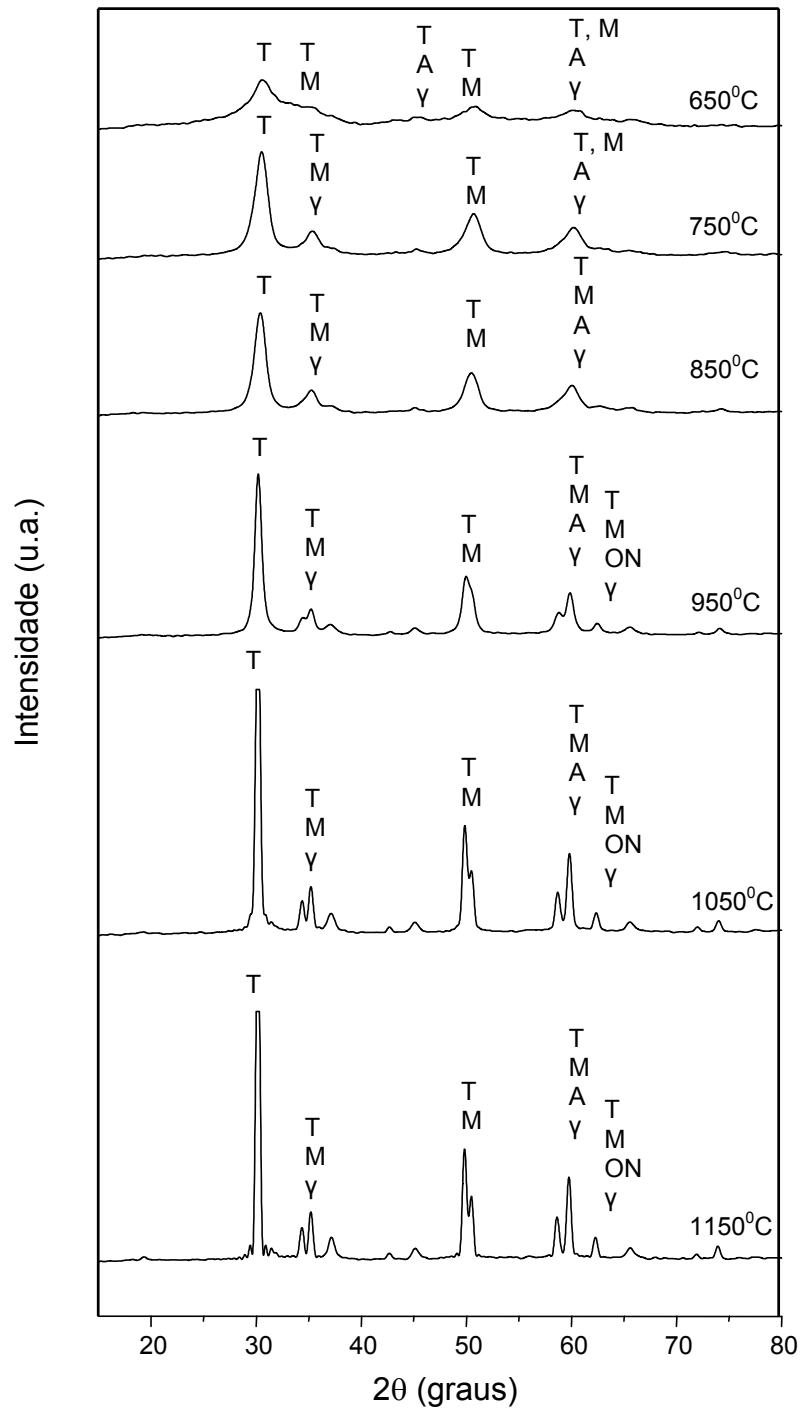


Figura 23: Difratogramas de raios X da Amostra NZA1: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 1$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

