

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

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. 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%							Fase
					550 ⁰ C	650 ⁰ C	750 C	850 ⁰ C	950 ⁰ C	1050 ⁰ C	1150 ⁰ C	
-	2,96	-	-	-	2,93	2,93	2,94	2,95	2,96	2,97	2,97	T
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	2,61	2,61	2,61	2,62	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	2,54	2,54	2,55	2,55	2,55	2,55	2,56	M, T, γ
-	2,12	-	2,09	-	2,09	2,10	2,10	2,10	-	-	-	T, ON
1,85; 1,81	1,83; 1,81	-	-	-	1,80	1,80	1,81	1,82	1,83; 1,80	1,83; 1,81	1,83; 1,81	M, T
1,55	1,58; 1,55	-	-	1,54	1,53	1,54	1,54	1,57; 1,54	1,57; 1,54	1,58; 1,55	1,58; 1,55	M, T, A
1,48	1,49	1,51	1,49	-	1,49	1,48	1,48	1,48	1,49	1,49	1,49	M, T, γ , ON

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. . 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%							Fase	
					550 ^o C	650 ^o C	750 C	850 ^o C	950 ^o C	1050 ^o C	1150 ^o C		
-	2,96	-	-	-	-	2,92	2,93	2,95	2,97	2,97	2,97	2,97	T
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	-	-	2,61	2,61	2,62; 2,68	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	-	2,55	2,54	2,56	2,55	2,55	2,55	2,56	M, T, γ
-	-	2,40	2,41	2,42	2,42	-	-	-	-	-	-	-	γ , A, ON
-	2,12	-	2,09	-	2,10	2,10	-	-	-	2,11	2,11	2,11	T, ON
1,85; 1,82	1,83; 1,81	-	-	-	-	1,80	1,80	1,81	1,82; 1,81	1,83; 1,81	1,83; 1,81	1,83; 1,81	M, T
-	1,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,76	1,76	T
1,65; 1,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,62	1,62	1,62;	M
1,55; 1,54	1,55	-	-	1,54	-	1,53	1,53	1,56; 1,54	1,58; 1,55	1,58; 1,56	1,58; 1,56	1,58; 1,56	M, T, A
1,48	1,49	1,51	1,48	-	1,48	1,48	1,48	1,48	1,49	1,50	1,50	1,50	M, T, γ , ON
-	-	1,39	-	1,42	-	-	-	-	-	-	1,42; 1,39	1,42; 1,39	γ , A

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. 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	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	
-	2,91	-	-	-	-	2,91	2,93	2,94	2,95	2,96	2,95	T
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	-	2,60	2,60	2,60	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	-	2,54	2,54	2,55	2,54	2,55	2,55	M, T, γ
1,85; 1,82	1,83; 1,81	-	-	-	-	1,80	1,80	1,81	1,83; 1,81	1,83; 1,81	1,83; 1,81	M, T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,51	-	1,54	-	1,53	1,54	1,58; 1,55	1,57; 1,54	1,57; 1,55	1,57; 1,55	M, T, γ , A
1,48	1,49	1,39	1,48	-	-	-	-	-	-	1,49	1,49	M, T, γ , ON

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. 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%							Fase
					550 ⁰ C	650 ⁰ C	750 C	850 ⁰ C	950 ⁰ C	1050 ⁰ C	1150 ⁰ C	
-	2,91	-	-	-	-	2,91	2,93	2,94	2,95	2,96	2,96	T
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	-	2,61	2,60	2,60	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	-	2,54	2,54	2,55	2,55	2,55	2,55	M, T, γ
2,02; 1,99	-	1,97	-	2,01	-	2,00	-	-	-	-	-	M, γ , A
1,85; 1,82	1,83; 1,81	-	-	-	-	1,80	1,80	1,81	1,82; 1,80	1,83	1,82	M, T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,51	-	1,54	-	1,54	1,57; 1,54	1,54	1,57	1,57	1,55	M, T, γ , A
1,48	1,49	1,39	1,48	-	-	-	-	-	1,49	1,49	1,49	M, T, γ , ON

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. 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%							Fase
					550 ⁰ C	650 ⁰ C	750 C	850 ⁰ C	950 ⁰ C	1050 ⁰ C	1150 ⁰ C	
-	2,91	2,93	-	-	-	2,88	2,93	2,94	2,95	2,96	2,95	T
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	-	2,60	2,61	2,61	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	-	-	2,54	2,55	2,55	2,55	2,55	M, T, γ
-	-	2,40; 2,37	2,41	2,42	2,40	2,41	2,42	2,43	2,42	2,41	2,41	γ , A, ON
2,02; 1,99	-	1,97	-	2,01	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	-	-	M, γ , A
1,85; 1,82	1,83; 1,81	-	-	-	-	1,80	1,80	1,81	1,82	1,82	1,81	M, T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,51	-	1,54	-	1,54	1,54	1,54	1,57; 1,54	1,57; 1,55	1,57; 1,55	M, T, γ , A
1,48	1,49	-	1,48	-	-	-	-	-	-	1,49	1,49	M, T, ON
-	-	1,39	-	1,42	1,41	1,41	1,42	1,42	1,42	-	-	γ , A

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. 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%							Fase	
					550 ^o C	650 ^o C	750 C	850 ^o C	950 ^o C	1050 ^o C	1150 ^o C		
-	2,91	2,94	-	-	-	-	2,91	2,92	2,94	2,94	2,94	2,94	T, γ
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	-	-	2,59	2,60	2,60	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	-	-	2,52	2,53	2,55	2,54	2,54	2,54	M, T, γ
-	-	2,40; 2,37	2,41	2,42	2,40	2,42	2,40	2,42	2,39	2,39	2,40	2,40	γ , A, ON
-	-	1,97	-	2,01	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,99	γ , A
1,85; 1,81	1,83; 1,81	-	-	-	-	-	1,79	1,80	1,81	1,82; 180	1,82; 1,80	1,82; 1,80	M, T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,51	-	1,54	-	-	1,53	1,54	1,55	1,57; 1,54	1,57; 1,54	1,57; 1,54	M, T, γ , A
-	-	1,39	-	1,42	1,41	1,40	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	γ , A

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. 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.

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	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	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		
-	2,91	2,94	-	-	-	-	2,92	2,93	2,94	2,94	2,94	2,94	T
2,84	-	2,77	-	-	2,80	-	-	-	-	-	-	-	γ
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	-	-	-	-	-	2,60	2,60	2,60	M, T
2,54	2,54	2,50	-	-	-	-	2,51	2,54	2,56	2,54	2,54	2,54	M, T, γ
-	-	2,40; 2,37	2,41	2,43	2,39	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,39	2,39	γ , A, ON
-	-	1,97	-	2,01	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,99; 1,97	1,99; 1,97	γ , A
1,85; 1,81	1,83; 1,81	-	-	-	-	-	1,80	1,80	1,81	1,82; 180	1,82; 1,80	1,82; 1,80	M, T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,51	-	1,54	-	-	1,54	1,54	1,54	1,57; 1,54	1,57; 1,54	1,57; 1,54	M, T, γ , A
-	-	1,39	-	1,42	1,40	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	γ , A

Tabela 19: Distancias interplanares em diferentes temperaturas da amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. γ = gama-alumina; A = aluminato de níquel; ON = óxido de níquel.

Ficha 48-0367 2000 JPDS ZrO ₂ γ -Al ₂ O ₃	Ficha 47-1049 2000 JCPDS NiO	Ficha 10-0339 2000 JCPDS NiAl ₂ O ₄	Distancia Interplanar d (Å) \pm 0,05%							Fase	
			550 ^o C	650 ^o C	750 C	850 ^o C	950 ^o C	1050 ^o C	1150 ^o C		
4,46	-	-	-	-	-	-	-	4,44	4,43	4,42	γ
2,75	-	-	-	-	-	-	-	2,77	2,74	2,73	γ
2,40; 2,37	2,41	2,43	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,38	2,38*	γ , A, ON
2,27	-	-	-	-	-	-	-	2,28	2,27	2,27	γ
1,97	-	2,01	1,97	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,97	1,97	γ , A
1,51	-	1,54	1,55; 1,52	1,53	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	γ , A
1,39	-	1,43	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	γ , A

4.5 Medida da Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas dos suportes e dos catalisadores são mostradas na Tabela 20 e 21 e nas Figuras 28 e 29. Como esperado, o óxido de zircônio apresentou um valor mais baixo que a alumina. A presença do alumínio, no óxido de zircônio, conduziu à formação de sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas que o óxido de zircônio puro, como observado na Tabela 20. Desta forma, uma pequena adição de alumínio no óxido de zircônio gera um aumento significativo de sua área superficial específica (Amostra ZA10). No caso das Amostras ZA01 e ZA05 (composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,1 e 0,5), a área superficial específica foi também superior à da alumina. De modo geral, as áreas superficiais específicas dos materiais mistos apresentaram um aumento de 2,52 – 1,77 vezes em relação à área superficial específica do óxido de zircônio.

Tabela 20: Áreas superficiais específicas dos suportes. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostra A: óxido 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.

Área Superficial Específica	
Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)
Z	112
ZA10	199
ZA5	222
ZA2	239
ZA1	256
ZA05	282
ZA02	259
ZA01	276
A	264

A Figura 28 ilustra o efeito do alumínio na área superficial específica do óxido de zircônio. Pode-se observar que, quanto mais alto o teor de alumínio mais elevada

é a área superficial específica. Um efeito inverso é observado quando o zircônio é adicionado à alumina.

