7. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a realização de outros estudos como:

- **7.1** Avaliação da atividade, seletividade e estabilidade destes catalisadores na reação de reforma a vapor de metano.
- **7.2** Estudo do efeito de diferentes temperaturas de calcinação em relação à área superficial especifica e à redutibilidade do níquel destes catalisadores.
- 7.3 Estudo da influência de catalisadores de níquel suportado em óxidos de zircônio e alumínio contendo um segundo metal (rutênio, irídio) destinados à reação de reforma de metano.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AARON, W.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure and properties.** New York: Chapman & Hill, 1993.

ARMOR J.N. The multiples roles for catalysis in the prodution of H_2 . Applied Catalysis: A- General, v. 176, n.2, p.159 – 176. 1999

BERNAL, C.; BOLDARINI, A.; BREVIGLIERI, S.; GOMES, E. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – Dsc. **Química Nova**, v.25, n. 5, p.849-855, 2002.

BUENO, A. W. Manual de espectroscopia vibracional. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

BURGESS, J. Metal ions in solution. New York: John Wiley & Sons. 1978.

BURRIEL, F.; LUCENAS, F.; ARRIBAS, S. **Química analítica cuantitativa**. Madrid: Paraninfo, 1964.

BUTLER, G.; CAIRNS, J.A.; SCOTT, K.T. **Methanation and steam reforming catalyst.** UK Patent Aplication GB 2 188 251, 30 Sep. 1987.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v.77, n. 4, p.299-314, 2003.

CARDOSO, D. Introdução à catálise heterogênea. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Moderna. 1981.

COSTA, A.L. Efeito das condições de preparação do óxido sulfatado de zircônio contendo ferro. Salvador, 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Feral da Bahia. COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química inorgánica avanzada**. México: Limusa, 1996.

Das VIRGENS, F.C. Efeito do método de preparação nas características texturais do oxido de zircônio contendo cromo, alumínio ou tório. Salvador, 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Feral da Bahia.

DAVIS, B.H. Effect of pH on crystal phase of ZrO₂ precipitated from solution and calcined at 600°C. **Journal of American Ceramic Society**, v. 67 C-168. 1984.

DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie International Edition English**, v.10, n.6, p.363-, 1971.

DROGUETT, S. **Elementos de catalise heterogênea.** Washington, D.C.: OEA., 1983.

DUCHET, J.C.; TILLIETTE, M.J.; CORNET, D. Preparation and stabilization of high specific area zirconia carriers. **Catalysis Today**, v.10, n. 4, p. 507-520, 1991.

DURAND-KEKLIKIAN, L.; HAQ, I.; MATIJEVIĆ, E. Preparation and characterization of well-defined colloidal nickel compounds. **Colloids and Surfaces: A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 92, p. 267-275, 1994.

ESTELLE, J.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; SERRA, M.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors. **Solid State Ionics**, v. 156, n. 1-2, p 233–243, 2003.

FARAUTO, R.J.; Bartholomew, C.H. **Fundamentals of industrial catalytic processes.** Lisboa: Chapman & Hall, 1987.

FERNANDES, J. Química analítica qualitativa. São Paulo: Hemus, 1982.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FREEMAN, B.; LEE, S.; ADELE, R. Infrared spectra and characteristic frequencies ~700-300cm⁻¹. New York: Intercience, 1968.

GAO, P.; MENG, L. J.; DOS SANTOS, M. P.; TEIXEIRA, V.; ANDRITSCHKY, M. Study of ZrO₂/Al₂O₃ multilayers. **Vacuum,** v. 64, n. 3-4, p. 267-273, 2002.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GÓMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalysis. **Catalysis Today**, v. 35 p. 293-317, 1997.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L.; OROZCO, J.; FONTAL, B. Oxidative transformation of methane on 1.5 mol % Sr⁺²/La₂O₃-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis: A-General**, v. 213, n. 2, p. 259–271, 2001.

HENRY, M.; JOVILET, P.; LIVAGE, J. Aqueous chemistry of metal cations. **Structure and Bonding**, v. 77, p. 153-206, 1991.