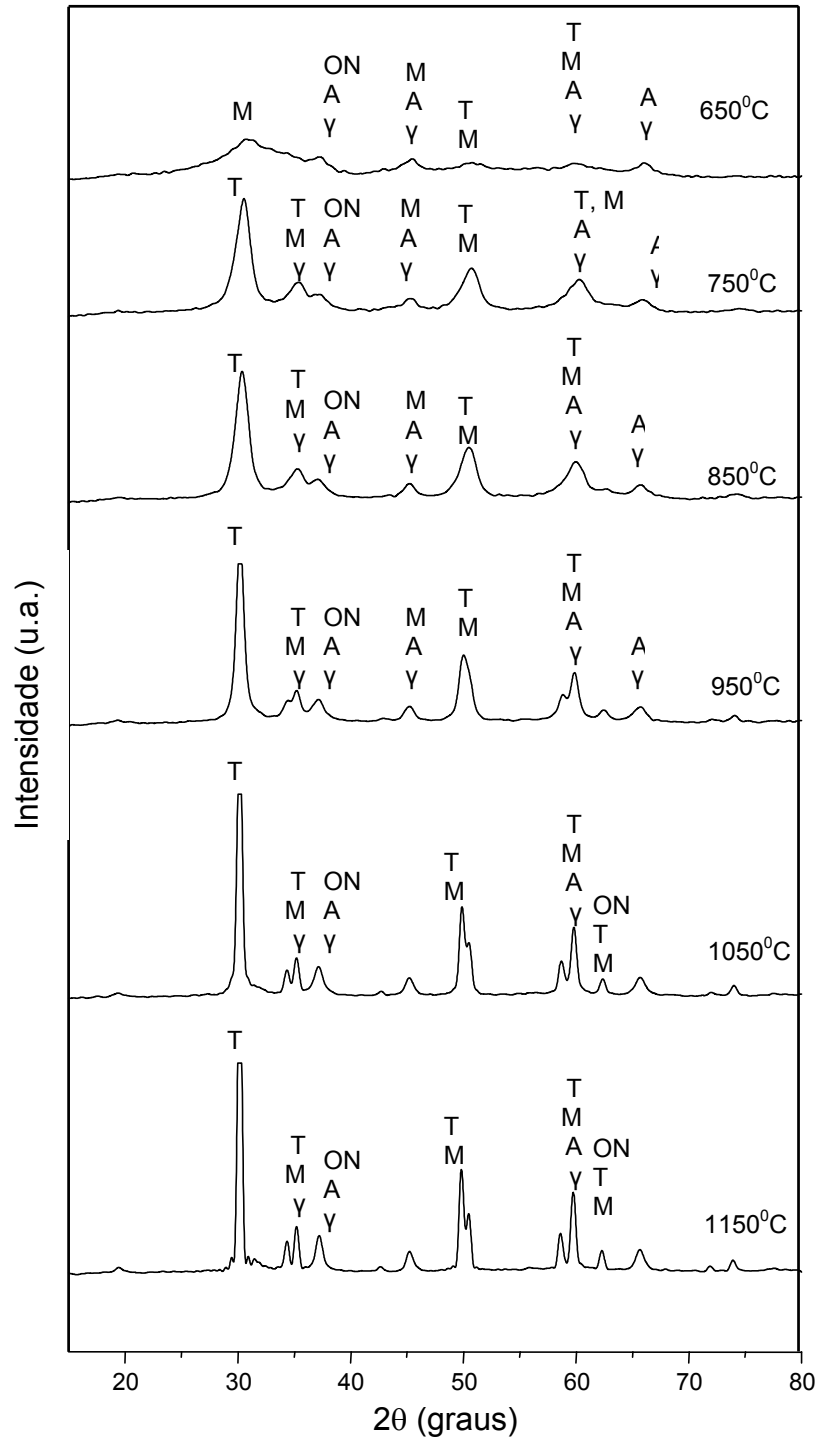


Figura 24: Difratogramas de raios X da Amostra NZA05: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 0,5$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

