

Catalisadores Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃ para reforma do metano

L. S. Neiva^{1*}, P. T. A. Santos¹, L. Gama¹, H. M. C. Andrade²; R. H. G. A. Kiminami³; A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil. E-mail: ²Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química – Campus Universitário de Ondina, s/n – Salvador – BA, Brasil.

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais – Rod. Washington Luiz, km 235 – São Carlos – SP, Brasil.

(Recebido em 12/10/2007; revisado em 15/11/2007; aceito em 28/11/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho tem o objetivo de desenvolver catalisadores do tipo Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃ para aplicá-los na reação catalítica de reforma a vapor do metano. Os suportes catalíticos de α -Al₂O₃ modificados com 0,005 e 0,001 moles de cério foram obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, de acordo com os conceitos da química dos propelentes, utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. Os suportes foram caracterizados por difração de raios-X, distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura e análise textural por adsorção/dessorção de N₂ por BET. Após a impregnação do níquel, o catalisador foi caracterizado novamente por adsorção/dessorção de N₂ por BET e por teste catalítico em escala de bancada. De acordo com os resultados de difração de raios-X observou-se a presença da fase majoritária da α -Al₂O₃ e traços da fase secundária CeAl₁₁O₁₈. Os suportes apresentaram características nanométricas com tamanhos de cristalitos de 51 e 55 nm. A presença do níquel na estrutura do catalisador alterou as características texturais dos mesmos. O resultado do teste catalítico apresentou percentuais consideráveis de conversão do metano em gás de síntese a 700°C.

Palavras-chave: Partículas nanométricas; α -Al₂O₃ dopada; reforma catalítica; metano

Abstract:

The aim of this work is to develop catalysts of type Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃ to apply them in the catalytic reaction of steam reforming of methane. The catalytic supports of α -Al₂O₃ modified with 0,005 and 0,001 moles of cerium were obtained by means of the combustion reaction method, according to the concepts of the chemistry of propellants, using as container a vitreous silica crucible. The supports were characterized by X-ray diffraction, particle size, SEM, adsorption/desorption of N₂ by BET. After the impregnation of nickel, the materials were characterized again by adsorption/desorption of N₂ by BET and finally submitted to catalytic test in laboratory system. The results of X-ray diffraction presented the majority phase of the α -Al₂O₃ and traces of the secondary phase CeAl₁₁O₁₈. The supports presented nanosize particles with crystals sizes of 51 and 55 nm. The presence of the nickel in the structure of the catalyst changed the textural characteristics of them. The result from catalytic test presented considerable amount of the methane in syngas conversion at 700°C.

Keywords: Nanosize particles; doped α -Al₂O₃; catalytic reforming methane doped

* E-mail: lsoutoneiva@yahoo.com.br (L.S. Neiva)

1. Introdução

Em momentos de escassez de recursos energéticos, como o atual, é extremamente necessário o desenvolvimento de formas alternativas para a obtenção de energia. Uma dessas formas é a utilização de hidrogênio para a geração de energia elétrica através de células a combustível, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais. Existem vários processos de produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários. Um processo promissor envolve a reforma a vapor de álcoois como o metanol [1]. A produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metano pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil, além de remover a dificuldade de estocagem e distribuição [2].

Nas indústrias de petróleo e gás, a obtenção do hidrogênio tem sido de grande importância, tanto para a síntese de outros produtos da indústria petroquímica como amônia e metanol, quanto para a geração de energia térmica ou geração alternativa de energia elétrica. Além do fator econômico, o hidrogênio representa um papel relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente [3,4].

Entre as reações de intenso uso industrial, uma das mais importantes é a reforma a vapor de metano, atualmente considerada a principal rota para produção de hidrogênio. O catalisador comercial normalmente utilizado é o níquel suportado em alumina, com ou sem promotores. Outros catalisadores incluem os metais nobres, porém estes são muito caros e raros [5].

Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes utilizados para a preparação de suportes catalíticos, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. Este método consiste em uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com um combustível redutor de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase alcançada pelo método de calcinação convencional [6].

Desta forma, este trabalho tem por objetivo sintetizar por meio do método da reação de combustão, catalisadores de níquel suportados em α - Al_2O_3 modificados com cério, bem como sua caracterização estrutural e morfológica, visando a sua aplicação no processo de reforma do gás natural.