HUBERT J.; ASHA K.. V.; ARULDHAS, G.; DAMODARAN, A. D.; WARRIER, K. FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol–gel aluminium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v.131, n.1, p. 181-184, 1997.

JONES, R. W. **Fundamental principles of sol-gel technology**. London: Institute of Metals Publisher, 1989.

JUNG, K. T.; BELL, A. T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. **Journal of Molecular Catalysis: A-Chemical**, v. 163, n. 1-2, p. 27-42, 2000.

KIJENSI, J.; BAIKER, A. Acidic sities on catalyst surfaces and their determination. **Catalysis Today**, v. 5, n. 1, p. 1-120, 1989.

KIKKAWA, S.; KIJIMA, A.; HIROTA, K.; YAMAGUCHI, O. Soft solution preparation methods in a ZrO₂-Al₂O₃ binary system. **Solid State Ionic,** v. 151, n. 1-4, p. 359-364, 2002.

KLIMOVA, T.; ROJA, M.; CASTILLO, P. CUEVAS, R.; RAMIRES, J. Caracterization of $Al_2O_3 - ZrO_2$ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol – gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 20, n. 4-6, p. 293-306, 1998.

LAMBER R.; SCHULZ – EKLOFF, G. Characterization of microstructures in nickel alumina catalysts by analytical electron microscopy. **Surface Science**, v. 258, p. 107, 1991.

LE PAGE, J.-F.; COSYNS, J.; COURTY, E. F.; et al. **Applied heterogeneous** catalysis, design, manufature and use of solid catalysts. Paris: Institut Français du Pétrole Publications. 1987.

LEE, J. D. Química inorgânica. São Paulo: Editora Edgard Blücher. 1996.

LIVAGE, J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. **Catalysis Today**, v.41, n. 1-3, p. 3-19, 1998.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHES, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemical**, v.18, p. 259-341, 1998.

LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU. Y.; SHEN, S. Mechanistic investigation on the partial oxidation of methane to synhtesis gas over a nickel-on-alumina catalyst. **Applied Catalysis: A- General,** v. 174, n. 1-2, p. 121-128, 1998.

MAITY, S.K.; RANA, M. S.; SRINIVAS, B. N.; BEJ, S. K.; MURALI DHAR, G.; PRASADA RAO, T. S. R. Characterizarion and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts. **Journal of Molecular Catalysis: A- Chemical**, v.153, n. 1-2, p. 121–127, 2000.

MALUF, S.; ASSAF, E.; Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova**, v. 26, p. 181 – 187, 2003.

MASTELARO, V.; BRIOIS, V.; SOUZA, D.; SILVA, C. Structural studes of a ZrO₂-CeO₂ doped system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 2, p. 273-282, 2003.

MARTURANO, M.; AGLIETTI, E.; FERRETI, O. Nature of Ni-Al developed phases during thermal activation in relation to the preparation techniques. Part I: calcinations. **Thermochimica Acta**, v. 336, n. 1-2, p. 47-54, 1999.

MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA, R.; DAS, R. Statistical optimization of conditions for the hydrothermal precipitation of boehmite. **Hydrometallurgy**, v. 58, n. 2, p. 169–174, 2000.

MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA, R.; DAS, R. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. **Materials Letters**, v. 42, n. 1-2, p.38–45, 2000.

MONTOYA, J.; ROMEO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; DEL ANGEL, C.; MONZON, A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO-CeO catalysts prepared by sol-gel. **Catalysis Today**, v. 63, n. 1, p. 71-85, 2000.

MOREAU, S.; GERVAIS, M.; DOUY, A. Formation of metastable solid solution in the ZrO₂-rich part of the system ZrO₂-Al₂O_{3.} **Solid State Ionics**, v.101-103, p. 625-631, 1997.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in catalysis: a introduction**. Alemanha: VCH Publishers. 1993.

NYQUIST, R.A.; KAGEL, R. O. **Infrared spectra of inorganic compounds**. Orlando: Academic Press. 1971.

PARERA, J. M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. **Catalysis Today**, v. 15, n. 3-4, p. 481-490, 1992.