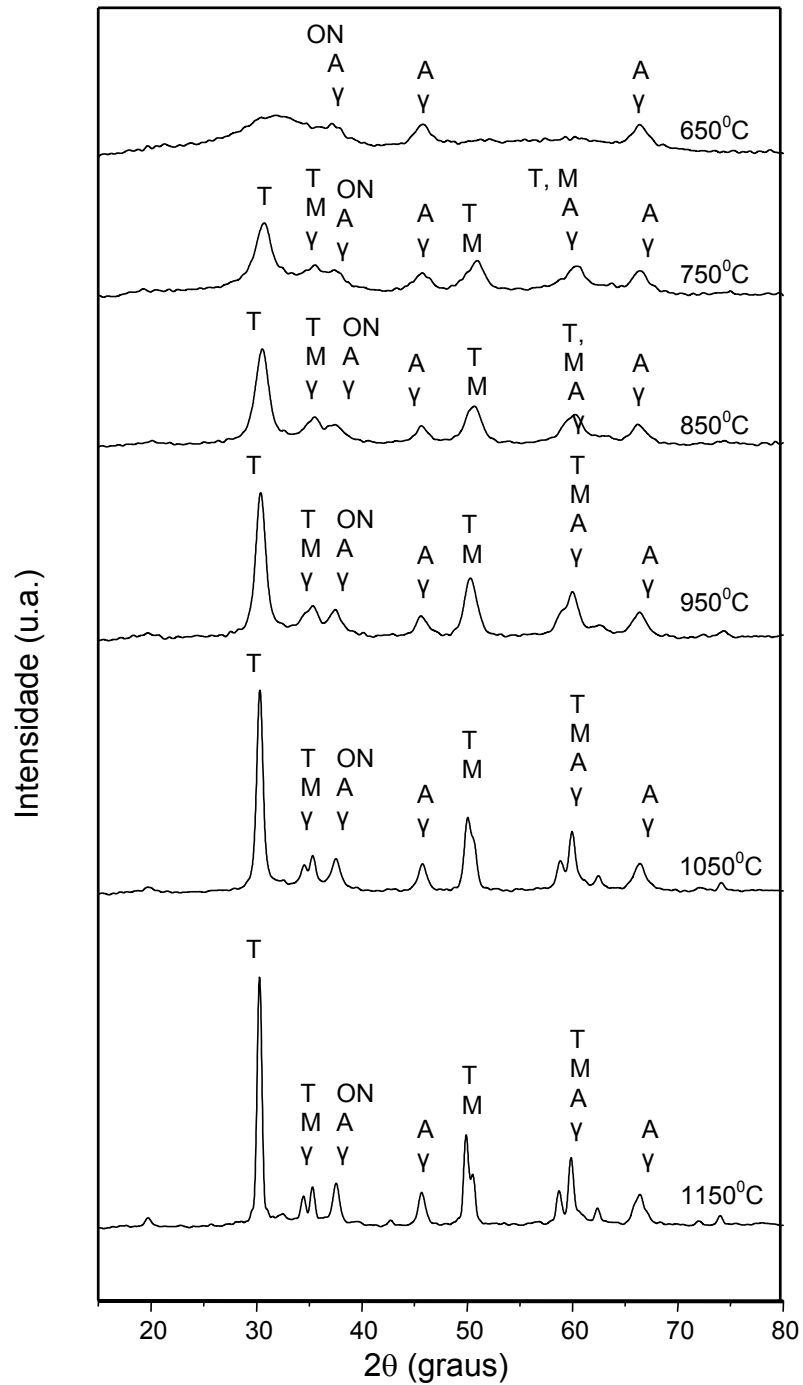


Figura 25: Difratogramas de raios X da Amostra NZA02: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 0,2$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