2. Materiais e métodos

Para a síntese dos suportes catalíticos por meio da reação de combustão foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), - adquirido da Aldrich e uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) - adquirido da Synth. As reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os reagentes envolvidos foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora onde o agente oxidante e fonte de cátions (Al^{3+} , Ce^{3+}) foram os nitratos de alumínio e cério, respectivamente, e como combustível (agente redutor) foi empregada a uréia. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 [7].

Inicialmente, a mistura dos reagentes contida no cadinho foi colocada sobre uma placa quente (temperatura máxima 480°C), e com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases. Quando a mistura dos reagentes na forma de solução entrou em ebulição sobre a placa quente, liberando gases, o cadinho foi imediatamente inserido numa mufla pré-aquecida a 500°C , onde ocorreu a ignição. Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos leves e porosos) foi mantido na mufla a 500°C por 10 minutos para a eliminação de voláteis remanescentes. As quantidades empregadas do elemento dopante (cério) na síntese foi 0,005 e 0,001 moles. Depois, o produto da combustão, isto é, o suporte catalítico, foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh ($44 \mu\text{m}$), em seguida, os suportes catalíticos foram submetidos a caracterização.

A identificação das fases, determinação de tamanho de cristalito e parâmetro de rede foram determinados por meio dos dados de difração de raios-X coletados em um difratômetro Shimadzu (modelo XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$). O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexão basal (d_{113}), (d_{104}), (d_{116}), (d_{012}), (d_{300}), (d_{024}), (d_{110}) e (d_{214}) usando a equação de Scherrer [8], e a cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico da fase cristalina e a área referente à fração amorfa. Os parâmetros de rede foram obtidos por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [9]. A determinação granulométrica por sedimentação foi realizada em equipamento da marca CILAS 1064L e a análise por espectroscopia de infravermelho usando pastilhas de KBr foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum BX FT-IR. A

caracterização textural antes e após a impregnação do níquel foi realizada utilizando adsorção de N_2 pelo método BET em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A caracterização morfológica dos suportes foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo DSM 940.

Os suportes catalíticos dopados com cério foram impregnados com níquel pelo método úmido utilizando uma solução contendo 0,12 g de nitrato de níquel por 1 ml de água destilada para cada 2 g de suporte. O processo de impregnação foi realizado sob agitação constante (38 rpm) em um Rotavapor a 50°C por 6 h. Em seguida este material foi submetido a um processo de secagem em estufa a 110°C por 8 h. Após este processo, os suportes impregnados foram calcinados com fluxo de ar sintético (30mL/min), a 600°C por 3h.

O teste catalítico foi realizado utilizando cerca de 100 mg de amostra em um microreator de leito fixo. O processo de ativação do catalisador foi feito passando He ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por um saturador contendo água deionizada e em seguida pelo reator contendo o catalisador, em uma rampa de aquecimento de 200°C a 700°C à uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a ativação, a temperatura foi mantida constante a 700°C, e o metano foi injetado no reator. Em seguida, os dados foram coletados em intervalos fixos de tempo (20 min). Foi utilizada uma mistura gasosa de composição: 16,7 % de CH_4 misturado em He. O vapor foi introduzido a partir de um saturador operando a 72°C. A razão vapor:metano empregada foi 3:1, e o fluxo total foi $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 (0,32mm x 30m) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

3. Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com cério nas concentrações de 0,005 e 0,001 moles respectivamente. Podemos observar a presença da fase majoritária $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS 10-0173) e presença apenas da fase secundária $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (ficha JCPDS 48-0055), para ambos os suportes analisados.

Com base nestes resultados, observamos que não foi possível obter um suporte catalítico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado com cério com estrutura monofásica, mesmo empregando concentrações baixas de cério. Isto mostra que os átomos de cério não substituíram os átomos de alumínio na rede da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido a grande diferença existente entre os seus raios iônicos de 0,101 e 0,053 nm, para o cério e alumínio, respectivamente [10], bem como a facilidade que o cério apresenta em se oxidar

durante a síntese mudando facilmente sua valência de +3 para +4, contribuindo para formação de segunda fase.