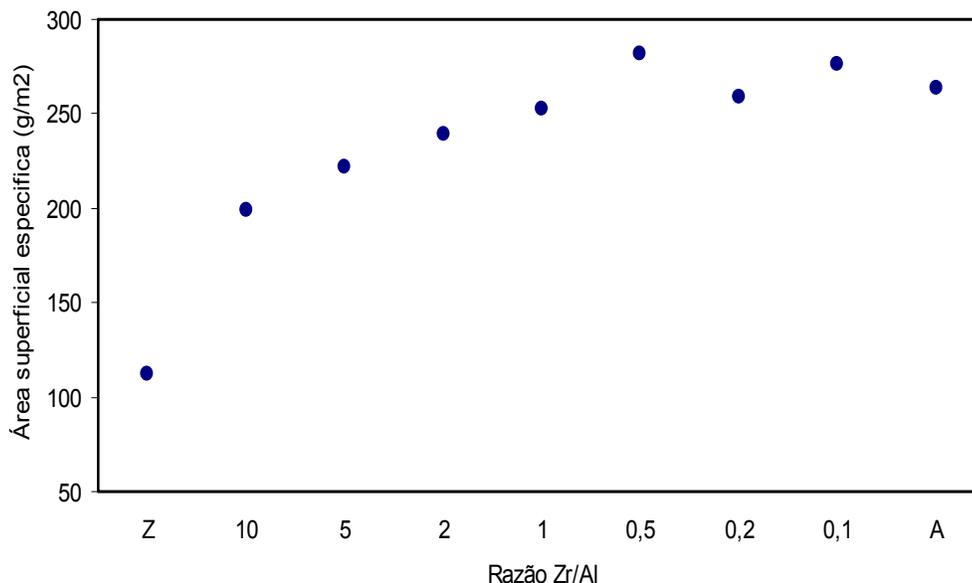


Figura 28: Curva da área superficial específica dos suportes obtidos. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostra A: óxido de alumínio.

Adicionando-se níquel aos sólidos, a área superficial específica diminui como mostrado na Tabela 21. De modo similar aos suportes, os materiais mais ricos em alumínio possuem áreas superficiais específicas mais elevadas, como ilustra a Figura 29. Este efeito pode ser atribuído à calcinação dos sólidos, após a etapa da impregnação.

A diminuição da área superficial específica dos sólidos, causada pela adição do níquel, é mostrada na Tabela 22. Nota-se uma diminuição de 10 a 27% em relação aos suportes. A Amostra NZA01 foi a que mostrou uma menor perda enquanto a Amostra NZA1 foi a que sofreu a maior perda de área superficial específica. Nota-se, na Figura 29 que a Amostra NZA01 apresenta a área superficial específica mais elevada, possivelmente a uma maior resistência à sinterização na etapa de calcinação depois da impregnação dos materiais.

Tabela 21: Áreas superficiais específicas dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra A: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02, NZA01: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al= 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1, respectivamente.

Área Superficial Específica	
Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)
NZ	95
NZA10	153
NZA5	171
NZA2	186
NZA1	187
NZA05	210
NZA02	222
NZA01	249
NA	226

Tabela 22: Porcentagem de perda de área dos catalisadores em relação a os suportes. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02, NZA01: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al= 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1, respectivamente.

Amostra	Perda de área (%)
NZ	15
NZA10	23
NZA5	23
NZA2	22
NZA1	27
NZA05	26
NZA02	14
NZA01	10
NA	14

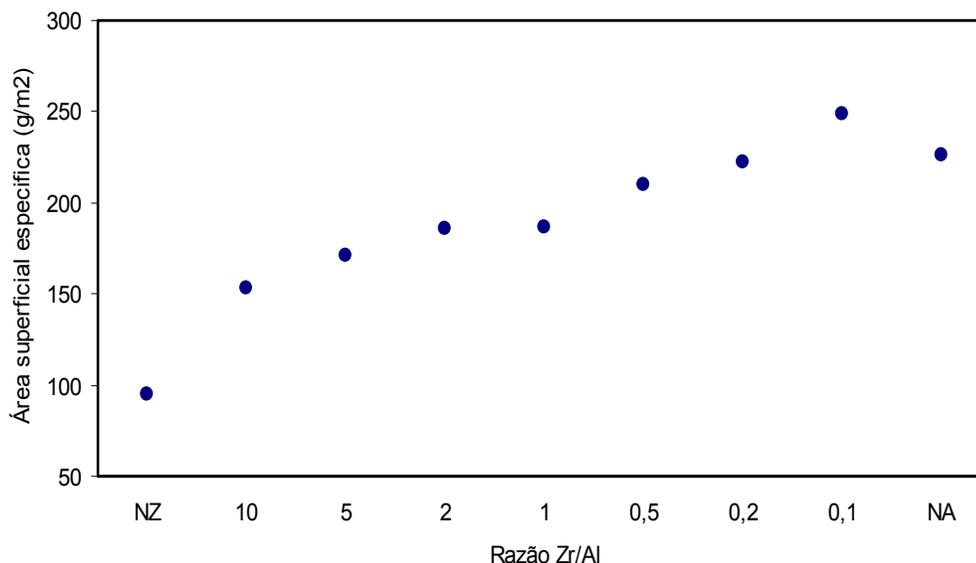


Figura 29: Curva da área superficial específica dos catalisadores obtidos. Amostra NZ: níquel suportado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel suportado em óxido de alumínio.

4.6 Medidas de Porosidade

As medidas de porosidade produziram isotermas com diferentes perfis, como mostram as Figuras 30 a 38. O catalisador à base de níquel suportado em zircônio (Amostra NZ) apresentou uma isoterma Tipo III com um “loop” de histerese, que é típico de materiais macroporosos que contêm mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer na pressão de saturação. Esta curva está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando fendas (Webb, 1997; Rouguerol, 1999).

Adicionando-se pequenas quantidades de alumínio ao sólido ($Zr/Al = 10, 5$ e 2) não se observou mudanças no perfil das curvas Figuras 31 a 33. Entretanto aumentando-se mais ainda o teor deste metal ($Zr/Al = 1$), Figura 34, obteve-se uma isoterma Tipo II, com “loop” de histerese característica de sólidos macroporosos contendo mesoporoso com poros de gargalo estreito e corpo largo. A adição posterior de alumínio ($Zr/Al = 0,5$ e $0,2$), Figura 35 e 36, provocou uma nova mudança nas curvas que voltaram a apresentar a forma característica da isoterma do Tipo III com “loop” de histerese. A amostra de níquel suportado em alumina (NA)

e aquela com $Zr/Al = 0,1$ (NZA01) apresentam isothermas Tipo II com um “loop” de histerese.

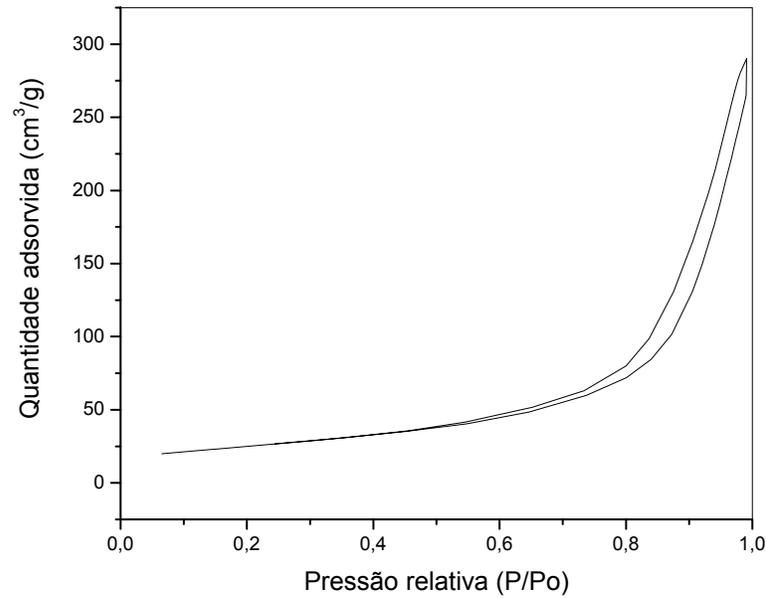


Figura 30: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio (Amostra NZ).

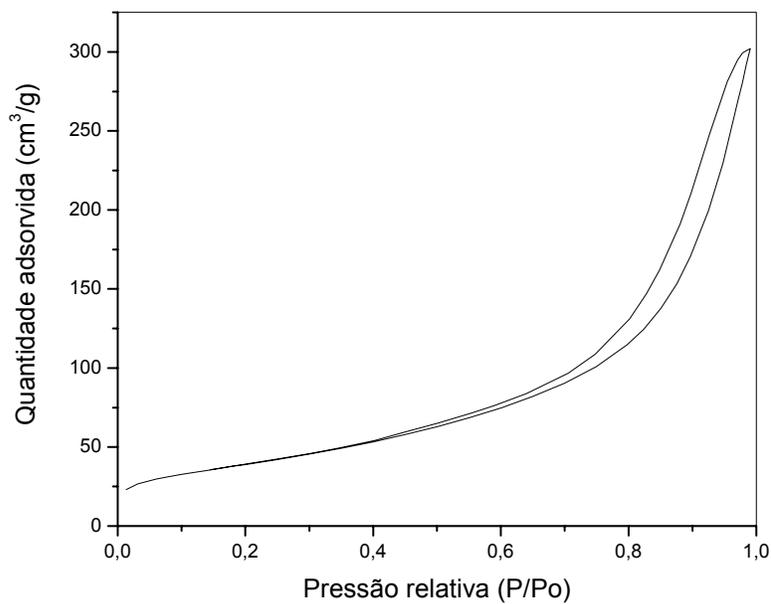


Figura 31: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 10$ (Amostra NZA10).

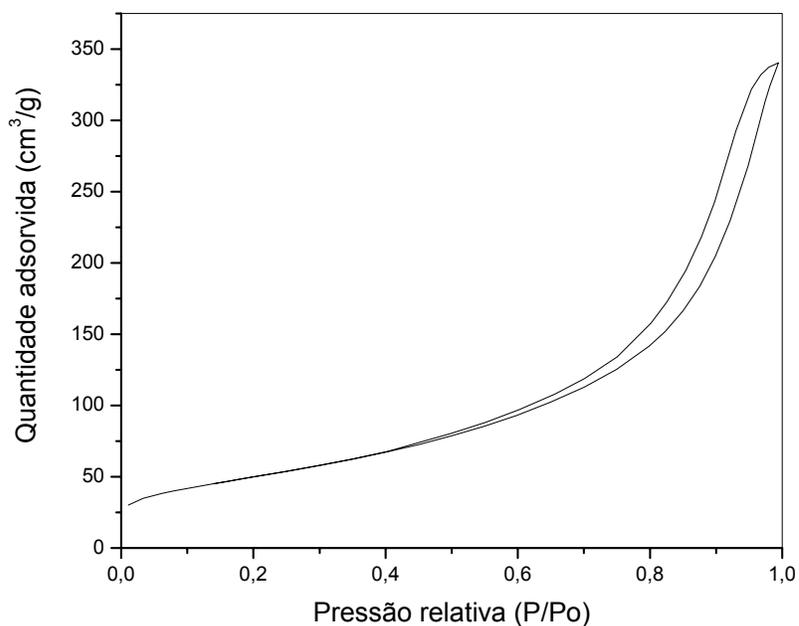


Figura 32: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 5$ (Amostra NZA5).