PATIL, P.S.; KADAM L. D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. **Applied Surface Science**, v.199, n.1-4, p. 211–221, 2002.

PEJOVA, B.; KOCAREVA, T.; NAJDOSKI, M.; GROZDANOV, I. A. Solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films. **Applied Surface Science**, v.165, n. 4, p. 271-278, 2000.

PEÑA, M.A.; GOMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.; New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis: A- General**, v. 144, n. 1-2, p. 7 – 57, 1996.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3-4, p. 281-305, 1997.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v.41, n. 1-3, p. 129-137, 1998.

RANGEL, M.C. **Processo sol-gel processos recentes na área e suas aplicações.** Campinas, 1988. Exame de Qualificação (Doutorado em Química) - Universidade de Campinas.

REDDY, B.; CHOWDHURY, B.; SIMIRNIOTIS, P. An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂–ZrO₂, TiO₂–SiO₂, TiO₂–Al₂O₃, SiO₂–ZrO₂, and SiO₂–TiO₂–ZrO₂ mixed oxides. **Applied Catalysis: A- General**, v. 211, n. 1, p. 19-30, 2001.

RICHARDSON, J.; TURK B.; TWIGG, M. Reduction of model steam reforming catalysts: effect of oxide additives. **Applied Catalysis: A-General**, v. 148, n. 1, p. 97 – 112, 1996.

RICHARDSON, J.; TWIGG, M. Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃ association of Al⁺³ ions with NiO. **Applied Catalysis: A- General,** v.167, n. 1, p. 57-64, 1998.

ROH, H. -S.; JUN, K.- W.; DONG, W.-S.; CHANG, J.-S.; PARK, S.-E.; JOE Y.-I. Highly active and stable Ni/Ce–ZrO2 catalyst for H₂ production from methane. **Journal of Molecular Catalysis: A- Chemical,** v. 181, n. 1-2, p. 137-142, 2002.

ROH, H.-S.; JUN, K.-W.; PARK, S.-E. Methane-reforming rections over Ni/Ce-ZrO₂/ θ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis: A- General**, v.251, n. 2, p. 275-283, 2003.

ROSTRUP-NIELSEN J.R., DYBKJAER, C.L.B., Steam reforming opportunities and technology. In LASA, H.I.; DOVGU, G.; RAVELLA, A. **Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products**. Dordrecht: Klumer Academic Publishers. 1991. p. 249.

ROSTRUP-NIELSEN J. R. Production of synthesis gas. **Catalysis Today**, v.18, n. 4, p. 305 – 324, 1993.

RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 106, n. 1, p. 73-82, 1993.

Halawy, S. A.; MOHAMED A. M. The use of MoO_3 and NiO (pure or mixed) oxide catalysts in the decomposition of KMnO₄. **Thermochimica Acta**, v., 345, n. 2, p. 157-164, 2000.

SOHN, J.R.; LEE, S.Y. High catalytic activity of NiO-ZrO₂ modified with WO₃ for ethylene dimerization. **Applied Catalysis: A- General,** v.164, n. 1-2, p. 127-140, 1997.

SRINIVASAN, R.; WATKINS, T.R.; HUBBARD, C. R.; DAVIS, B. H. Sulfated zirconia catalysts – the crystal phases and their transformations. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 4, p. 725, 1995.

ŠTEFANIĆ, G.; MUSIĆ, S.; GRŽETA, B.; POPOVIĆ, S.; SEKULIĆ, A. Influence of pH on the stability of low temperature t-ZrO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** v. 59, n. 6-7, p. 879-885, 1998.

ŠTEFANIĆ, G.; MUSIĆ, S.; GRŽETA, B.; POPOVIĆ, S.; FURIĆ, K. Formation of ZrO₂ by the thermal decomposition of zirconium salts. **Croatica Chemica Acta**, v. 69, n. 1, p. 223-239, 1996.

SZABÓ, Z.; KALLÓ, D. **Contact catalysis**. New York: Elsevier Scientific Publishing. 1976.