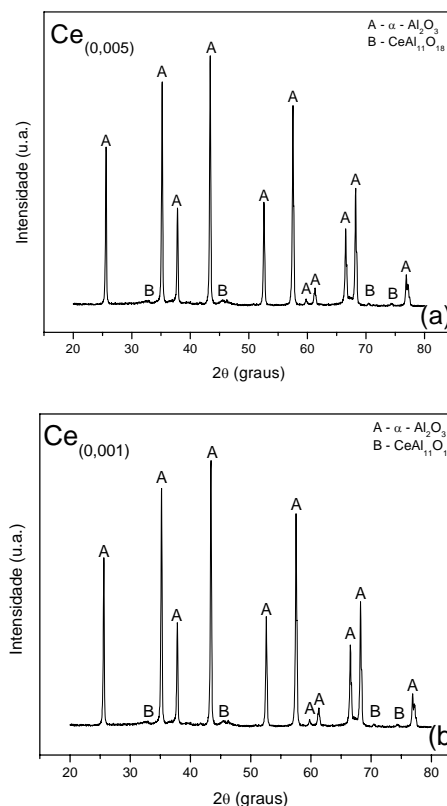


Figura 1 – Difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos obtidos por reação de combustão. (a) $\text{Ce}_{(0,005)}$ e (b) $\text{Ce}_{(0,001)}$.

A Tabela 1 apresenta os valores de parâmetro de rede para os suportes catalíticos $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão.

Tabela 1: Parâmetro de rede para os suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão.

Suportes	Parâmetro de Rede (Å)		
	a	b	c
$\text{Ce}_{(0,005)}$	4,761	4,761	12,999
$\text{Ce}_{(0,001)}$	4,760	4,760	12,997

Como os suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ foram obtidos por meio do mesmo procedimento e ambos envolvem os mesmos materiais, variando-se apenas a concentração empregada de cério, observa-se na Tabela 1 que os valores dos parâmetros de rede são praticamente os mesmos para os dois suportes. Comparando os valores dos parâmetros de rede dos suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ com o parâmetro de rede teórico da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura (não modificada) que é $a = b = 4,758 \text{ Å}$ e $c = 12,991 \text{ Å}$ (ficha padrão JCPDF

10-0173) podemos observar que a incorporação do cério nestes suportes provocou uma leve variação na rede romboédrica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, causando uma pequena expansão nos vetores *a*, *b* e *c*. Apesar da concentração incorporada de cério ser de pequena quantidade, os difratogramas de raios-X destes suportes mostram a presença de uma fase secundária, comprovando que a substituição parcial na sua totalidade não ocorreu.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores de área superficial e tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET e o volume dos poros dos suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão.

Tabela 2: Resultados de cristalinidade, área superficial determinada pelo método de BET, para os suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão.

Suportes	Cristalinidade (%)	Área Superficial (m^2/g)
$\text{Ce}_{(0,005)}$	94,0	37,59
$\text{Ce}_{(0,001)}$	90,0	35,93

Tabela 3: Tamanho de partícula e diâmetro médio de poros determinados por BET para os suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão.

Suportes	Tamanho de Partícula (nm)	Diâmetro de poros (nm)
$\text{Ce}_{(0,005)}$	40	1,991
$\text{Ce}_{(0,001)}$	42	2,152

Os valores apresentados nas Tabelas 2 e 3 mostram valores muito próximos entre os dois suportes analisados, como já era esperado, uma vez que se trata de dois suportes catalíticos constituídos pelo mesmo material, obtidos pelo mesmo procedimento. Além disso, os valores de temperatura máxima e tempo de duração de chama de combustão obtidos durante a síntese para os suportes foram muito próximos. Isto é, para o suporte contendo 0,005 moles de cério durou 30 segundos, atingindo a temperatura máxima de combustão de 649°C , enquanto o tempo de chama de combustão para obtenção do suporte contendo 0,001 moles durou 24 segundos e atingiu temperatura máxima de combustão de 641°C .

Os diâmetros médios de poros dos dois suportes apresentam valores próximos entre si, ambos podem ser classificados como materiais mesoporosos (diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm), com traços de microporosidade (diâmetro médio de poros < 2 nm).

A Figura 2 apresenta as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em

função da massa cumulativa para os suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$. Podemos observar que o perfil das curvas de distribuição granulométrica é o mesmo para os dois suportes e que o tamanho médio do diâmetro dos aglomerados ($D_{50\%}$) foi praticamente o mesmo para estes suportes obtidos por reação de combustão. O fato do valor médio dos aglomerados ser quase o mesmo para os suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ está associado aos valores de tempo e temperatura que foram muito próximos no processo de obtenção destes dois suportes.