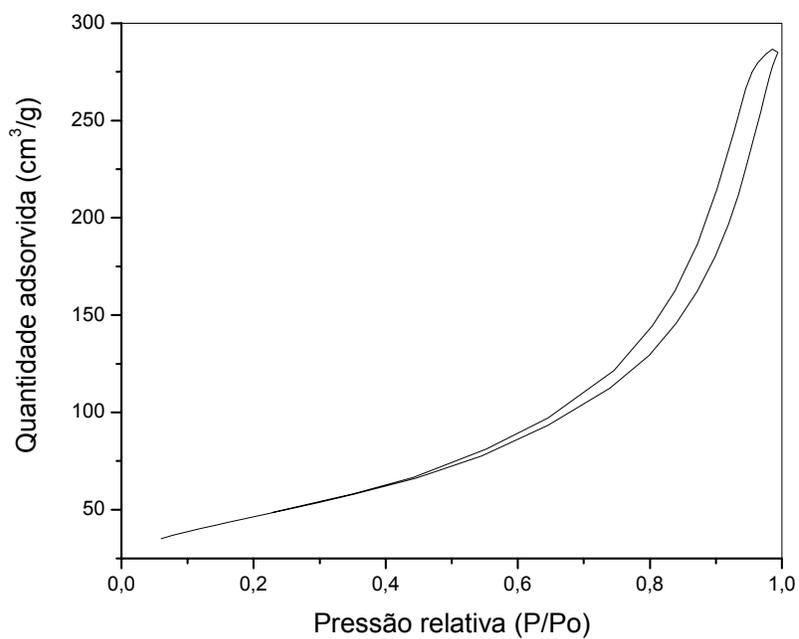


Figura 33: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 2$ (Amostra NZA2).

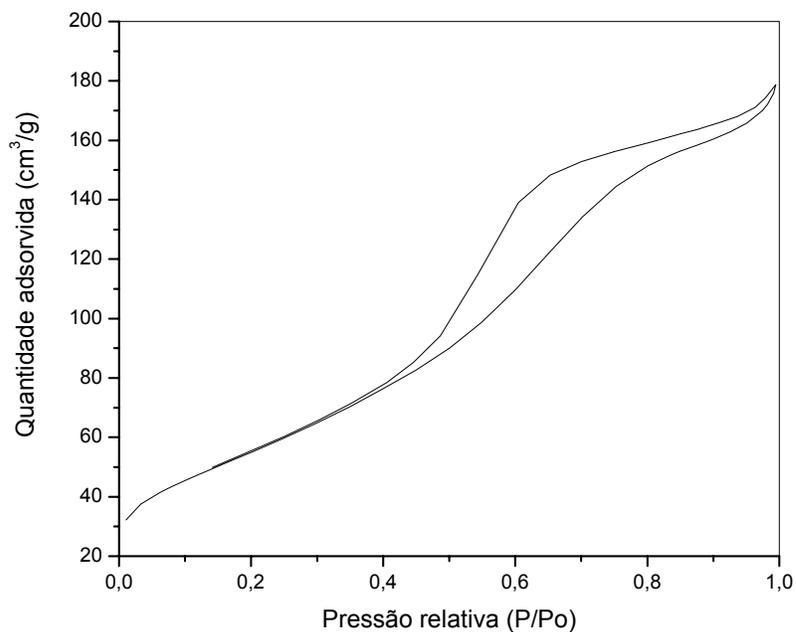


Figura 34: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 1 (Amostra NZA1).

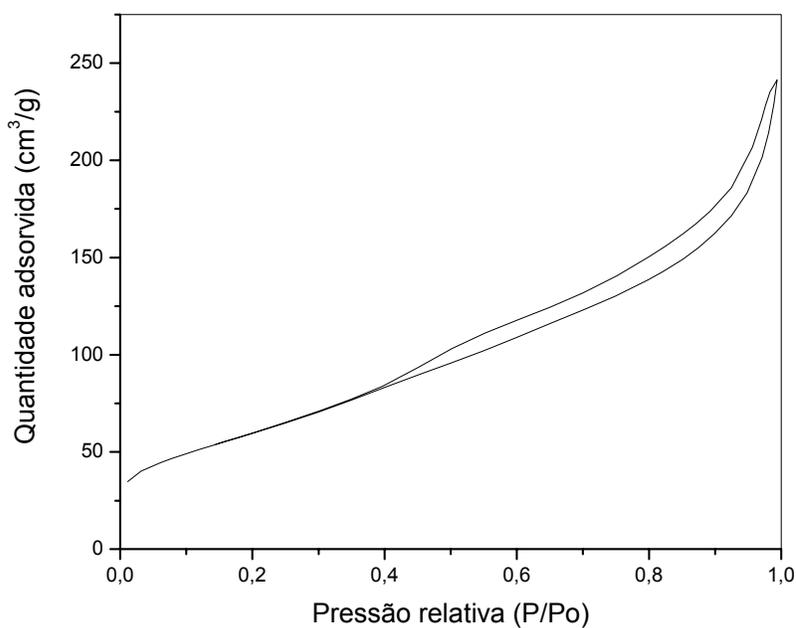


Figura 35: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al = 0,5 (Amostra NZA05).

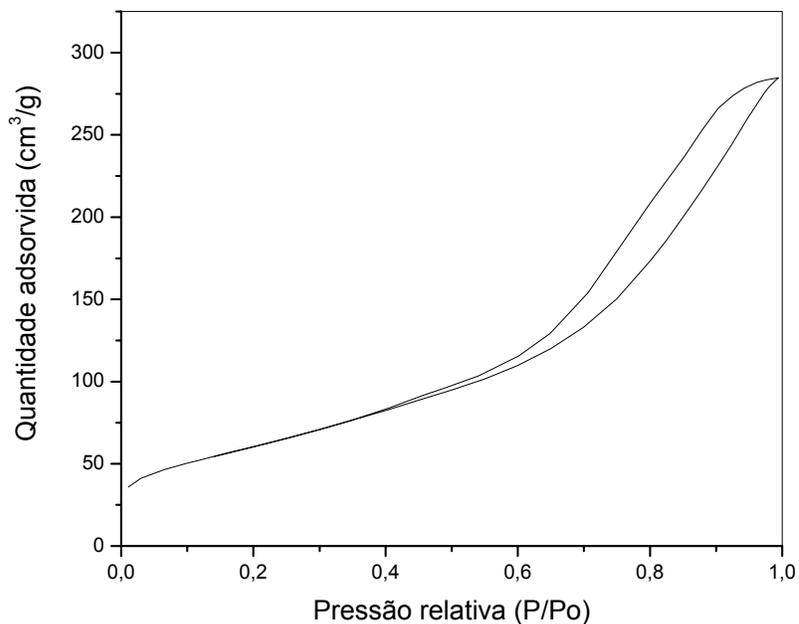


Figura 36: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 0,2$ (Amostra NZA02).

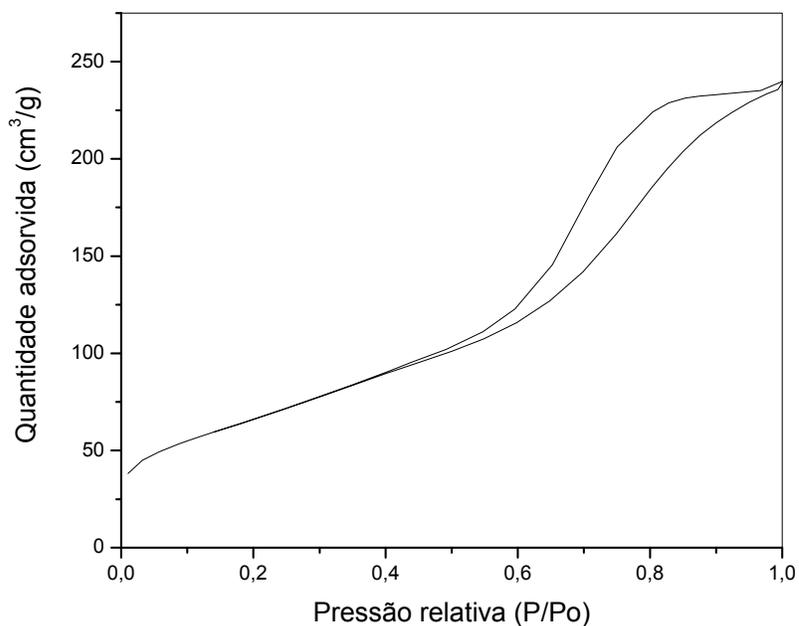


Figura 37: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio e alumínio com razão molar $Zr/Al = 0,1$ (Amostra NZA01).

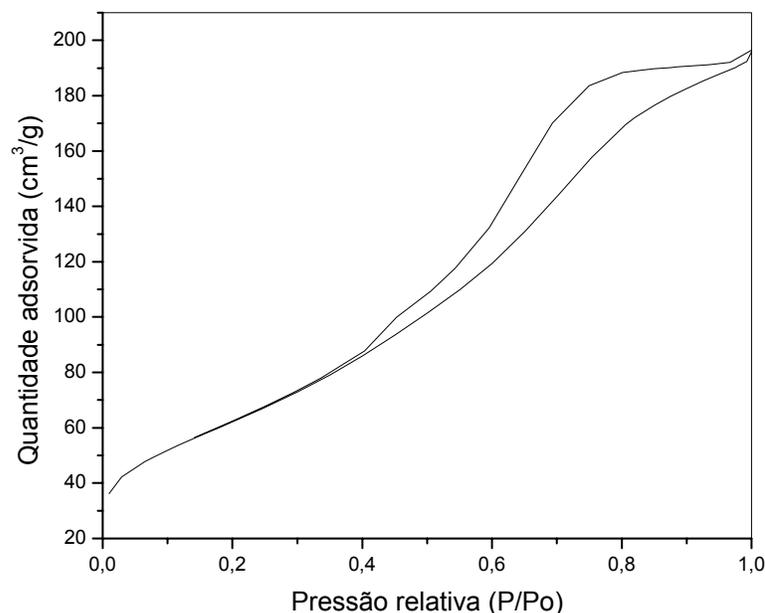


Figura 38: Isotherma de adsorção – dessorção da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio (Amostra NA).

Na Tabela 23 são mostrados o diâmetro médio de poro e o volume de poro dos catalisadores. Observou-se que o tamanho médio de poro se situa na faixa de 42 – 154 Å, característicos de materiais mesoporosos (de 20 e 500 Å).

A adição de alumínio ao óxido de zircônio causou uma variação no diâmetro médio de poros e volume médio de poro, como mostram a Tabela 23 e as Figuras 39 e 40. Pode-se observar uma tendência à diminuição desses parâmetro, embora não haja uma tendência regular. Isto pode ser atribuído ao modelo usado no cálculo do volume de médio de poros (BJH) que considera poros com formato cilíndrico.

Nas Figuras 41 a 49 são mostradas as curvas de distribuição de poros dos catalisadores e na Tabela 24 são apresentados os valores de volume de poro e de diâmetro de poro do máximo dos picos dessas curvas, assim como o tipo de distribuição de poros e. Os valores de dessorção foram usados para calcular a distribuição de tamanho de poro através do modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Tabela 23: Diâmetro médio de poro e volume médio de poro dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02 e NZA01: níquel impregnado em óxidos de zircônio e alumínio nas razões molares $Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; \text{ e } 0,1$, respectivamente.

Amostra	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume médio de poro (cm ³ /g)
NZ	154	0,45
NZA10	100	0,47
NZA5	93	0,53
NZA2	90	0,45
NZA1	43	0,29
NZA05	59	0,39
NZA02	65	0,45
NZA01	51	0,37
NA	42	0,31

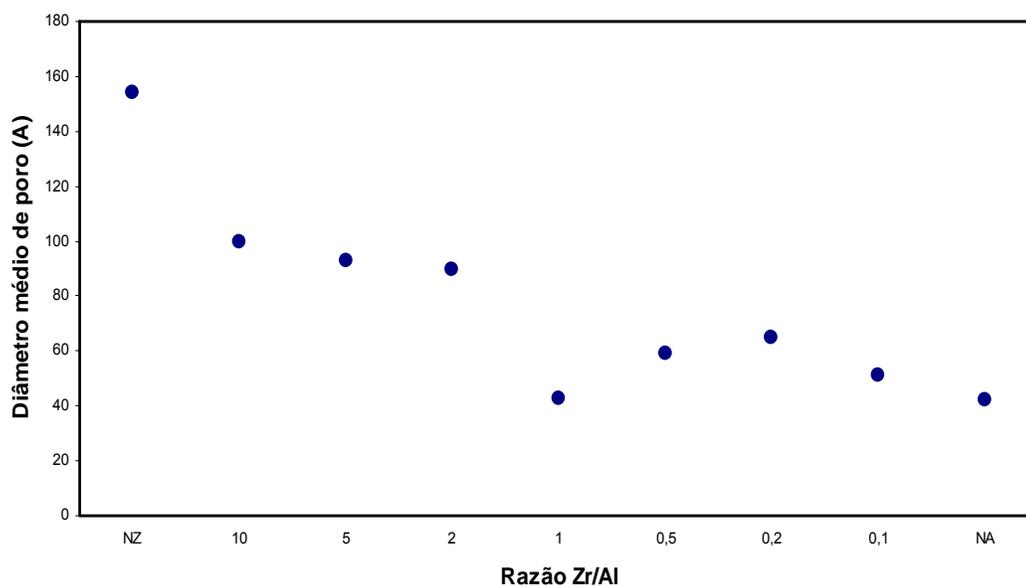


Figura 39: Curva de diâmetro médio de poro em função do teor de zircônio e alumínio nos catalisadores. Amostra NZ: níquel suportado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel suportado em óxido de alumínio.

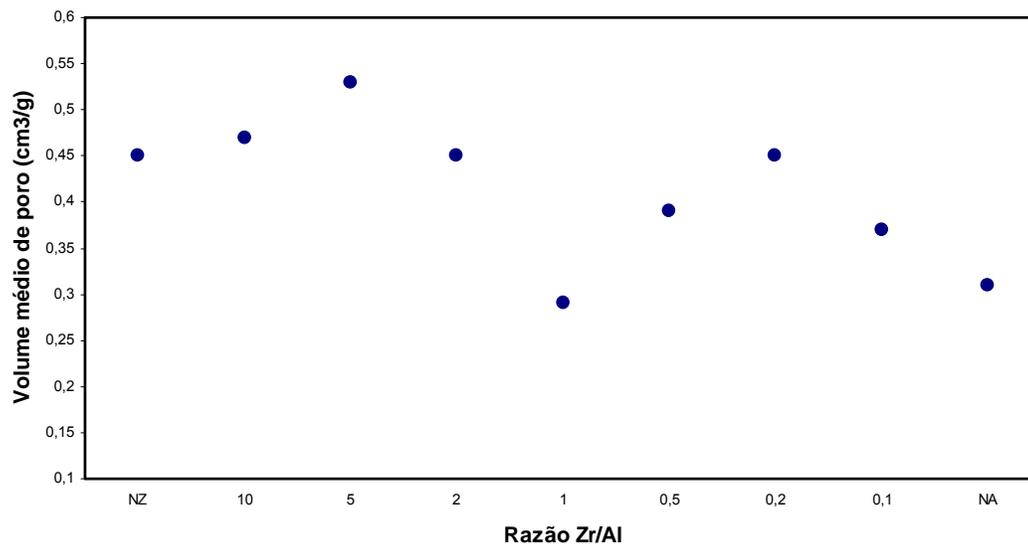


Figura 40: Curva de volume médio de poro em função do teor de zircônio e alumínio nos catalisadores. Amostra NZ: níquel suportado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel suportado em óxido de alumínio.

As curvas de distribuição de volume de poros mostraram que todas as amostras apresentaram poros com diâmetros na faixa de mesoporosos (2-500 Å) e macroporos (> 500 Å). A amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio (Amostra NZ) apresentou uma distribuição de tamanho de poros monomodal com um valor de máximo de volume de poro em 0,54 cm³/g e diâmetro de poro de 182,21 Å. O sólido a base de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA) apresentou uma distribuição de tamanho de poros bimodal cujos valores de volume e diâmetro de poro foram de 0,67 cm³/g e 33,00 Å (primeiro pico), e de 0,79 cm³/g e 53,10 Å (segundo pico). Os materiais com uma maior proporção de zircônio, Amostra NZA10 e NZA5, assim como aqueles com maior proporção de alumínio, Amostras NZA01, NZA02 e NZA05 apresentaram uma distribuição de tamanho de poro bimodal. Os sólidos com valores intermediários de razão molar de zircônio e alumínio, Amostras NZA2 e NZA1 apresentaram uma distribuição monomodal. Observou-se que os materiais com um maior conteúdo de zircônio, Amostras NZ, NZA10, NZA5 e NZA2 apresentaram valores de diâmetro de poros maiores que aquelas com maior conteúdo de alumínio. Isto sugere que o zircônio favorece a formação de poros maiores.

Tabela 24: Distribuição de volume de poro e diâmetro de poro dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA10, NZA5, NZA2, NZA1, NZA05, NZA02 e NZA01: níquel impregnado em óxidos de zircônio e alumínio nas razões molares $Zr/Al = 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; \text{ e } 0,1$, respectivamente.

Amostra	Pico de maior intensidade		Pico de menor intensidade	
	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (Å)
NZ	0,54	182,21	-	-
NZA10	0,55	183,25	0,20	31,97
NZA5	0,62	180,16	0,24	32,42
NZA2	0,59	148,42	-	-
NZA1	0,94	39,90	-	-
NZA05	0,53	37,47	0,16	316,25
NZA02	0,76	74,92	0,29	32,76
NZA01	1,09	63,32	0,25	32,69
NA	0,79	53,10	0,67	33,00

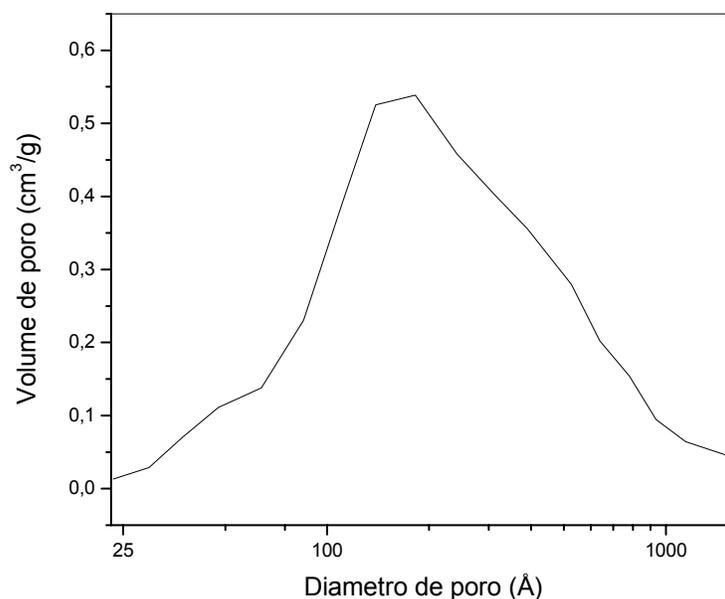


Figura 41: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio (Amostra NZ).

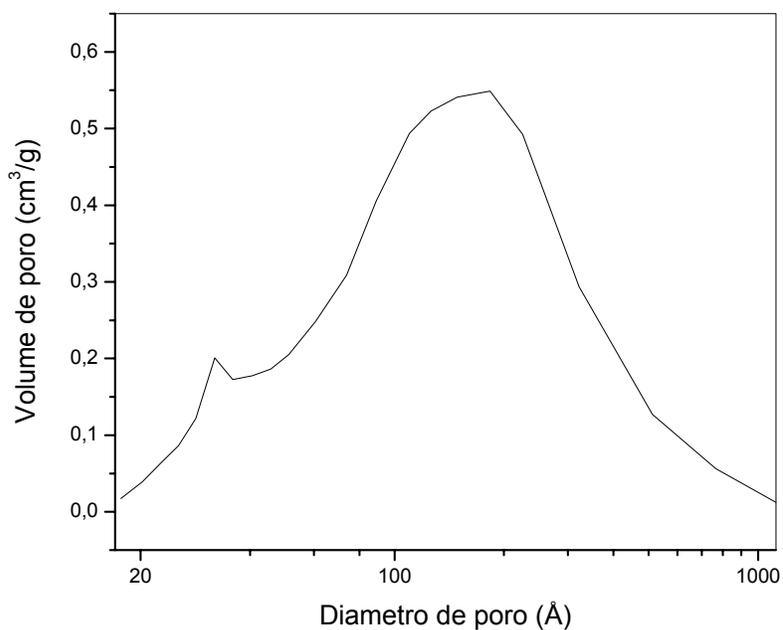


Figura 42: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 10 (Amostra NZA10).

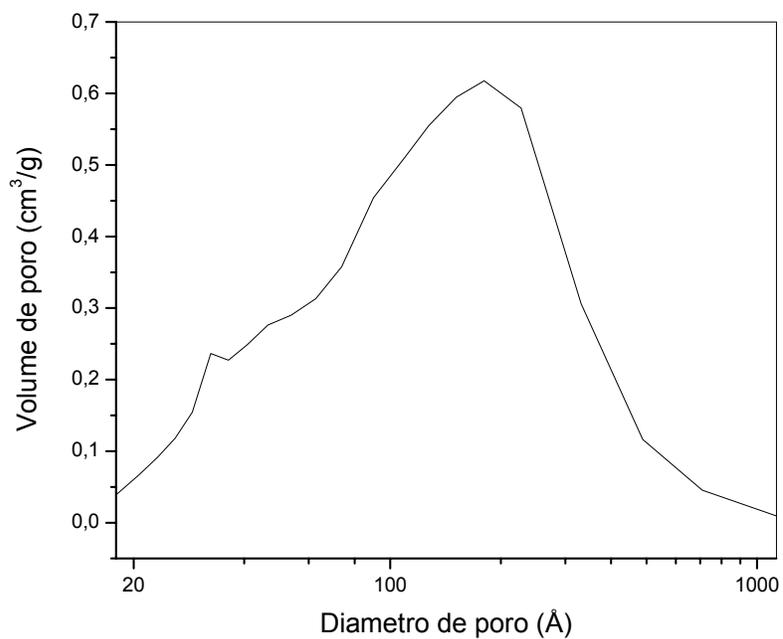


Figura 43: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 5 (Amostra NZA5).

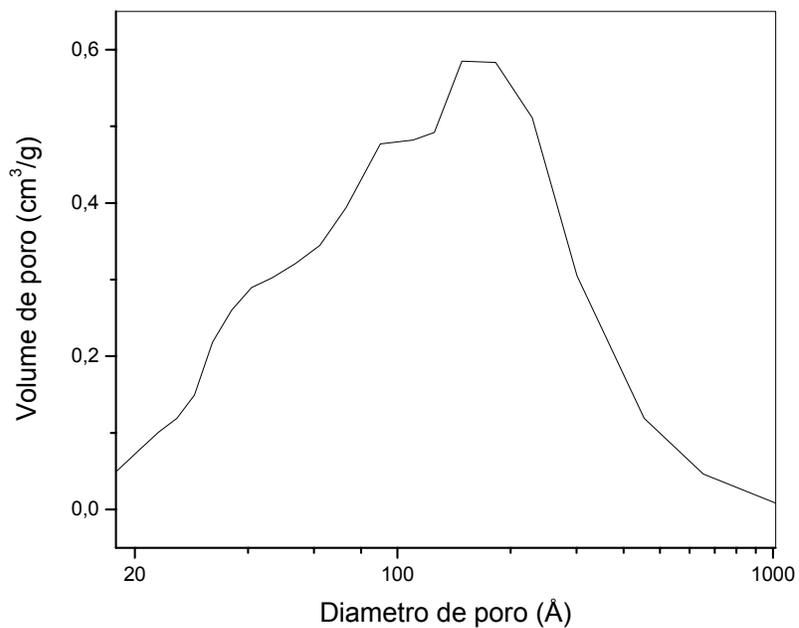


Figura 44 Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 2 (Amostra NZA2).

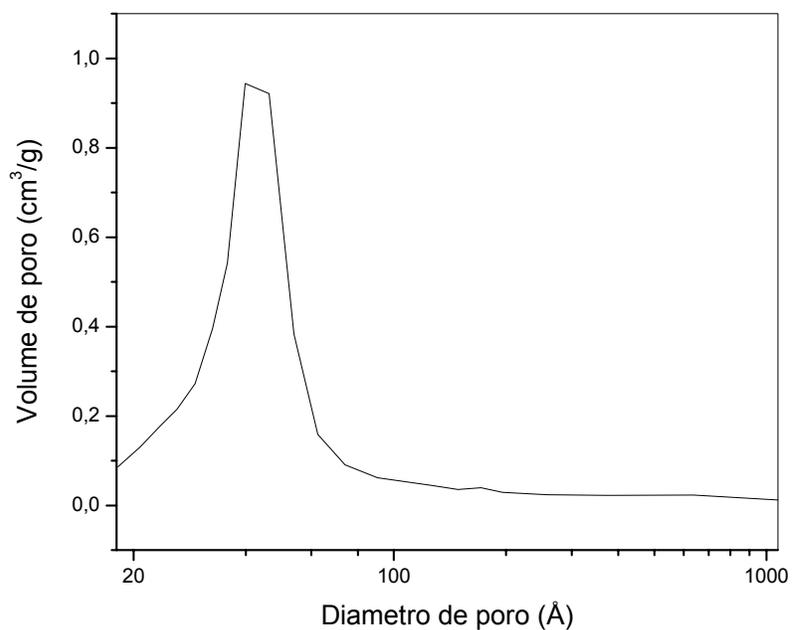


Figura 45: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 1 (Amostra NZA1).

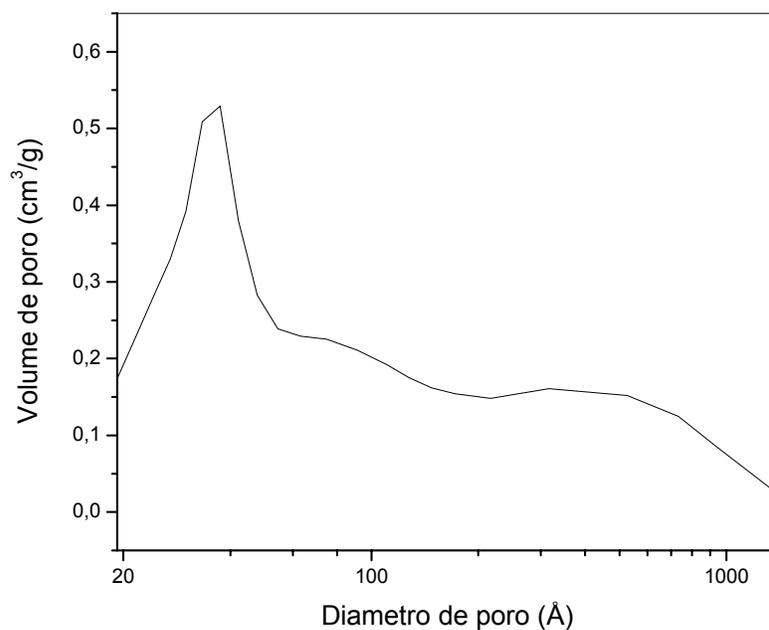


Figura 46: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 0,5 (Amostra NZA05).

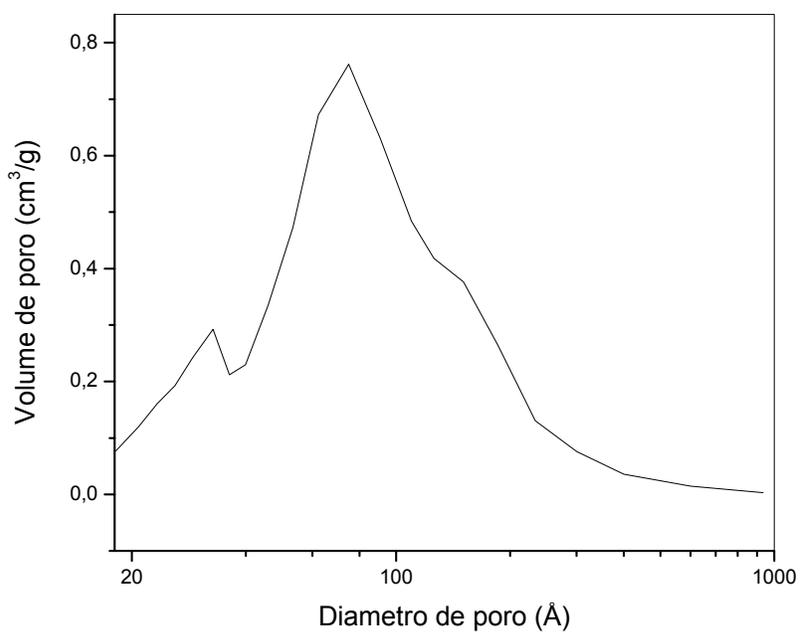


Figura 47: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 0,2 (Amostra NZA02).

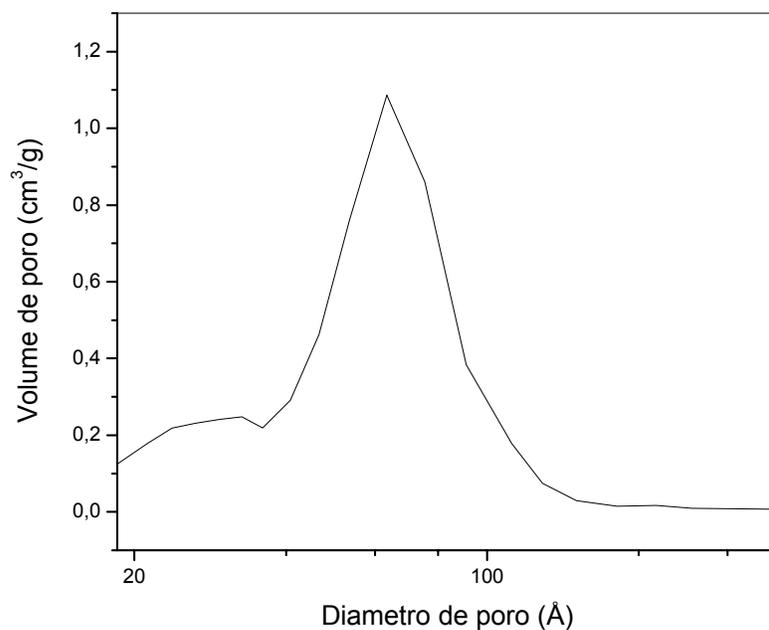


Figura 48: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 0,1 (Amostra NZA01).

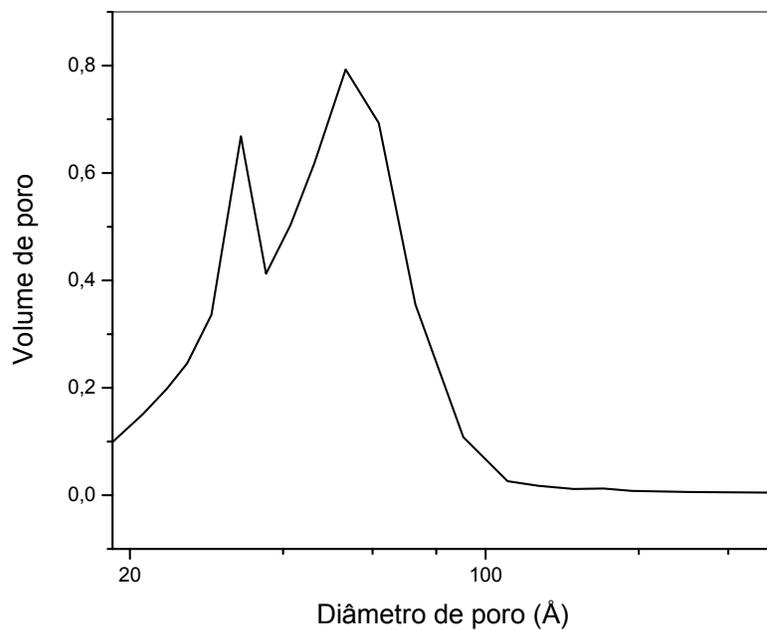


Figura 49: Distribuição do volume de poro em função do diâmetro da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio (Amostra NA).

4.7 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada dos suportes são mostrados na Figura 50. As curvas não apresentaram pico de redução.

Para efeito de comparação, os perfis de redução do óxido de níquel e dos catalisadores são mostrados nas Figuras 51 e 52, respectivamente. O óxido de níquel apresentou um único pico de redução iniciando-se em 276^oC e centrado em 400^oC. Este efeito corresponde ao processo de redução da espécie Ni⁺² a níquel metálico, em concordância com dados da literatura (González-Cortés, 2001; Montoya, 2000). A curva da amostra de níquel impregnado em óxido de zircônio (Amostra NZ), Figura 52 apresenta três picos de redução; o primeiro pouco intenso a 284^oC, este pico observa-se melhor nos anexos, e os outros dois mais intensos a 353 e 509^oC, indicando diferentes graus de interação do níquel com o suporte.

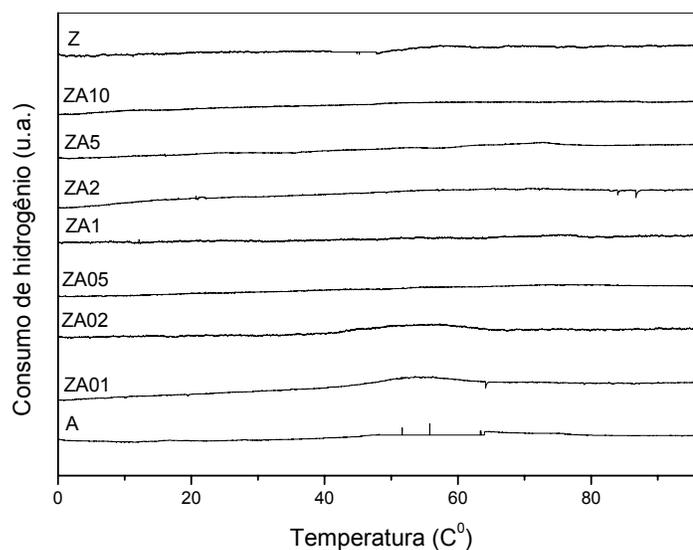


Figura 50: Perfis de TPR dos suportes dos catalisadores. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostra A: óxido de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: sólidos contendo Zr/Al nas razões molares 01, 02, 05, 1, 5 e 10 respectivamente.

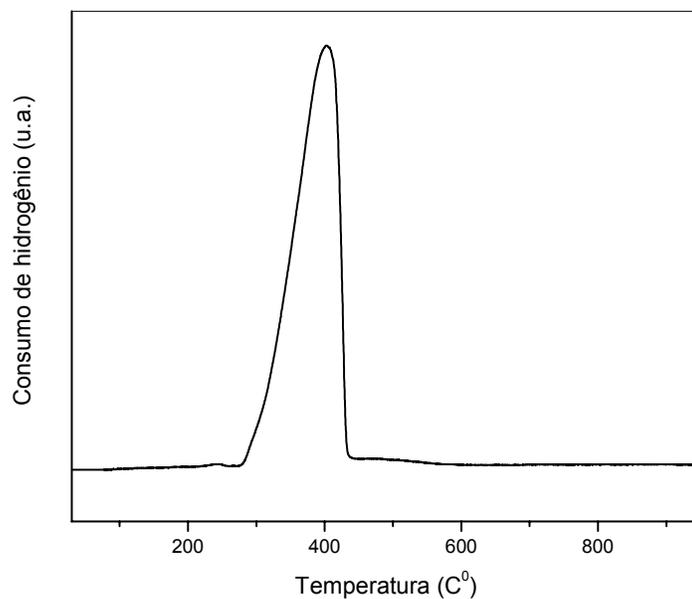


Figura 51: Perfil de TPR do óxido de níquel, NiO.

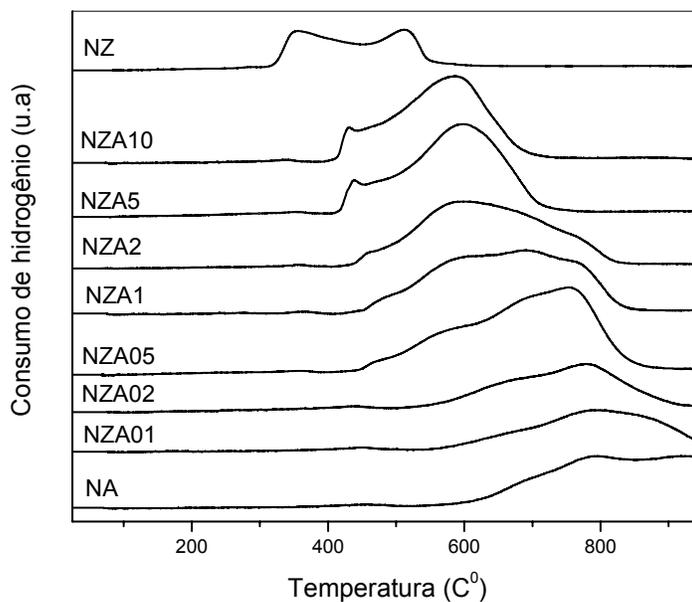


Figura 52: Perfis de TPR dos catalisadores. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em óxidos zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al = 01, 02, 05, 1, 5 e 10 respectivamente.

Como apresentado na Tabela 25, os suportes mistos impregnados com níquel e com uma quantidade mais elevada de zircônio (Amostras NZA10, NZA5 e NZA2, NZA1), apresentam também três temperaturas de redução, mas deslocadas para valores mais altos. Os sólidos que possuem teores mais elevados de alumínio (Amostras NZA05, NZA02 e NZA01) apresentam dois picos de redução, o primeiro sendo muito pequeno e o segundo pico de redução formado torna-se largo. Ao se aumentar a quantidade de alumínio, a temperatura de redução do níquel desloca-se para valores mais altos, mostrando que o alumínio produz uma maior interação como o níquel, com a possível formação de aluminato de níquel (NiAl_2O_4). Isto ocorre devido que pequenas quantidades de alumínio se incorporam no óxido de níquel inibindo a sua redução (Twigg, 2000; Rynkowski, 1993).

Tabela 25: Valores de temperatura dos picos de redução dos catalisadores obtidos por TPR. 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 zircônio e alumínio nas razões molares $\text{Zr/Al} = 01, 02, 05, 1, 5$ e 10 respectivamente.

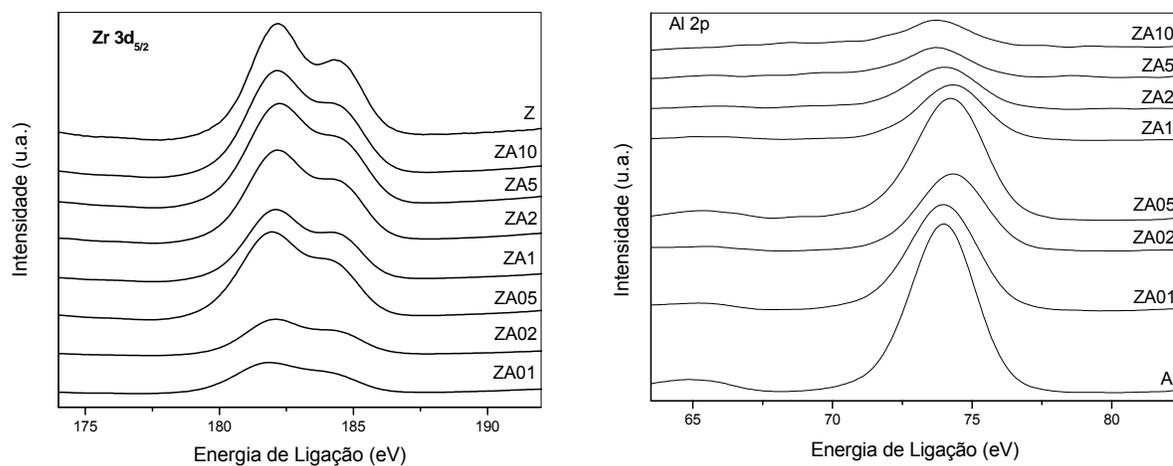
Amostra	Primeiro pico de redução ($^{\circ}\text{C}$)	Segundo pico de redução ($^{\circ}\text{C}$)	Terceiro pico de redução ($^{\circ}\text{C}$)
NZ	284	353	509
NZA10	335	430	582
NZA5	354	440	594
NZA2	356	462	595
NZA1	363	605	687
NZA05	360	752	-
NZA02	433	777	-
NZA01	448	790	-
NA	451	792	918

4.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Na Figura 53 são mostrados os espectros de XPS dos níveis $3d_{5/2}$ do zircônio, dos níveis 2p do alumínio e do nível 1s do oxigênio dos suportes. Na Figura 54, são apresentados os espectros de XPS dos catalisadores. Os valores de energia de ligação e a relação Zr/Al, dos suportes são mostrados na tabela 26 e na Tabela 27 é mostrada a relação Ni/Zr, Ni/Al e Ni/(Zr+Al).

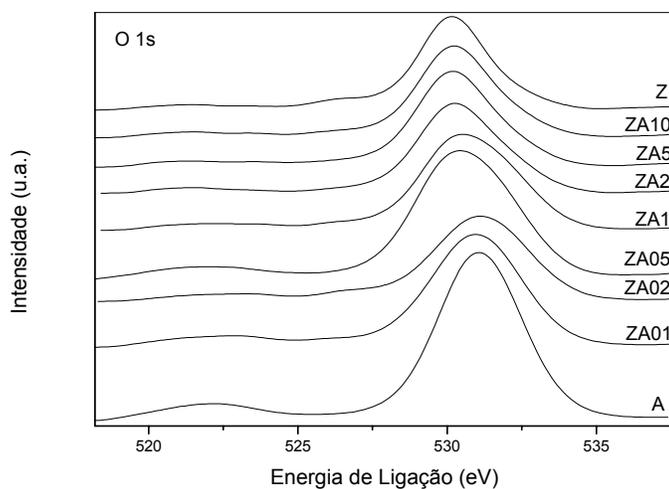
Nos suportes e catalisadores, os valores da energia de ligação do nível $3d_{5/2}$ do zircônio estão na faixa de 181,5 a 182,1 eV que correspondem à espécie Zr^{+4} (Wagner, 1979). Os valores de energia de ligação do nível 2p do alumínio estão situados entre 74,4 e 73,8 eV correspondendo as espécies Al^{+3} . Os níveis de energia de ligação do nível 1s do oxigênio estão entre 530,2 e 531,2 correspondendo as espécies O^{-2} presentes no sólido (Wagner, 1979). Nos catalisadores, os valores de energia de ligação do nível $2p_{3/2}$ do níquel encontram-se na faixa de 855,2 a 856,3 os quais são característicos da espécie Ni^{+2} (Lu, 1998; Wang, 2001). A presença de altos teores de (amostra ZA01) alumínio provocou uma diminuição dos valores das energias de ligação em relação ao óxido de zircônio puro (Amostra Z). Nos catalisadores observou-se que esta diminuição da energia de ligação ocorreu em todas as amostras, devido à presença do níquel que modifica o seu ambiente químico. Pode observar-se tanto nos espectros de XPS dos suportes como nos catalisadores para Zr $3d_{5/2}$ que a intensidade dos picos das curvas diminui com a diminuição da quantidade de zircônio nas amostras, indicando uma menor presença deste elemento na superfície do sólido.

Pode-se observar, pela Tabela 26, que os valores de razão molar Zr/Al superficiais das Amostras ZA10, ZA5, ZA1, ZA02 e ZA01 são distintos dos valores obtidos por EDX (Tabela 3) indicando uma distribuição não uniforme dos metais nos sólidos. No caso das amostras sem níquel, há uma maior concentração de alumínio nas amostras ZA10, enquanto o inverso acontece nos demais sólidos.



(a)

(b)



(c)

Figura 53: Espectros de XPS dos suportes. (a): nível de energia $3d_{5/2}$ do zircônio; (b): nível de energia $2p$ do alumínio; (c): nível de energia $1s$ do oxigênio. Amostra Z: composto de zircônio. Amostra A: compostos de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: sólidos contendo Zr/Al nas razões molares 01, 02, 05, 1, 5 e 10, respectivamente.

Tabela 26: Composição superficial dos materiais obtidos. Amostra A: compostos de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: sólidos contendo Zr/Al nas razões molares 01, 02, 05, 1, 5 e 10 respectivamente.

Amostra	Zr 3d _{5/2} (±0,1)	Al 2p (±0,1)	O 1s (±0,1)	Ni 2p (±0,1)	Razão Zr/Al
Z	182,1	-	530,2	-	-
ZA10	182,0	73,8	530,1	-	9,32
ZA5	182,1	73,8	530,2	-	5,36
ZA2	182,1	74,1	530,2	-	3,16
ZA1	182,0	74,4	530,6	-	1,11
ZA05	181,9	74,3	530,5	-	0,83
ZA02	182,0	74,4	531,2	-	0,24
ZA01	181,7	74,0	531,0	-	0,10
A	-	74,1	531,1	-	-

Tabela 27: Composição superficial dos materiais obtidos. Amostra A: compostos de alumínio. Amostras ZA01, ZA02, ZA05, ZA1, ZA2, ZA5, ZA10: sólidos contendo Zr/Al nas razões molares 01, 02, 05, 1, 5 e 10 respectivamente. A letra N indica a presença de níquel.

Amostra	Zr 3d _{5/2} (±0,1)	Al 2p (±0,1)	O 1s (±0,1)	Ni 2p (±0,1)	Razão Zr/Al	Razão Ni/Al	Razão Ni/Al	Razão Ni/(Zr+Al)
NZ	181,8	-	529,9	855,6	-	0,09	-	0,09
NZA10	181,8	73,4	529,8	855,2	4,28	0,14	0,60	0,11
NZA5	181,9	73,5	529,9	855,4	3,96	0,22	0,86	0,18
NZA2	181,7	73,8	529,9	855,8	2,70	0,16	0,44	0,12
NZA1	181,5	74,0	530,4	855,7	0,73	0,60	0,44	0,25
NZA05	181,6	74,3	530,6	856,0	0,71	0,33	0,23	0,14
NZA02	181,9	74,4	531,2	856,3	0,26	0,53	0,14	0,11
NZA01	181,7	74,1	531,1	856,1	0,13	0,73	0,09	0,08
NA	-	74,1	530,8	855,8	-	-	0,35	0,35

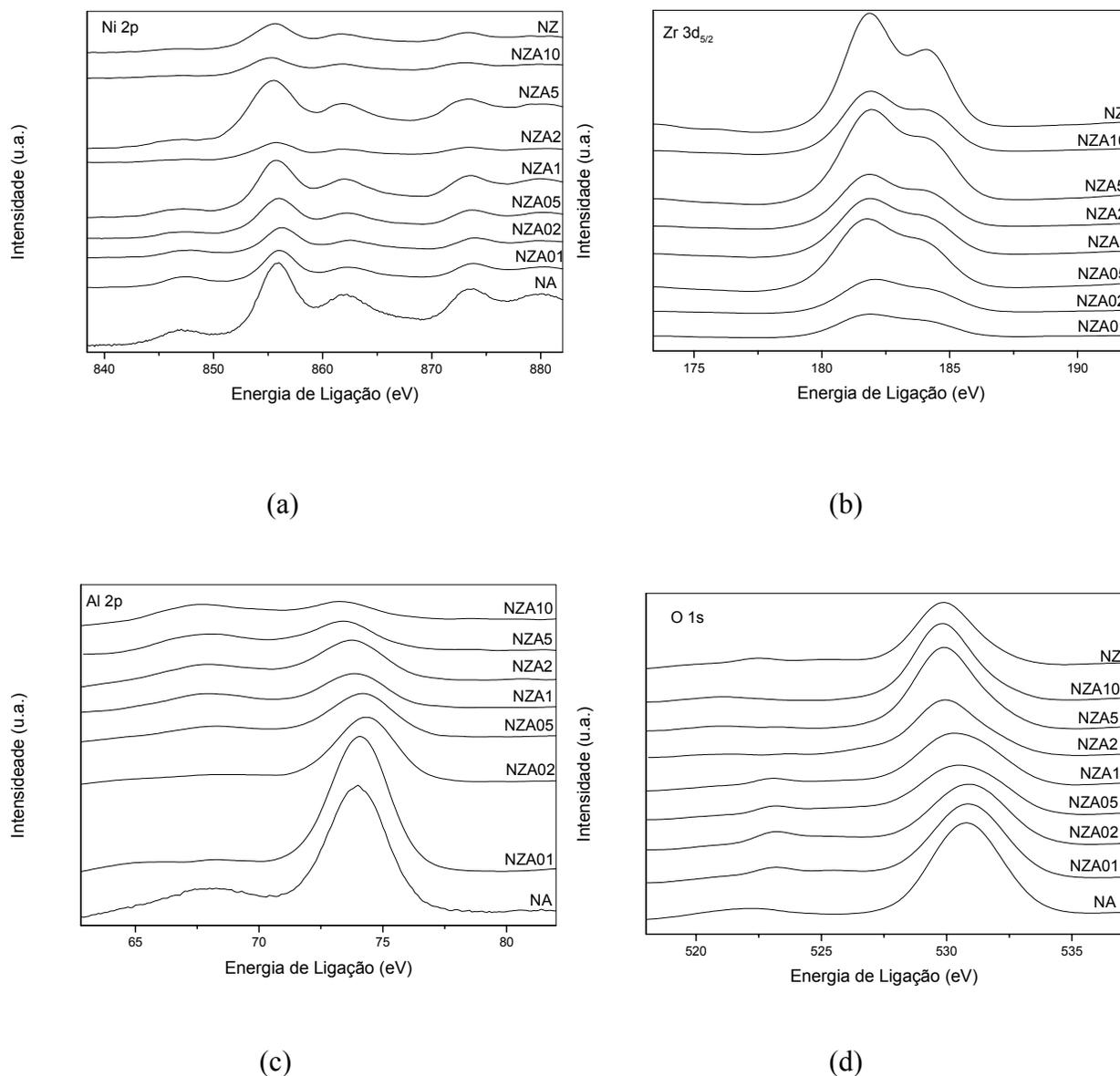


Figura 54: Espectros de XPS dos catalisadores. (a): nível de energia Ni2p; (b): nível de energia 3d_{5/2} do zircônio; (c): nível de energia 2p do alumínio; (d): nível de energia 1s do oxigênio. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NZA01, NZA02, NZA05, NZA1, NZA2, NZA5, NZA10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Zr/Al: 01, 02, 05, 1, 5 e 10 respectivamente.

A razão Ni/(Al+Zr) na superfície variou em função do teor de alumínio nos sólidos, mas não se observa uma tendência regular. A amostra que mostrou maior quantidade de níquel na superfície foi aquela constituída pela alumina pura, seguida daquela com Zr/Al = 1 (NZA1). Por outro lado, o níquel suportado em óxido de zircônio (NZ) e o material com Zr/Al = 0,1, apresentaram os baixos teores de níquel na superfície.

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores de níquel por impregnação, de óxidos puros de zircônio e alumínio, assim como de óxidos mistos desses materiais nas razões molares Zr/Al: 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1, preparados através do método sol-gel de precursores inorgânicos. Estes sólidos apresentaram, na maioria deles, valores de razões Zr/Al mais elevadas que as nominais. Isto sugere que a lavagem do precipitado, durante a preparação do sólido pode causar perdas de alumínio. Além disso, deve-se considerar a cinética lenta da hidrólise dos compostos de alumínio, a temperatura ambiente, quando comparados aos de zircônio. Os teores de níquel nos sólidos mostraram valores mais baixos que os de partida, mas não se observou uma dependência do teor de níquel com a natureza do suporte.

Observou-se que os materiais apresentam a espécie nitrato antes e após da calcinação, indicando que a lavagem do precipitado, durante a preparação do sólido, assim como sua temperatura de calcinação, não foram suficientes para a remoção dessas espécies nos sólidos. Isto sugere que parte dessas espécies permanece ocluída nos materiais, dificultando sua remoção.

O óxido de zircônio produzido mostrou a presença das fases tetragonal e monoclinica nos suportes. Pequenas quantidades de alumínio estabilizaram a fase tetragonal Zr/Al = 10, mas sua adição em maiores quantidades gerou sólidos não cristalinos. Dessa forma, o aumento da carga de alumínio nos suportes retarda o processo de cristalização, o que esta de acordo com outros trabalhos (Klimova, 1998). Isto foi confirmado pelas curvas térmicas, que mostraram que o pico de formação do óxido de zircônio aparece a temperaturas mais elevadas se aumenta a quantidade de alumínio no sólido. As amostras ricas em alumínio Zr/Al= 0,1; 0,2; e 0,5 produziram também a fase γ -alumina.

Esta bem documentado na literatura que as áreas superficiais específicas do óxido de zircônio podem ser alteradas pela presença de outras substâncias, pelo

método de preparação e pela temperatura de calcinação. Neste trabalho, foi observado um aumento da área superficial específica com o aumento da carga de alumínio nos suportes obtendo-se um sólido com área superficial específica mais elevada que aquela utilizada como referência (Amostras com $Zr/Al = 0,5$ e $0,1$). Isto está de acordo com outros trabalhos em que descreveu-se que uma pequena quantidade de zircônio em alumina produzia um sólido com área superficial específica maior que a alumina (Klimova, 1998). Este aumento pode ser atribuído a tensões geradas na rede do sólido deslocando o equilíbrio para a formação de partículas menores uma vez que isto diminui a razão tensão/superfície ou há um efeito da superfície onde o dopante atua como espaçador (Topsoe, 1978). No presente trabalho, o alumínio está principalmente situado na superfície, como confirmaram os resultados de XPS e, dessa forma, o alumínio atua principalmente como agente espaçador na superfície. Esses sólidos apresentam isotermas de adsorção e dessorção típicas de materiais macroporosos contendo mesoporos com poros com formas variadas (placas ou com gargalho estreito e corpo largo). De modo geral, a adição de alumínio ao óxido de zircônio e o aumento de seu teor causou uma diminuição de seu tamanho de poro indicando que o alumínio favorece a mesoporosidade. Ao se adicionar níquel a esses materiais observou-se uma perda de área superficial específica, devido à maior facilidade de sinterização do níquel na superfície dos catalisadores podendo gerar obstrução de alguns poros do suporte.

Os catalisadores de níquel suportados em óxidos de zircônio e alumínio com diferentes razões molares Zr/Al geraram perfis de redução diferentes em função do teor dos metais. Observou-se que a presença de alumínio dificultou a redução do íon Ni^{+2} a níquel metálico e este efeito aumentou com o teor de alumínio. Seguindo esta tendência o catalisador que contém somente óxido de alumínio foi o que apresentou a temperatura de redução mais elevada. Diversos trabalhos (Twigg, 2000; Richardson, 1996 e 1998) mostraram que, na impregnação da alumina com solução de nitrato de níquel e posterior calcinação, uma pequena quantidade de óxido de alumínio pode se dissolver e ser incorporado no óxido de níquel dificultando a sua redução, com a conseqüente formação do aluminato de níquel, com estabilidade térmica mais elevada (Lamber, 1991; Rynkowski, 1993). Na redução do aluminato de níquel a difusão dos íons de oxigênio é a etapa limitante, e então, o processo é lento. A polarização da ligação $Ni-O$, pelo alumínio, também explica porque as

temperaturas de redução do aluminato de níquel são mais elevadas que aquelas do óxido de níquel. (Scheffer, 1988). Os resultados de TPR sugerem que quantidades de alumínio mais elevadas no suporte dos catalisadores conduz a formação de maiores quantidades de aluminato de níquel. Possivelmente o aluminato de níquel formado esta presente em uma forma finamente dividida não podendo ser detectado por difração de raios X.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a adição de distintas quantidades de alumínio ao óxido de zircônio geram catalisadores de níquel suportado, sobre esses materiais, com características distintas. A Tabela 28 mostra as principais características desses sólidos. Pode-se observar que o catalisador de níquel suportado em alumina apresenta o maior teor de níquel na superfície sugerindo ser o mais promissor para a reação de reforma a vapor de gás natural, devido que o níquel é a fase ativa. Entretanto este sólido mostra uma elevada temperatura de redução e tendência a formar aluminato de níquel, características indesejáveis aos catalisadores de reforma a vapor. Comparando as características dos diferentes materiais obtidos, pode-se concluir que o sólido com razão molar Zr/Al = 1 é o catalisador mais promissor para a reforma a vapor, uma vez que apresenta um elevado teor de níquel na superfície, uma alta área superficial especifica e uma temperatura de redução comparativamente baixa facilitando a formação do níquel metálico (fase ativa).

Tabela 28: Principais características dos catalisadores obtidos.

Amostra	Fase (s) Identificada (s)	Sg (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)	1 ^o pico redução	Ni/(Zr+Al) (superficial)	Forma dos poros
NZ	M+T	95	154	284	0,09	placas
NZA10	T	153	100	335	0,11	placas
NZA5	γ -Al ₂ O ₃ + T	171	93	354	0,18	placas
NZA2	Não cristalino	186	90	356	0,12	placas
NZA1	Não cristalino	187	43	363	0,25	Gargalo estreito e corpo largo
NZA05	γ -Al ₂ O ₃ + T	210	59	360	0,14	placas
NZA02	γ -Al ₂ O ₃ + T	222	65	433	0,11	placas
NZA01	γ -Al ₂ O ₃ + T	249	51	448	0,08	placas
NA	γ -Al ₂ O ₃	226	42	451	0,35	Gargalo estreito e corpo largo

6. CONCLUSÕES

- 6.1** Os óxidos de zircônio puros ou dopados com alumínio podem ser obtidos por métodos de precipitação à temperaturas ambientes, seguido de calcinação. De modo geral os sólidos apresentaram teores de alumínio inferiores a os previstos, o que foi atribuído às diferentes cinéticas de precipitação dos compostos de zircônio e de alumínio ou de perdas na lavagem do precipitado. Dispersando-se esses materiais em solução de nitrato de níquel, são obtidos sólidos com diferentes teores de níquel em função da natureza do suporte. Em todos os casos o níquel está preferencialmente situado na superfície do sólido.
- 6.2** A adição de pequenas quantidades de alumínio ($Zr/Al = 10$) estabiliza a fase tetragonal do óxido de zircônio. Entretanto, a adição de alumínio ($Zr/Al = 0,1; 0,2; 0,5; 1$ e 5) gera compostos amorfos aos DRX, indicando que a presença de alumínio retarda o processo de cristalização do óxido de zircônio. Em temperaturas superiores, estes sólidos cristalizam para formar as fases de óxido de zircônio tetragonal e monoclinico, óxido de alumínio e aluminato de níquel.
- 6.3** Adicionando-se alumínio ao óxido de zircônio observa-se um aumento da área superficial específica e este efeito aumenta com a carga de alumínio nos suportes. O sólido com razão molar $Zr/Al = 0,1$ é o que apresenta maior área superficial específica.
- 6.4** A presença de alumínio em óxido de zircônio dificulta a redução do íon Ni^{+2} a Ni^0 , este efeito aumenta com o teor de alumínio no sólido. Seguindo esta tendência o catalisador de níquel suportado em óxido de alumínio é o que apresentou uma temperatura de redução mais elevada.

- 6.5** O catalisador contendo zircônio e alumínio na razão molar $Zr/Al = 1$ possui elevado teor de níquel na superfície e alta área superficial específica, além de apresentar facilidade de redução, facilitando a formação do níquel metálico considerado a fase ativa do catalisador na reforma a vapor de metano. Dessa forma, é um sólido promissor para esta reação.