

ESTUDO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE ÓXIDOS MISTOS DE NÍQUEL E ALUMÍNIO COPRECIPITADOS

G. L. Cordeiro, W. K. Yoshito, V. Ussui, N. B. de Lima, D. R. R. Lazar
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

gcordeiro@usp.br

RESUMO

Catalisadores de níquel suportados em alumina têm sido utilizados em diversos processos, dentre os quais a reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio. Uma das preocupações com respeito à reforma está relacionada ao desempenho dos catalisadores, o qual pode ser atribuído às interações entre o suporte e a fase cataliticamente ativa. Tais interações, advindas de reações em estado sólido durante a transformação dos precursores em compostos de óxido de níquel–alumina por calcinação seguida de redução para produzir catalisadores de níquel–alumina, por sua vez, provocam mudanças estruturais responsáveis por afetar a performance catalítica. Neste estudo, dois parâmetros de síntese foram avaliados: teor de níquel na faixa de 5 a 15% em massa e temperatura de calcinação entre 500 e 900°C. A rota adotada para preparação dos pós foi a coprecipitação de hidróxidos mistos a partir de soluções clorídricas dos metais de interesse, a qual também engloba tratamento dos precipitados com líquidos orgânicos para que seja evitada a formação de aglomerados fortes. Os pós calcinados foram caracterizados por medidas de área de superfície específica (BET), difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que os procedimentos adotados permitem que sejam atingidos valores elevados de área superficial (na faixa de 100 a 300 m²·g⁻¹) e a cristalização das fases gama e teta da alumina, as quais são recomendadas para aplicação catalítica.

Palavras-chave: catálise, composto, óxido de níquel, alumina, coprecipitação.

INTRODUÇÃO

O interesse crescente pelo uso de fontes de energia alternativas tem destacado o hidrogênio como vetor energético do futuro, tendo em vista a sua utilização em células a combustível para produção de energia elétrica com foco em aplicações estacionárias, tais como residências, comércio e indústria, e móveis como veículos elétricos. Devido à necessidade de se reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, diversas rotas de produção de hidrogênio têm sido exploradas⁽¹⁾. As rotas catalíticas que envolvem reações de reforma para conversão de alcoóis surgem como possibilidades vantajosas, já que estes compostos são facilmente decompostos na presença de vapor e, a princípio, podem gerar uma mistura rica em hidrogênio. A reforma do etanol, em específico, é promissora, porque apresenta boa eficiência na produção de hidrogênio, quando comparada com outros processos como a reforma com oxidação parcial ou a reforma autotérmica⁽²⁾. Além disso, este álcool pode ser obtido a partir de diversas formas de biomassa, dentre as quais a cana-de-açúcar que representa, no Brasil, uma das fontes de energia renovável com alta produtividade. Graças à elevada taxa de conversão alcançada nos processos de transformação da biomassa sucroalcooleira e o uso do etanol como biocombustível, o Brasil tem potencial para estar na vanguarda da conversão de etanol em hidrogênio.

Para que a reforma a vapor tenha eficiência aumentada e ocorra de modo produtivo, o processo pode ser otimizado com o uso de catalisadores que sejam ativos para a reação e seletivos para a produção de hidrogênio. Catalisadores de níquel suportados em alumina têm sido investigados para reações de reforma porque o níquel promove a quebra da ligação C–C e a alumina fornece maior dispersão à fase metálica devido aos valores elevados de área superficial das estruturas cristalinas de transição⁽³⁾. Uma das preocupações com respeito ao processo envolve o desempenho dos catalisadores para a geração de hidrogênio. A fim de que estes sejam mais ativos, a etapa de síntese dos materiais tem por objetivo maximizar a área superficial e a dispersão do metal sobre o suporte.

Um dos procedimentos mais comuns de fabricação de catalisadores de Ni/Al₂O₃ em escala de laboratório ou comercial inclui o método de coprecipitação de hidróxidos mistos, o qual envolve a precipitação simultânea de sais de níquel e alumínio como precursores da fase metálica e do suporte, respectivamente. Após a

obtenção do precipitado, a mistura de hidróxidos é calcinada em temperaturas na faixa de 400–1000°C para transformação em um composto óxido de níquel–alumina, o qual é, posteriormente, reduzido em atmosfera de hidrogênio para formação de níquel metálico^{(4),(5)}. Estudos^{(6),(7),(8)} têm reportado a influência das condições de calcinação nas características dos pós gerados uma vez que nesta etapa são definidas a composição de fases e a estrutura do sistema óxido de níquel–alumina, parâmetros estes fundamentais para o desempenho do catalisador de níquel suportado em alumina.

Com base nestas considerações, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da etapa de síntese de óxidos mistos de níquel e alumínio pela rota de coprecipitação de hidróxidos. Dessa forma, o entendimento das mudanças físicas durante a calcinação pode ser alcançado via acompanhamento de modificações estruturais por intermédio da técnica de difração de raios X em conjunto com medidas de área de superfície específica, a qual permite avaliar a área de superfície dos pós, e ainda análises de microscopia, as quais permitem a observação da homogeneidade e forma das partículas/aglomerados dos compostos óxido de níquel–alumina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo de síntese de pós de óxidos mistos de níquel e alumínio foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Cloreto de alumínio com pureza superior a 99% em massa, de procedência Synth;
- Cloreto de níquel com pureza superior a 98% em massa, de procedência Aldrich;
- Hidróxido de amônio como agente precipitante (grau PA);
- Solventes orgânicos de grau PA (etanol, n-butanol).

A preparação dos pós por coprecipitação de hidróxidos mistos foi realizada pela adição da solução de cloretos de níquel e alumínio na solução do agente precipitante sob agitação e borbulhamento. Quantidades apropriadas das soluções de cloretos foram misturadas para produzir uma composição final correspondente a 5, 10 e 15% em massa de níquel em matriz de alumina. O volume da solução aquosa de hidróxido de amônio (agente precipitante) necessário para realizar a

precipitação total da solução de cloretos foi determinado via potenciometria, uma vez que a solução básica deve ser adicionada até que o sistema atinja pH na faixa de 8,0–9,0.

As reações de coprecipitação foram conduzidas a quente pela adição contínua e gradual da mistura de cloretos metálicos na solução de hidróxido de amônio. Realizou-se, portanto, a precipitação a 98°C com concentração de íons Ni²⁺ fixada em 0,1 mol.L⁻¹, condições estas escolhidas com base em trabalhos anteriores para o sistema zircônia estabilizada–níquel⁽⁹⁾, visando maximizar a precipitação de níquel. Após a precipitação, uma suspensão de coloração azul claro foi obtida, indicando a presença do complexo solúvel [Ni(NH₃)₆]²⁺ que ocorre devido ao excesso de amônia. Dobrando-se o volume final com água deionizada e mantendo-se a suspensão sob aquecimento ocorreu a mudança de coloração da solução de azul claro para verde, consequência da formação do complexo [Ni(H₂O)]⁶⁺ que pode ser reprecipitado.

Os precipitados obtidos foram lavados com água deionizada e filtrados. A lavagem prosseguiu até que não mais fossem detectados íons cloreto na solução por meio de teste com nitrato de prata, o qual confirmaria íons Cl⁻ no caso de haver a precipitação do cloreto de prata. A fim de eliminar a água remanescente no material e, conseqüentemente, reduzir a formação de aglomerados fortes, as etapas seguintes consistiram na lavagem dos precipitados com etanol e n-butanol, onde os materiais permaneceram em repouso por 16 horas. Na sequência, os géis foram submetidos à destilação azeotrópica. A formação da mistura butanol-água ocorre a 92,25°C, permitindo remoção de grande parte da água. Por sua vez, o elevado ponto de ebulição do butanol (117,5°C) faz com que a água seja removida do precipitado antes que o solvente seja totalmente evaporado⁽⁹⁾. Os pós resultantes foram secos em estufa a 80°C durante 24 horas. Em seguida, os pós foram calcinados ao ar a 600, 750 e 900°C durante uma hora. Posteriormente, selecionaram-se duas amostras para realização de moagem em meio alcoólico (etanol) em moinho de alta energia durante 16 horas, sendo, na sequência, mais uma vez secas em estufa a 80°C durante 24 horas. As amostras foram codificadas como AIXNi-T, onde X corresponde à porcentagem em massa de níquel e T representa a temperatura de calcinação.

Os óxidos mistos, obtidos após calcinação, foram caracterizados por intermédio das técnicas abaixo relacionadas:

- Medidas de área de superfície específica por adsorção gasosa (Quantachrome, Nova 1200), utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) com degaseificação a 200°C por 15h e análise de três pontos;
- Difração de raios X (Rigaku, Multiflex) para verificação das fases cristalinas formadas, utilizando radiação Cu-K α , coletando-se os dados entre 20 e 90° e passo de 1°/min. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Crystallography Diffraction Data*);
- Medidas de tamanho de partículas/aglomerados pela técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (ZetaPALS – Zeta Analyser, BrookHaven Corp), com o material disperso em solução aquosa (pH ajustado em 10) por 60s em ultrassom.
- Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG, JSM 6701S, JEOL) para observação da forma das partículas e dos aglomerados, com o material depositado em porta amostra metálico após dispersão em álcool isopropílico por 60s em ultrassom.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras coprecipitadas e calcinadas são apresentados nas Figuras 1 e 2. A presença de γ -Al₂O₃ é confirmada em todas as amostras (JCPDS 00-001-1303). No entanto, os padrões de difração não apresentam picos correspondentes à difração de planos atômicos do óxido de níquel II (NiO), sugerindo que o óxido de níquel ou pode estar amorfo, ou presente como partículas muito pequenas, ou pode estar dissolvido no suporte. Resultados similares também foram obtidos em trabalho realizado por Kim et. al⁽¹⁰⁾, no qual os autores relatam a ausência de picos correspondendo à presença de NiO mesmo em amostras cuja composição em massa de níquel foi superior a 20%. Por outro lado, uma fase metaestável do óxido de níquel (JCPDS 01-089-8397) pode estar presente, embora difícil de ser confirmada devido à sobreposição de picos de difração: NiO₂ (2 θ = 37,4°, 45,7°, 66,3°) e Al₂O₃ (2 θ = 37,5°, 45,7°, 66,8°).

Segundo dados da literatura⁽¹¹⁾, em temperatura superior a 500°C, a alumina pura tem estrutura cristalina cúbica (fase γ), que se transforma para a forma tetragonal (fase δ) acima de 700°C e para estrutura monoclinica (fase θ) acima de 900°C. De acordo com trabalho anteriormente realizado em nosso grupo⁽¹²⁾, amostras de alumina pura calcinadas a 900°C apresentaram as fases delta e teta. Entretanto, observou-se que nas condições de síntese deste trabalho, não ocorre a transição de fases polimórficas da alumina inibida, provavelmente, pela presença de cátions níquel. O tratamento térmico dos materiais sintetizados possibilita maior difusão de íons que são aprisionados no interior da γ -alumina e podem ocupar posições onde há deficiência catiônica na rede, contribuindo para a estabilização da estrutura e dificultando a transformação de fases. A cristalização da alumina também foi comprometida, embora o estreitamento dos picos de difração a meia altura se torna mais evidente para amostras calcinadas a 900°C, indicando um maior grau de cristalinidade do compósito a esta temperatura.

A despeito da temperatura favorecer fortes interações entre os componentes, é difícil de afirmar sobre a formação da estrutura do tipo espinélio NiAl_2O_4 com base nos difratogramas das Figuras 1 e 2.

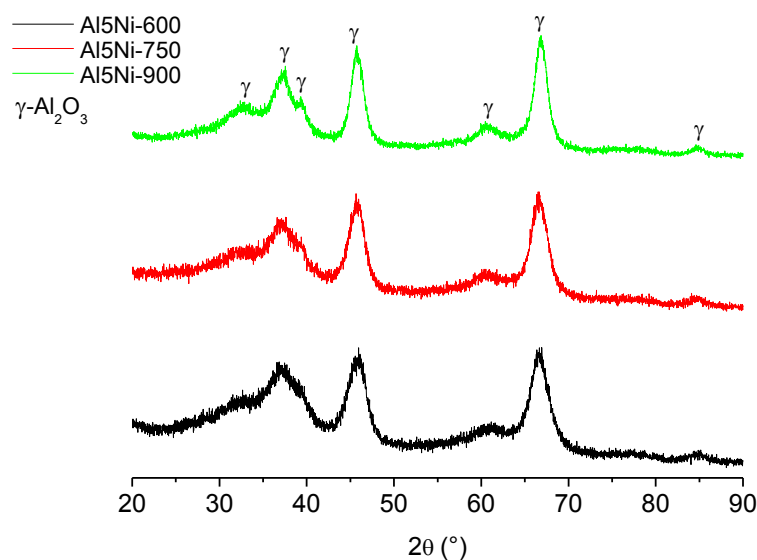


Figura 1. Difratogramas de raios X dos compósitos com 5% em massa de níquel em matriz de alumina obtidos pela rota de síntese por coprecipitação de hidróxidos mistos.

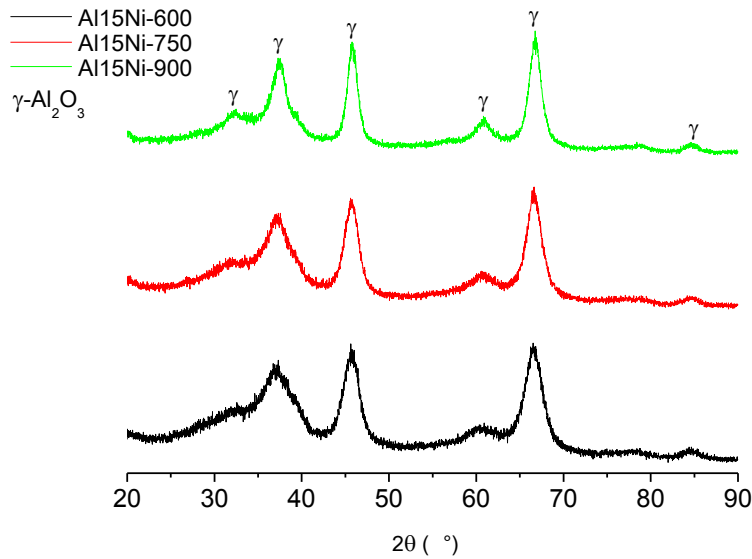


Figura 2. Difratogramas de raios X dos compósitos com 15% em massa de níquel em matriz de alumina obtidos pela rota de síntese por coprecipitação de hidróxidos mistos.

De forma geral, os compósitos apresentam uma elevada faixa de valores de área superficial, como apresentado na Tabela 1, cujos valores decrescem com o aumento do teor de níquel e da temperatura de calcinação.

Tabela 1 – Valores de área de superfície específica e diâmetro esférico equivalente dos óxidos mistos de níquel e alumínio sintetizados pela rota de coprecipitação de hidróxidos.

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	d_{BET} (nm)
Al5Ni-600	318,4	4,64
Al5Ni-750	283,4	5,22
Al5Ni-900	207,8	7,12
Al10Ni-600	292,6	4,92
Al10Ni-750	287,3	5,01
Al10Ni-900	173,7	8,30
Al15Ni-600	283,3	4,96
Al15Ni-750	232,0	6,05
Al15Ni-900	165,1	8,51

Na Figura 3 são apresentados os resultados de distribuição granulométrica dos pós de óxidos mistos de níquel e alumínio após calcinação. De forma geral, pode-se observar que os pós apresentam tamanho médio de aglomerados em torno de 0,5 a 0,8 μm . Estes resultados evidenciam que as etapas de lavagem com etanol, n-butanol e destilação azeotrópica não foram suficientes para reduzir o estado de aglomeração e, portanto, torna-se necessária a realização de etapas de moagem após a calcinação.

Ao observar, individualmente, os gráficos das Figuras 3(a) e 3(b), deve-se destacar que houve aumento do tamanho médio de aglomerados com a temperatura de calcinação. Por outro lado, ao se comparar a influência da concentração de níquel, pode-se verificar que o tamanho médio de aglomerados aumentou com o teor de níquel para amostras calcinadas na mesma temperatura.

A técnica empregada na análise não mensurou propriamente as partículas presentes nas amostras, mas forneceu informação sobre partículas que, possivelmente, se agregaram de modo a formar aglomerados. Neste caso, uma possível explicação para a formação de aglomerados está no fato de que as medições foram realizadas na ausência de um agente dispersante. É recomendável, portanto, a dispersão das amostras a fim de se obter um melhor controle da aglomeração e, conseqüentemente, uma análise mais precisa.

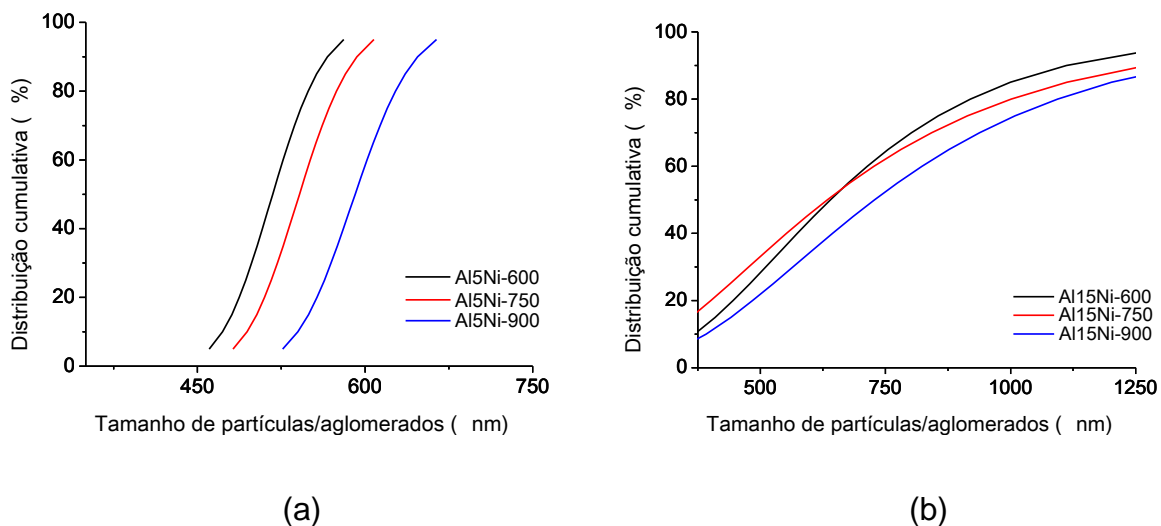


Figura 3. Curvas de distribuição granulométrica dos pós de óxidos mistos de níquel e alumínio com (a) 5 e (b) 15% em massa de níquel em matriz de alumina, obtidos pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos.

As amostras Al5Ni-750 e Al15Ni-750, submetidas à moagem em moinho de alta energia em meio alcoólico durante 16 horas, apresentam redução do diâmetro médio de aglomerado para cerca de 0,1 μm . As imagens destas amostras, obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), são apresentadas na Figura 4.

Os resultados mostram que os pós sintetizados são constituídos por partículas de dimensão nanométrica. Em algumas áreas, partículas de óxido de alumínio maiores que 100 nm são relativas, provavelmente, à incorporação de níquel. Uma vez que não foram obtidas informações químicas sobre as amostras devido à dificuldade de se realizar microanálise por EDS em materiais particulados, não é possível afirmar sobre a presença de partículas de óxido de níquel nas imagens de MEV-FEG (Figura 4). A formação de empescoçamentos ao longo das regiões de contato entre partículas adjacentes pode ser atribuída a efeitos de uma pré-sinterização.

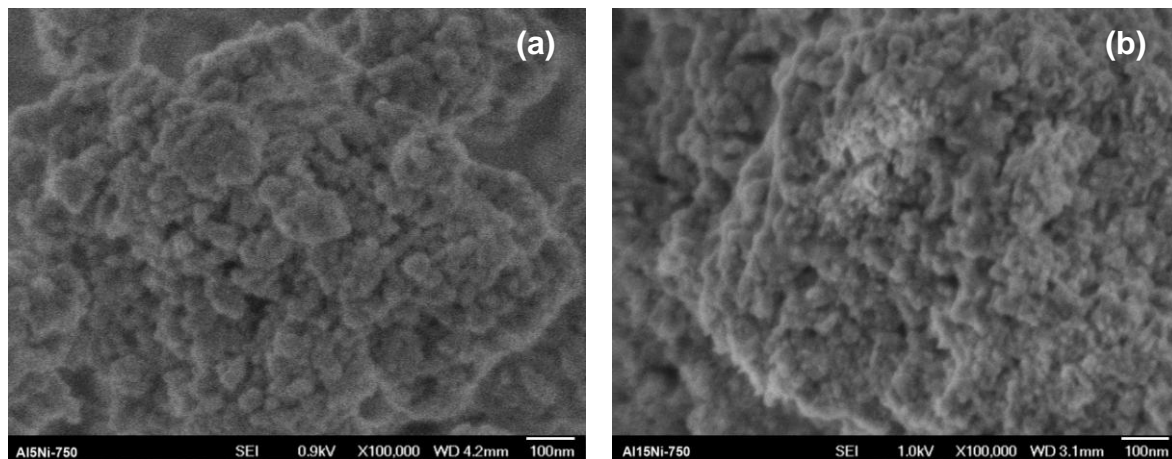


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) de óxidos mistos de níquel e alumínio, sintetizados por coprecipitação de hidróxidos seguido de calcinação a 750°C e moagem em moinho de alta energia em meio de etanol por 16h: as imagens correspondem às amostras com teor de níquel de (a) 5 e (b) 15% em massa.

CONCLUSÕES

A rota de coprecipitação de hidróxidos, avaliada no presente trabalho, mostrou-se adequada para a obtenção de óxidos metaestáveis (fase gama da

alumina) que incorporam níquel, com elevada área de superfície específica, características estas adequadas para aplicação em catálise. O tratamento térmico dos precursores catalíticos na faixa de temperatura de 750 a 900°C não promoveu as transições polimórficas da alumina, provavelmente devido à presença de cátions níquel na rede do óxido de alumínio.

A avaliação da influência do teor de níquel e da temperatura de calcinação indicou o efeito destes parâmetros sobre a área de superfície das amostras. Uma vez que não houve uma drástica diminuição na área de superfície específica, pode-se assumir que as mudanças nas propriedades texturais são principalmente causadas pelo aumento da composição de níquel.

Para a continuidade do trabalho, recomenda-se a realização de etapas de moagem nas demais amostras a fim de melhor avaliar a influência sobre a distribuição granulométrica e a tendência do comportamento morfológico dos pós. Mostra-se necessário também que sejam realizadas análises mais precisas de difração de raios X, utilizando, por exemplo, novas condições de varredura (passo em graus e tempo de contagem por passo) com o objetivo de verificar a cristalização do NiO e de se evidenciar a formação da estrutura do tipo espinélio NiAl_2O_4 .

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos aos integrantes dos Laboratórios de Reologia, Microscopia, Difração de Raios X do CCTM e também agradecem à CNEN pela bolsa de mestrado concedida.

REFERÊNCIAS

1. CHEEKATAMARLA, P. K; FINNERTY, C. M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. **J. Power Sources**, p. 490-499, 2006.
2. HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy Fuels**, p. 2098-2106, 2005.
3. NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energy**, p. 3238-3247, 2007.
4. CHEN, I.; SHIUE, D. Reduction of nickel-alumina catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 429-434, 1988.
5. CHEN, I.; LIN, S.; SHIUE, D. Calcination of nickel/alumina catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 926-929, 1988.
6. DE KORTE, P.; DOESBURG, E. B. M.; DE WINTER, C. P. J.; VAN REIJEN, L. L. Characterization of the interaction between nickel oxide and aluminum oxide in coprecipitated catalysts. **Solid State Ionics**, p. 73-80, 1985.
7. KIS, E.; MARINKOVIC-NEDCIN, R.; LOMIC, G.; BOSKOVIC, G.; OBADOVIC, D. Z.; KIURSKI, J.; PUTANOV, P. Structural and textural properties of the NiO–Al₂O₃ catalyst. **Polyhedron**, p. 27-34, 1998.
8. VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles. **J. Catal.**, p. 77-88, 2001.
9. YOSHITO, W. K. **Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico do compósito NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido**. 2011. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
10. KIM, P.; KIM, Y.; KIM, H.; SONG, I. K.; YI, J. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. **Appl. Catal., A**, p. 157-166, 2004.
11. LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 1995-2012, 1998.
12. POLITCHUK, J. O.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; YOSHITO, W. K. Síntese de pós de alumina por precipitação de hidróxidos e tratamento solvotérmico. In: 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2012, Curitiba. **Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Curitiba, 2012, p. 330-341.

THE EFFECT OF SYNTHESIS PARAMETERS ON PHYSICAL PROPERTIES OF COPRECIPITATED NICKEL AND ALUMINUM MIXED OXIDES

ABSTRACT

Alumina-supported nickel catalysts have been used in various reactions, including ethanol steam reforming for hydrogen production. One of the reforming-related issues is catalyst performance, which can be ascribed to support and catalytically active phase interactions. These interactions, achieved by solid state reactions during precursors transformation in nickel oxide–alumina composites by calcination followed by reduction to nickel–alumina catalysts, cause structural changes that affect catalytic performance. In this study, two synthesis parameters were evaluated: nickel content (5–15 wt%) and calcination temperature (500–900°C). The adopted route for powder preparation was coprecipitation from metals aqueous chloride solutions, with n-butanol azeotropic distillation treatment to prevent the formation of hard agglomerates. Calcined powders were characterized by gas adsorption (BET), X-ray and laser diffraction and scanning electron microscopy. Results showed that experimental procedures allowed the achievement of high specific surface area values (100–300 m²·g⁻¹) and gamma alumina crystallization, which is recommended for catalytic application.

Key Words: catalysis, composite, nickel oxide, alumina, coprecipitation.