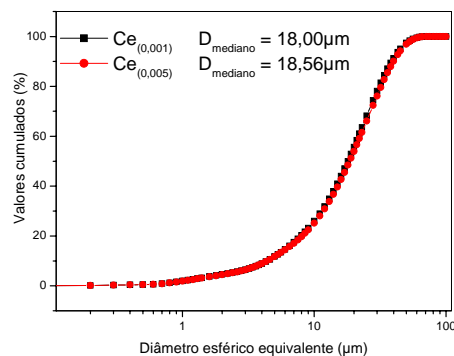


Figura 2 – Distribuição granulométrica dos suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão.

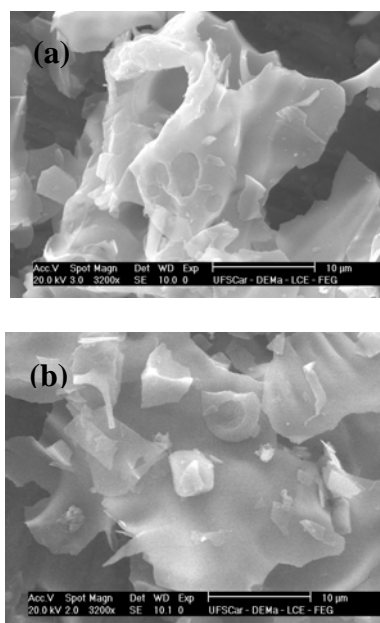


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes. (a) $\text{Ce}_{(0,005)}$ e (b) $\text{Ce}_{(0,001)}$.

A Figura 3 apresenta o resultado da caracterização morfológica dos suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ feita por microscopia eletrônica de varredura.

Observamos que os pós dos suportes $\text{Ce}_{(0,005)}$ e $\text{Ce}_{(0,001)}$ obtidos por reação de combustão

apresentam o mesmo aspecto morfológico, isto é, aglomerados irregulares na forma de placas finas e

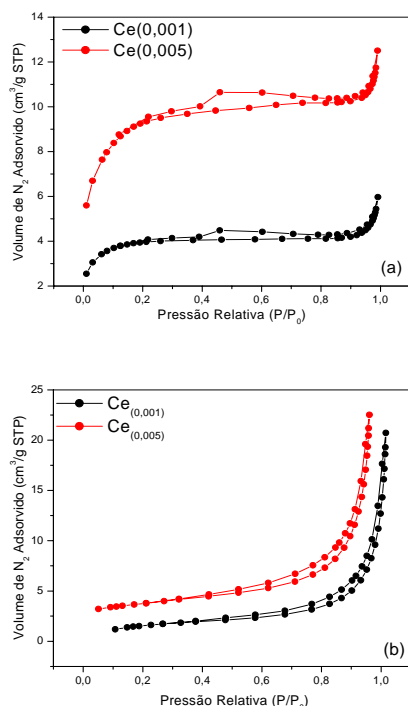


Figura 4 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores Ce(0,005) e Ce(0,001), antes e após a impregnação com Ni, respectivamente.

porosas característicos da morfologia típica da α -Al₂O₃ pura. Este mesmo tipo de morfologia foi observado por Neiva et al. e Freitas et al. [11, 12] em seus estudos sobre a síntese por reação de combustão de pós de α -Al₂O₃ pura e modificada com ferro, respectivamente, onde foram observados aglomerados aparentemente de fácil desaglomeração, sugerindo a existência de forças fracas de Van der Waals formando aglomerados de finas partículas. Desta forma, pode-se afirmar que a presença do cério não influenciou a morfologia das partículas da α -Al₂O₃ nem o estado de aglomeração das mesmas, uma vez que o aspecto morfológico geral apresentado por este material é similar ao da α -Al₂O₃ pura e também obtida por reação de combustão.

A seguir, as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes catalíticos Ce_(0,005) e Ce_(0,001), antes e após o processo de impregnação do níquel são apresentadas na Figura 4.

A Figura 5 apresenta a evolução da atividade catalítica representada pela conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Ce_(0,005) e Ni/Ce_(0,001), respectivamente.

Observamos que no início da reação ocorre uma rápida queda na atividade catalítica para os dois catalisadores, certamente devido à ocorrência de uma rápida desativação inicial desses catalisadores

possivelmente causada pela formação de coque. Os catalisadores Ni/Ce(0,005) e Ni/Ce(0,001) diferem entre si apenas na concentração de cério contida em sua estrutura, o tamanho médio de suas partículas e conseqüentemente em suas porosidades são muito semelhantes.

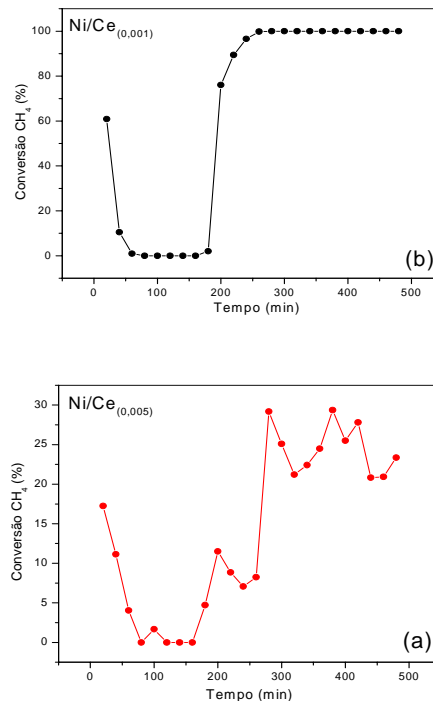


Figura 5 – Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Ce_(0,005) e Ni/Ce_(0,001), respectivamente.

Observamos na Figura 5 que mesmo havendo uma rápida desativação no início da reação, a partir de 240 min de reação, aproximadamente, o catalisador Ni/Ce(0,001), Figura 5 (b), apresentou uma conversão total do metano até o final da reação, enquanto que para o catalisador Ni/Ce(0,005), Figura 5 (a), o percentual máximo de conversão foi 30% em aproximadamente 280 min de reação. Um estudo sobre nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos concluiu que os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados com óxidos metálicos, tais como, Fe₂O₃, SiO₂ e CeO₂ operando em condições similares aos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ são menos propensos à formação de estruturas a base de carbono, isto é, são mais resistentes à formação de coque e conseqüentemente apresentam atividades catalíticas superiores, atribuindo aos elementos dopantes este aumento na resistência dos catalisadores [15]. Com base nos resultados obtidos por difração de raios-X, para os suportes catalíticos dopados com Ce, foi possível afirmar que toda, ou aproximadamente toda concentração de cério empregada na síntese destes suportes, foi usada na formação da fase secundária, de forma que não

sobrou Ce metálico em quantidade suficiente para substituir o Al^{3+} retirado da rede da $\alpha-Al_2O_3$ e assim promover a esperada oxigenação na superfície do suporte que favorecerá a reação de reforma. Esta não-substituição, isto é, o fato do Ce não ter sido incorporado totalmente na estrutura romboédrica da $\alpha-Al_2O_3$, foi o fator que determinou o baixo desempenho destes catalisadores quando comparado aos resultados de conversão do metano também a $700^\circ C$ obtidos em estudo sobre o desenvolvimento de catalisadores dopados com Fe e com Zn aplicados na reforma catalítica do metano [14].

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação estão apresentados na Figura 6.

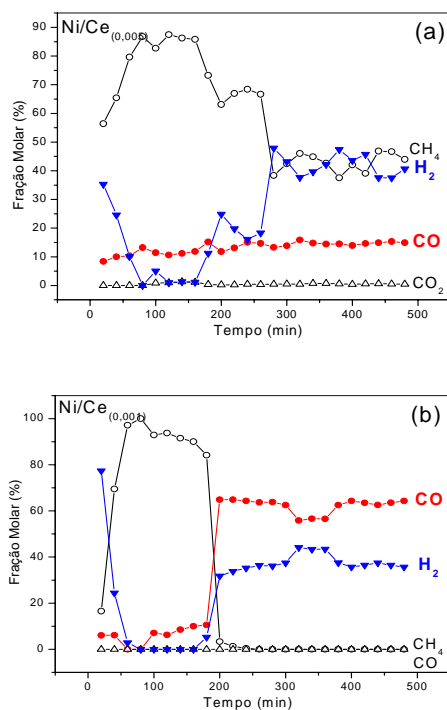


Figura 6 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores. (a) Ni/Ce(0,005) e (b) Ni/Ce(0,001).

Para os catalisadores Ni/Ce(0,005) e Ni/Ce(0,001), os efluentes reacionais detectados foram os mesmos: CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . Na Figura 6 (a), a composição do produto da reação de reforma a vapor do metano mostra-se extremamente satisfatória a partir dos 240 min de reação, apresentando conversão total do metano em gás de síntese até o final da reação. Para o catalisador Ni/16Ce, Figura 6 (b), a produção de gás de síntese apresentou-se aproximadamente estável e com uma elevada razão H_2/CO a partir de 280 min de reação. Observamos ainda na Figura 6, como produto da

reação, a presença do CH_4 não convertido e um percentual insignificante de CO_2 .

4. Conclusões

Por meio do método de síntese por reação de combustão foi possível produzir suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ modificados com Ce^{3+} .

Os difratogramas de raios-X revelaram a presença de uma fase secundária na estrutura dos suportes catalíticos $Ce_{(0,001)}$ e $Ce_{(0,005)}$.

O tamanho de cristalito e o percentual de cristalinidade determinados a partir dos dados de difração de raios-X para os suportes obtidos neste trabalho não apresentaram diferenças significativas entre eles.

O perfil das curvas de distribuição granulométrica para ambos é o mesmo e o valor médio dos aglomerados das partículas foram semelhantes para ambos suportes.

O aspecto morfológico apresentado pelas partículas dos suportes $Ce_{(0,005)}$ e $Ce_{(0,001)}$ são similares as características tipicamente apresentadas pela $\alpha-Al_2O_3$ pura e também obtida por reação de combustão.

A caracterização textural mostrou que o processo de impregnação do Ni, promoveu uma alteração na estrutura dos catalisadores, mudando a estrutura de microporosa para mesoporosa.

Os catalisadores com concentração de 0,005 mols de Ce desenvolvidos neste trabalho mostraram-se promissores na reação de reforma a vapor do metano, levando a obtenção do gás de síntese com uma razão H_2/CO variando, em média, entre 3 e 4.

Agradecimentos

A ANP (PRH-25) e a RECAT pelo financiamento dessa pesquisa. E ao NUCAT - Núcleo de Catálise do COPPE/UFRJ pela realização dos ensaios de BET.

Referências

- [1] Fishtik, I.; Alexander, A.; Datta, R. and Geanna, D. A., Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.25, p.31-45, 2000.
- [2] Takesawa, N., Iwasa, N., Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals. *Catalysis Today*, v.36, p. 36-45, 1997.
- [3] Rostrup-Nielsen, J.R., Aspects of CO_2 Reforming of Methane, in *Natural Gas Conversion II*, Elsevier (ed), p. 25, 1994.

- [4] Armor, J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H_2 , *Applied Catalysis, A.: General*, 176, 159, 1999.
- [5] Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; New York, Ed. McGraw-Hill, 1993.
- [6] Kiminami, R. H. G. A., Folz, D. C.; Clark, D. E., Microwave synthesis of alumina powders. *Ceramic Bulletin*, 70, nº 3, 63-67, 2000.
- [7] Jain, S.R.; Adiga, K.C., Pai Verneker, V., A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxider mixture, *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [8] Klung, H.; L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, New York, Ed. Wiley, p. 491, 1962.
- [9] Louer, D., Roisnel, T.; *DICVOL91 For Windows*, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [10] Ríos, E.G.; *Química Inorgânica*, Barcelona, Espanha, Editorial Reverté S.A., 1994.
- [11] Neiva, L. S.; Barros, B. S.; Costa, A.C.F.M.; Andrade, H. M. C.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L.; Síntese e caracterização de suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopados com ferro para reação de reforma do metano; *50º Congresso Brasileiro de Cerâmica*; 2006.
- [12] Freitas, N. L.; Fagury-Neto, E. ; Lira, H. L. ; Gama, L. ; Kiminami, R. H. G. A. ; Costa, A. C. F. M. ; Combustion Synthesis of α - Al_2O_3 Powders; *Materials Science Forum*, 530-531, p. 631-636, 2006.
- [13] Carreño, N. L. V., Valentini, A., Maciel, A. P., Weber, I. T., Leite, E. R., Probst, L. F. D., Longo, E., Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, *Journal Materials Research*, 48, p. 1-17. 2002.
- [14] Neiva, L. S., Gama, L., Freitas, N. L., Andrade, H. M. C., Mascarenhas, A. J. S., Costa, A. C. F. M., Ni/ α - Al_2O_3 catalysts modified with ZnO and Fe_2O_3 for steam reforming of the natural gás; Sixth International Latin-American Conferende on Powder Technology, 2007.