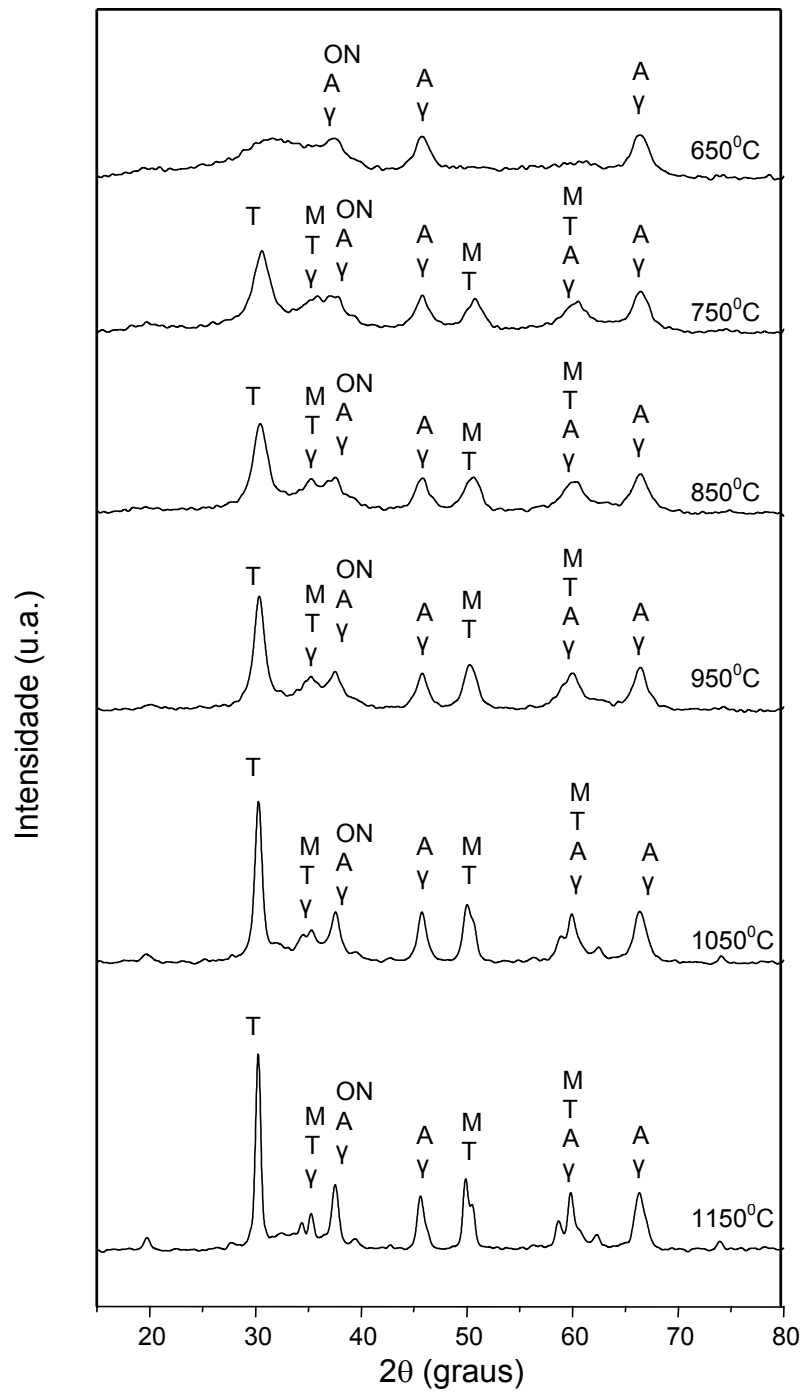


Figura 26: Difratomogramas de raios X da Amostra NZA01: níquel impregnado em composto de óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 0,1$, obtidos em diferentes temperaturas. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

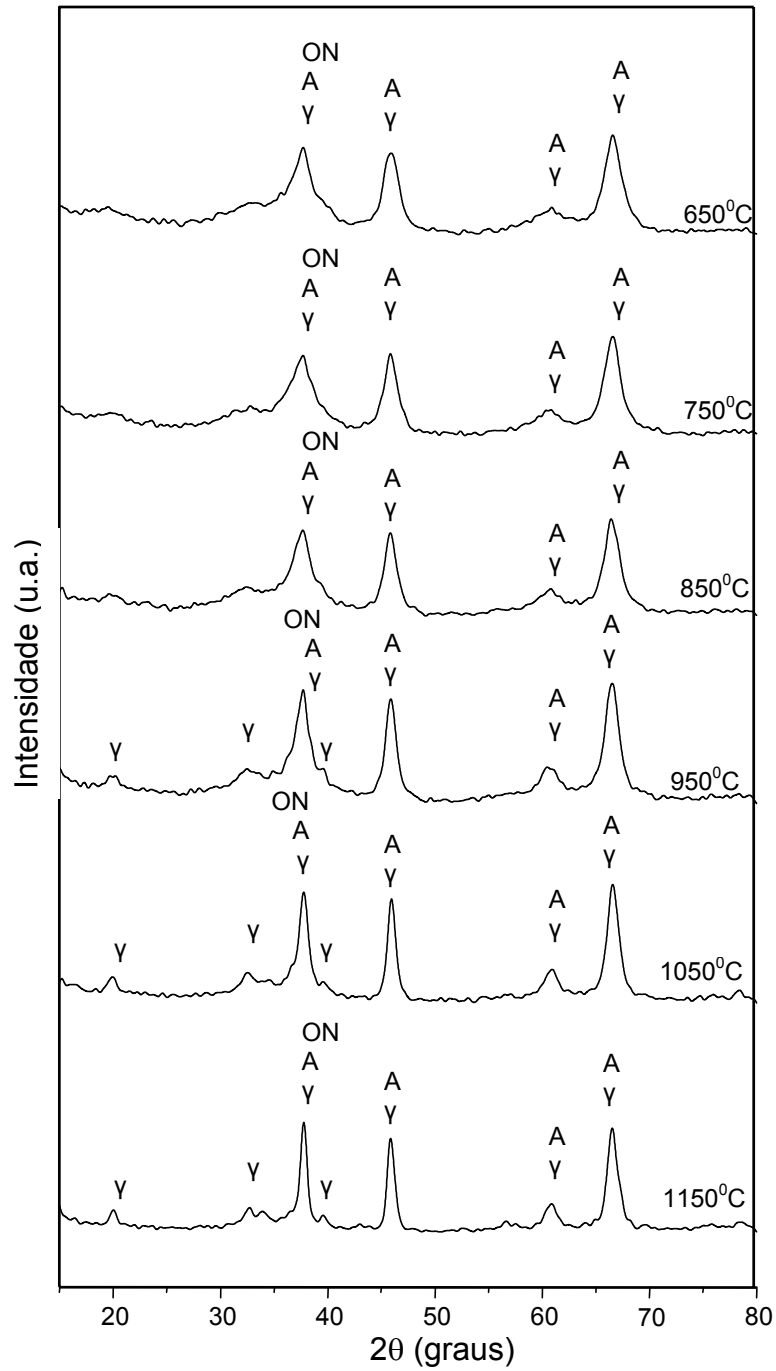


Figura 27: Difractogramas de raios X da Amostra NA: níquel impregnado óxido de alumínio, obtidos em diferentes temperaturas. γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

Tabela 11: Distancias interplanares em diferentes temperaturas da Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T = fase tetragonal do óxido de zircônio; ON = óxido de níquel.

Ficha 37-1484 2000 JPDS ZrO ₂ Monoclinico	Ficha 17-0923 2000 JPDS ZrO ₂ Tetragonal	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05%							Fase
			550 ^o C	650 ^o C	750 C	850 ^o C	950 ^o C	1050 ^o C	1150 ^o C	
3,69	-	-	-	-	-	3,67	3,67	3,68	3,68	M
3,63	-	-	-	3,64	3,65	3,59	3,61	3,61	3,61	M
3,16	-	-	-	3,14	3,14	3,14	3,14	3,15	3,15	M
-	2,96	-	-	2,94	2,94			2,96	2,96	T
2,84		-	-	2,84	2,84	2,84	2,85	2,85	2,85	M
2,62; 2,61	2,60	-	-	2,61	2,63; 2,59	2,63; 2,58	2,63; 2,59	2,64; 2,58	2,64; 2,61; 2,59	M, T
2,54	2,54	-	-	2,55	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	M, T
2,21; 2,19; 2,18	-	-	-	2,20	2,21	2,21	2,21	2,21	2,21	M
-	2,12	2,09	-	2,10	2,10	2,10	2,10	2,11	2,10	T, ON
2,02	-	-	2,00	2,03	2,03	2,03; 1,99	2,03; 1,99	2,04; 1,99	-	M
1,85; 1,82; 1,80	1,83; 181	-	-	1,84; 1,81; 1,79	1,84; 1,81; 1,78	1,85; 1,81; 1,80	1,85; 1,81; 1,80	1,85; 1,81	1,85; 1,83; 1,82; 1,81	M, T
1,69; 1,66	-	-	-	1,70; 1,66	1,70; 1,66	1,71; 1,66	1,71; 1,67	1,71; 1,67	-	M
1,65; 1,61	-	-	-	-	-	-	1,61	1,61	-	M
1,55; 1,54	1,55; 1,58	-	-	1,54	1,54	1,58; 1,54	1,54	1,58; 1,54	1,58; 1,55; 1,54	M, T
1,48	1,49	1,48	-	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	M, T
-	-	-	-	1,42	1,42	1,42	1,43	1,43		M, T
-	1,28	1,26	-	-	-	-	-	-	1,28	T