TANABE, k.; MOSONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H. **New solid acids and bases, their catalytic properties**. New York: Elsevier Science Publishing, 1989.

TRIMM, D.; Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalisis Today**, v. 37, n. 3, p. 233 – 238, 1997.

TWIGG, M. V. Catalyst hanbook. London: Mason Publishing, 1997.

TWIGG, M.; RICHARDSON, J. Effects of alumina incorporation in coprecipitated NiO-AL₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis: A- General**, v. 190, n. 1-2, p. 61 – 72, 2000.

VOGEL, A. Química analítica cuantitativa. Buenos Aires: Kapelusz, 1953.

WAGNER, C.; RIGGS, W.; MOULDER, J.; DAVEIS, L. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minesota (USA): Perkin-Elmer Corporation, 1979.

WANG, J. A.; VALENZUELA, M. A.; SALMONES, J.; VÁSQUES, A.; GARCIA-RUIZ, A.; BOKHIMI, X. Comparative study of nanaocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. **Catalysis Today**, v. 68, n. 1-3, p. 21-30, 2001.

WANG, J.; LIN, D.; HU, Y.; ZHENG, G.; HU, Z.; CHEN, Y. Dispersion of NiO supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂/ γ -Al₂O₃ supports. **Journal of Solid State Chemistry** v.157, n. 2, p. 274-282, 2001.

YAO, N.; XIONG, G.; ZHANG, Y.; HE, M.; YANG, W. Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol–gel method. **Catalysis Today**, v 68, n. 1-3, p. 97-109, 2001.

9. ANEXOS



Figura 55: Curva termogravimétrica (TG) do precursor de óxido de zircônio (Amostra Z).



Figura 56: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 10 (Amostra ZA10).



Figura 57: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 5 (Amostra ZA5).



Figura 58: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 2 (Amostra ZA2).



Figura 59: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 1 (Amostra ZA1).



Figura 60: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 0,5 (Amostra ZA05).



Figura 61: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 0,2 (Amostra ZA02).



Figura 62: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 0,1 (Amostra ZA01).



Figura 63: Curva termogravimétrica (TG) do precursor óxido de alumínio (Amostra A).



Figura 64: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio (amostra NZ).



Figura 65: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 10 (Amostra NZA10).



Figura 66: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 5 (Amostra NZA5).



Figura 67: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 2 (Amostra NZA2).



Figura 68: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 1 (Amostra NZA1).



Figura 69: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 0,5 (Amostra NZA05).



Figura 70: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 0,2 (Amostra NZA02).



Figura 71: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado no composto de zircônio e alumínio na razão molar Zr/AI = 0,1 (Amostra NZA01).



Figura 72: Curva termogravimétrica (TG) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio (amostra NA).



Figura 73: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de zircônio (Amostra Z).



Figura 74: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 10 (Amostra ZA10).



Figura 75: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 5 (Amostra ZA5).



Figura 76: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 2 (Amostra ZA2).



Figura 77: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 1 (Amostra ZA1).



Figura 78: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 0,5 (Amostra ZA05).



Figura 79: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 0,2 (Amostra ZA02).



Figura 80: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI = 0,1 (Amostra ZA01).



Figura 81: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de alumínio (Amostra A).



Figura 82: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio (amostra NZ).

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/AI = 10 (Amostra NZA10).

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/AI = 5 (Amostra NZA5).

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/AI = 2 (Amostra NZA2).

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/AI = 1 (Amostra NZA1).

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/AI = 0,5 (Amostra NZA05).

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/AI = 0,2 (Amostra NZA02).

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/AI = 0,1 (Amostra NZA01).

Figura 90: Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio (amostra NA).

Figura 91: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio (Amostra NZ).

Figura 92: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=10 (Amostra NZA10).

Figura 93: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=5 (Amostra NZA5).

Figura 94: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/AI=2 (Amostra NZA2).

Figura 95: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=1 (Amostra NZA1).

Figura 96: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,5 (Amostra NZA05).

Figura 97: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,2 (Amostra NZA02).

Figura 98: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio e alumínio com razão molar Zr/Al=0,1 (Amostra NZA01).

Figura 99: Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA).