

## INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE COPRECIPITAÇÃO E MISTURA MECÂNICA NAS CARACTERÍSTICAS DE COMPÓSITOS ÓXIDO DE NÍQUEL-ALUMINA

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](mailto:gcordeiro@usp.br)

### RESUMO

*Compósitos de níquel-alumina têm grande potencial para aplicação em reações de reforma, visto o baixo custo dos componentes e boas propriedades catalíticas de conversão de alcoóis a hidrogênio. Neste trabalho, investigou-se a influência do método de preparação em materiais relativos ao sistema óxido de níquel-alumina, os quais são reduzidos in situ antes da reação de reforma. A concentração mássica de níquel foi estabelecida em 15%. Os pós foram obtidos pelas rotas de coprecipitação, em meio amoniacal, e mistura mecânica. Os materiais coprecipitados foram calcinados ao ar a 750°C para obtenção dos óxidos. Os pós obtidos por mistura mecânica foram preparados por moagem a úmido de pós de óxido de níquel e alumina, ambos sintetizados por precipitação e calcinados ao ar a 450 e 750°C, respectivamente. Os pós produzidos foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção gasosa de nitrogênio pelo método BET para determinação da área de superfície específica, difração a laser para determinação da granulometria, microscopia eletrônica de varredura, medidas de mobilidade eletroforética para determinação do potencial zeta e espectroscopia no infravermelho. Os resultados mostraram que o método de coprecipitação permite a obtenção de óxidos mistos com elevada área superficial ( $232,7 \pm 3,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e distribuição granulométrica log-normal, enquanto a mistura mecânica conduz à formação de óxidos constituídos pelas fases de gama alumina e óxido de níquel separadamente, com menor área superficial ( $136,2 \pm 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e distribuição granulométrica bimodal.*

*Palavras-chave: síntese, coprecipitação, mistura mecânica, óxido de níquel, alumina*

## INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio, como vetor energético para uso em células a combustível, tem sido destacada como uma rota alternativa ao consumo de combustíveis fósseis. A reforma a vapor do etanol tem sido explorada como um processo eficaz para obtenção de hidrogênio, visto que este álcool pode ser obtido a partir de diversas formas de biomassa, entre as quais a cana-de-açúcar que representa, no Brasil, uma das fontes de energia renovável com alta produtividade. O uso de níquel, em reações de reforma de etanol, tem sido reportado visto o baixo custo e a elevada atividade catalítica. Além disso, emprega-se alumina como suporte devido à elevada área superficial das estruturas cristalinas de transição, principalmente a fase gama<sup>(1)</sup>.

Do ponto de vista da preparação desses catalisadores, o método de mistura de óxidos conduz à obtenção de materiais cerâmicos compósitos constituídos por fases distintas de alumina e de óxido de níquel devido à limitada homogeneidade química permitida por este processo. Por outro lado, a síntese por coprecipitação, em meio amoniacal, tem grande potencial para aplicação comercial, pois permite a obtenção de precipitados com elevados valores de área superficial e boa dispersão dos elementos constituintes. Após a obtenção do precipitado, o hidróxido misto de níquel–alumínio é calcinado em temperaturas superiores a 500°C para conversão a óxido, com a formação de aluminato de níquel<sup>(2)</sup>.

Considerando-se a necessidade de desenvolvimento de processos de síntese que permitam a obtenção de materiais com boas propriedades para aplicação catalítica, o presente estudo visa avaliar o efeito do método de síntese nas características de pós à base de níquel–alumina. Foram adotadas as rotas de coprecipitação de hidróxidos mistos, em meio amoniacal, e a mistura de pós de óxido de níquel com alumina, obtidos pela precipitação individual desses compostos. As rotas também englobaram tratamento dos pós sintetizados com líquidos orgânicos a fim de se reduzir a aglomeração forte.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A coprecipitação do hidróxido misto de níquel–alumínio foi conduzida em meio amoniacal a partir da mistura de soluções aquosas de cloretos de alumínio hexahidratado 99% (Synth, Brasil) e níquel hexahidratado 98% (Aldrich, EUA), de

modo a obter concentrações de 15% de Ni e 85% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em massa, fixando-se  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  molar e o valor de  $\text{pH} = 6$ . Esta condição foi escolhida com base em trabalhos anteriores<sup>(3)</sup>, visando maximizar a precipitação de níquel, uma vez que este cátion forma complexos solúveis  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  em excesso de amônia. Para esta mesma finalidade a síntese foi realizada a  $95^\circ\text{C}$  sob vigorosa agitação, pela adição da solução clorídrica na solução de hidróxido de amônio 7,4 molar. Após a reação, a suspensão foi reaquecida para formação dos complexos  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{6+}$ , os quais podem ser reprecipitados. Este procedimento permite um rendimento de precipitação de 92% para o níquel e de 100% para o alumínio<sup>(3)</sup>.

O precipitado obtido foi lavado com água deionizada e filtrado. A lavagem prosseguiu até que não mais fossem detectados íons cloreto no sobrenadante por meio de teste com nitrato de prata. A fim de eliminar a água remanescente no material e, conseqüentemente, reduzir a formação de aglomerados fortes, as etapas subsequentes consistiram na lavagem do precipitado com etanol e, posteriormente, butanol, onde o material permaneceu em repouso por 16 horas, seguido de destilação azeotrópica<sup>(3)</sup>. O pó resultante foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas e calcinado ao ar a  $750^\circ\text{C}$  por uma hora. Posteriormente, a amostra calcinada foi moída em meio de etanol em moinho de alta energia por 15 horas com auxílio de esferas de zircônia, sendo, na sequência, mais uma vez seca em estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

Para fins de comparação, preparou-se uma amostra por mistura de pós de óxido de níquel com alumina, ambos sintetizados por precipitação em meio amoniacal seguido de calcinações a  $450$  e  $750^\circ\text{C}$  por uma hora, respectivamente. A homogeneização dos óxidos foi realizada em meio de etanol por 15 horas em moinho de bolas empregando-se esferas de zircônia. A composição estabelecida para preparação desta amostra também correspondeu a 15% de Ni e 85% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em massa.

As codificações Al15Ni-750 e Al15Ni-MO foram adotadas para as amostras preparadas por coprecipitação e mistura de óxidos, respectivamente. As características físicas dos pós foram investigadas por difração de raios X (*Rigaku, Multiflex*, EUA), adsorção gasosa de nitrogênio (*Quantachrome, Nova 1200*, EUA) utilizando o método BET, difração a laser (*Cilas 1064*, EUA) e microscopia eletrônica de varredura (*FEG-SEM, JSM 6701S, JEOL*, EUA). A investigação da variação das cargas das superfícies das partículas em função do pH foi verificada determinando-

se o potencial zeta por medidas de mobilidade eletroforética das dispersões dos pós em soluções eletrolíticas (*ZetaPALS, BrookHaven Corp.*, EUA). A espectroscopia no infravermelho (*Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR*, EUA) foi empregada para identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de difração de raios X (Fig. 1) da amostra Al15Ni-750 indicou a formação das fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ , conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente. A fase NiO não foi identificada para este material. Por outro lado, a amostra Al15Ni-MO é formada por fases distintas de NiO e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 65-6920 e 10-0425, respectivamente.

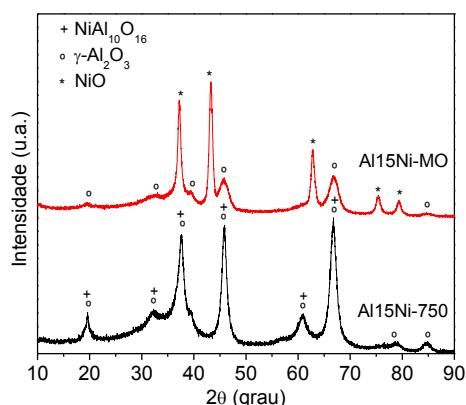


Fig. 1: Difrátogramas de raios X dos pós de níquel–alumina obtidos na proporção mássica Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15:85, empregando-se os métodos de coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO).

Verificou-se, conforme a Tabela 1, que o material obtido após processo de mistura de óxidos apresentou menor área superficial comparado ao pó preparado por coprecipitação, o que pode ser explicado pela cobertura da camada superficial da alumina devido à boa dispersão do NiO durante a mistura.

Tabela 1: Valores de área de superfície específica dos pós de alumina gama, óxido de níquel e óxidos mistos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO).

Código da amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	193,8 ± 2,6
NiO	46,9 ± 0,5
Al15Ni-750	232,7 ± 3,2
Al15Ni-MO	136,2 ± 0,5

Os resultados de distribuição granulométrica são apresentados na Fig. 2.

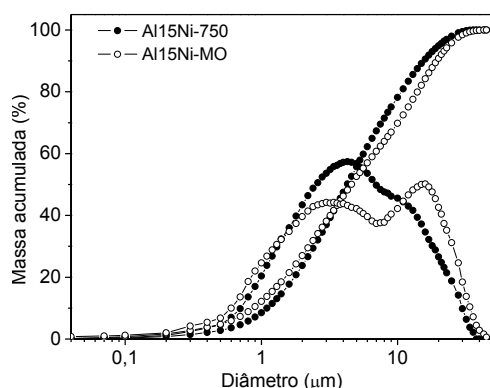


Fig. 2: Curvas de distribuição granulométrica dos pós cerâmicos obtidos por meio dos métodos de coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO).

As curvas apresentaram-se como uma distribuição aproximadamente gaussiana para o pó obtido por coprecipitação (Al15Ni-750), conforme Fig. 2. Observou-se, por outro lado, a formação de aglomerados com distribuição bimodal no pó preparado por mistura de óxidos (Al15Ni-MO) devido ao caráter multifásico deste material.

A análise microscópica (MEV-FEG) evidenciou que a coprecipitação conduziu à formação de partículas nanométricas com formato arredondado (Fig. 3a). Apesar do elevado estado de aglomeração, notou-se uma maior homogeneidade quanto ao tamanho das partículas. Por outro lado, a mistura de óxidos possibilitou a formação de um composto cujas partículas são heterogêneas quanto ao tamanho (Fig. 3b). Observou-se, neste caso, a presença de partículas de maior dimensão, provavelmente relativas ao óxido de níquel, e de menor tamanho, relativas à alumina de fase gama.

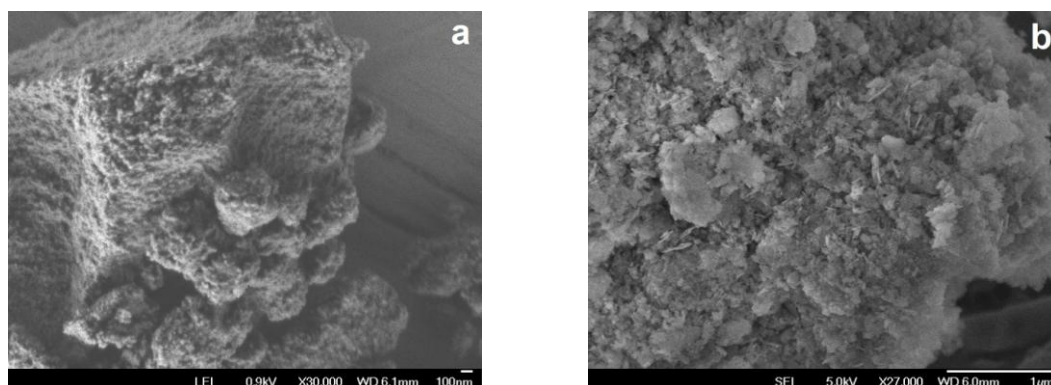


Fig. 3: Micrografias (MEV-FEG) dos pós cerâmicos obtidos na proporção mássica Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15:85 por meio dos métodos de (a) coprecipitação e (b) mistura de óxidos.

A literatura tem relatado que as características ácido-básicas de sólidos são determinadas pelos mecanismos de geração de cargas superficiais. Contudo, a formação das cargas depende de interações entre grupamentos superficiais e o meio<sup>(4)</sup>. Em materiais à base de alumina, grupos hidroxila nas superfícies (Al-OH) poderão se ionizar em água para produzir ácidos ou bases de Brønsted, ou seja, presença ou ausência de H<sup>+</sup>.

A variação do potencial zeta de materiais do sistema NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> KCl<sub>(aq)</sub> em função do pH da suspensão é mostrada na Fig. 4(a). Observou-se que o valor de pH no ponto isoelétrico da amostra Al15Ni-750 corresponde a 7,1, enquanto a amostra Al15Ni-MO apresentou pH no ponto isoelétrico em torno de 6. Nestes valores de pH, o potencial é nulo e as partículas apresentam forte tendência à aglomeração. A comparação entre os valores de ponto isoelétrico das duas amostras é uma indicação de que o método de coprecipitação conferiu um caráter básico às superfícies das partículas e a mistura de óxidos conferiu um caráter mais ácido às superfícies das partículas em relação à água. Esta hipótese pode ser justificada tomando-se o valor de potencial zeta em pH 4 como exemplo. O decréscimo para cerca de +10 mV é resultante da diminuição das cargas devido ao excesso de contra-íons na dupla camada elétrica, provocando um aumento na protonação da superfície em função da presença de uma maior fração de sítios ácidos.

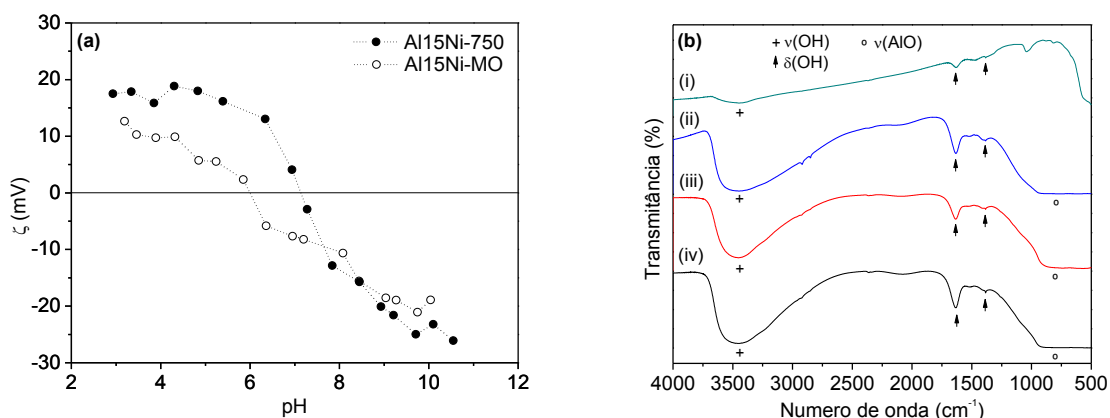


Fig. 4: (a) Variação do potencial zeta ( $\zeta$ ) em função do pH para pós de níquel-alumina sintetizados por coprecipitação (Al15Ni-750) e mistura de óxidos (Al15Ni-MO), com dispersões 0,1 g.L<sup>-1</sup> níquel-alumina obtidas em soluções 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> KCl a 25°C; (b) espectros no infravermelho obtidos pelo método de pastilhas de KBr para as amostras (i) NiO, (ii) Al15Ni-MO, (iii) Al15Ni-750 e (iv)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os espectros no infravermelho são apresentados na Fig. 4(b). Verificou-se a presença de uma larga banda na faixa de 3800–2700  $\text{cm}^{-1}$ , característica do modo vibracional de estiramento  $\nu_{\text{OH}}$ , e na faixa de 1750–1200  $\text{cm}^{-1}$ , relativa à deformação angular  $\delta_{\text{OH}}$ . Observou-se, também, uma larga banda em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$ , típica de modos vibracionais Al–O. A banda relativa ao modo Ni–O não foi identificada para a amostra Al15Ni-MO, pois esta vibração absorve radiação na região do infravermelho longínquo (500–10  $\text{cm}^{-1}$ ). A presença dos sítios ácidos é demonstrada pelos espectros no infravermelho, sendo correlacionada à banda vibracional de estiramento  $\nu_{\text{OH}}^{(5)}$ .

## CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou o efeito do método de preparação nas características de materiais relativos ao sistema óxido de níquel–alumina. Por um lado, a coprecipitação mostrou-se adequada para obtenção de pós de alumina com níquel incorporado de maior área superficial. Por outro, a mistura de óxidos possibilitou a formação de pós com fases distintas de alumina e óxido de níquel. Adicionalmente, verificou-se que a superfície do material sintetizado por coprecipitação apresentou caráter básico e a superfície do composto obtido por mistura de óxidos apresentou caráter mais ácido em água.

## AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao IPEN/CNEN e CNPq pelas bolsas concedidas e aos integrantes dos Laboratórios de Caracterização do CCTM pelo apoio técnico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energ. Fuels*, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.
2. SCHWARZ, J. A. Methods for preparation of catalytic materials. *Chem. Rev.*, v. 95, n. 3, p. 477-510, 1995.
3. YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R.; PASCOAL, J. O. A. Synthesis and characterization of NiO-8YSZ powders by coprecipitation route. *Mater. Sci. Forum*, v. 498-499, p. 612-617, 2005.

4. KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 110, p. 19-48, 2004.
5. RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. *Catal. Today*, v. 68, p. 263-381, 2001.

## **INFLUENCE OF COPRECIPITATION AND MECHANICAL MIXTURE METHODS ON THE CHARACTERISTICS OF NICKEL OXIDE–ALUMINA COMPOSITES**

### **ABSTRACT**

*Alumina–supported nickel catalysts are currently used in the reforming process due to low cost and high activity for hydrogen production from alcohols. In this work, the effect of preparation methods on nickel oxide–alumina based materials has been investigated. Nickel content was fixed at 15 wt%. Ceramic powders were obtained by coprecipitation in ammonia medium and mechanical mixture. Coprecipitated materials were calcined in air at 750°C to obtain the corresponding oxides. Materials obtained by mechanical mixture were prepared by wet milling of nickel oxide and alumina powders, both synthesized by precipitation and calcination in air at 450 and 750°C, respectively. Powders were characterized by X-ray diffraction, nitrogen gas sorption by applying the BET method, laser diffraction, scanning electron microscopy, electrophoretic mobility measurements for zeta potential determination and infrared spectroscopy. The results showed that coprecipitation method allowed the production of mixed oxides with high surface area ( $232,7 \pm 3,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) and normal granulometric distribution while mechanical mixture led to the formation of materials constituted by gamma alumina and nickel oxide phases, with low surface area ( $136,2 \pm 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) and bimodal granulometric distribution.*

*Key-words: synthesis, coprecipitation, mechanical mixture, nickel oxide, alumina*