

EFEITO DO TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE PÓS À BASE DE ÓXIDOS DE NÍQUEL E ALUMÍNIO SINTETIZADOS POR COPRECIPITAÇÃO

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

O aperfeiçoamento da eficiência catalítica de óxidos de níquel–alumínio, em reações de reforma para produção de hidrogênio, tem sido atingido pelo desenvolvimento de processos de síntese de pós com elevada área superficial. Um dos procedimentos neste sentido é a redução da temperatura de cristalização dos pós. Neste trabalho, foi avaliado o efeito do tratamento solvotérmico de géis coprecipitados cuja concentração mássica de níquel foi fixada em 15% em relação ao teor de alumina. Os óxidos foram obtidos por coprecipitação com e sem tratamento dos géis sob pressão autógena a 150°C em meio de butanol. Os pós produzidos foram caracterizados por TG/DTA, difração de raios X, medidas de área de superfície específica, microscopia eletrônica de varredura e distribuição granulométrica por espalhamento de laser. Os resultados mostraram que os pós calcinados apresentaram elevada área superficial (na faixa de 170 a 260 m².g⁻¹) e a formação das fases gama alumina e aluminato de níquel. O tratamento não promoveu a decomposição dos hidróxidos sob as condições solvotérmicas, demonstrando a necessidade da etapa de calcinação.

Palavras-chave: síntese, coprecipitação, hidróxidos de níquel–alumínio, tratamento solvotérmico, óxidos mistos

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 fósseis¹. 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. Estudos recentemente publicados na literatura¹⁻³ têm evidenciado os materiais à base de óxidos mistos de níquel e alumínio como precursores de catalisadores de níquel para utilização em diversos processos químicos, dentre estes as reações de reforma do etanol. Esses óxidos apresentam características como elevada área de superfície específica, elevado ponto de fusão e elevada resistência a ambientes ácidos e alcalinos^{2,3}.

A síntese dos precursores catalíticos por coprecipitação, em meio amoniacal, tem grande potencial para aplicações comerciais devido ao baixo custo e à simplicidade do método, além de permitir a obtenção de precipitados com área superficial apropriada e boa dispersão dos elementos constituintes⁴. Após as lavagens, o precipitado é seco e calcinado para conversão dos hidróxidos em óxidos. A calcinação deve ser cuidadosamente controlada, visto que as condições (temperatura e tempo) adotadas têm influência nas características físicas dos pós assim como afetam a redução das fases que contém níquel no decorrer da reação de reforma⁵.

A inclusão de etapas de tratamento solvotérmico, após a síntese dos precipitados, tem sido discutida como uma complementação ao método de coprecipitação, uma vez que este tratamento realizado em autoclave em temperaturas entre 100 e 250°C sob pressão autógena, oferece vantagens como a possibilidade de formação de óxidos nessas condições, devido mudanças na cinética de cristalização das fases. O emprego de solventes orgânicos, em substituição à água, tem sido considerado com o objetivo de modificar a química de superfície das partículas para favorecer o crescimento de cristais com formação reduzida de aglomerados fortes, os quais são constituídos por ligações de hidrogênio⁶⁻⁸.

O presente estudo visa a avaliação da influência do tratamento solvotérmico na síntese de pós à base de óxidos de níquel e alumínio obtidos pelo método de coprecipitação de hidróxidos mistos, em meio amoniacal. As modificações induzidas por temperatura e pressão durante o envelhecimento dos géis na presença de butanol foram estudadas com base na comparação entre as propriedades físicas dos hidróxidos e óxidos mistos relacionados, obtidos com e sem tratamento solvotérmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

A precipitação dos hidróxidos mistos à base 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 Al_2O_3 em massa, fixando-se $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$ molar e o valor de $\text{pH} = 6,0$. Esta condição foi escolhida com base em trabalhos anteriores^{9,10}, 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 etapa de precipitação foi realizada a 95°C sob vigorosa agitação, pela adição da solução clorídrica na solução de hidróxido de amônio 7,4 molar.

Após a precipitação, uma suspensão de coloração azul claro foi obtida, indicando a presença dos complexos solúveis $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. 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 de complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{6+}$ que podem ser reprecipitados^{9,10}. Este procedimento permite um rendimento de precipitação de 92% para o níquel e de 100% para o alumínio.

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 a presença de íons cloreto 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 butanol, onde os materiais permaneceram em repouso por 16 horas. Na seqüência, o gel foi submetido à destilação azeotrópica. A ebulição do azeótropo

butanol-água inicia-se 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^{9,11}. Os pós resultantes foram secos em estufa a 80°C durante 24 horas e desaglomerados em almofariz de ágata.

Uma segunda série de experimentos foi realizada com o intuito de avaliar o efeito do tratamento solvotérmico do gel nas propriedades dos materiais sintetizados. Este procedimento de síntese foi executado de modo análogo ao da série anteriormente descrita, excetuando-se o fato de não ter sido realizada a destilação azeotrópica até a obtenção de um pó seco, mas sim uma destilação parcial até a obtenção de um gel que foi submetido a um tratamento solvotérmico em meio de butanol a 150°C por 15 horas sob pressão autógena de 220 psi em reator de pressão (*Parr Instrument, 4566 MiniReactor*), em recipiente de teflon, sob agitação (100 rpm). O gel, após tratamento solvotérmico, foi seco em estufa a 80°C durante 24 horas e desaglomerado em almofariz de ágata.

Os pós resultantes nas duas séries de experimentos foram calcinados ao ar a 600, 750 e 900°C por uma hora. Posteriormente, as amostras calcinadas foram moídas em meio de etanol em moinho de alta energia por 15 horas, sendo, na sequência, mais uma vez secas em estufa a 80°C durante 24 horas.

As codificações AlxNi-T e AlxNi-TSB-T foram adotadas para as séries de experimentos sem e com tratamento solvotérmico, respectivamente, onde: Al= alumina, xNi= x% em massa de níquel, TSB= tratamento solvotérmico em butanol e T= temperatura de calcinação (°C).

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização dos pós cerâmicos:

- Análise termogravimétrica para caracterização dos hidróxidos secos obtidos por coprecipitação, no intervalo de temperaturas de 25 a 1200°C usando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético (*Setaram Labsys Instrumentation, TG-DTA, EUA*).

- Difração de Raios X (Rigaku, Multiflex, EUA) para verificação das fases cristalinas formadas. Utilizou-se radiação Cu-K α e a coleta dos dados foi realizada na faixa angular 2 θ de 10 a 90° com passo de varredura de 0,02° e tempo de contagem de 6 segundos. Para identificação das fases, os dados obtidos foram

comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*);

- Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX-720, Shimadzu, EUA) para análise química elementar dos teores de níquel e alumínio presentes nas amostras;
- Medidas de área de superfície específica por adsorção gasosa de nitrogênio (Quantachrome, Nova 1200, EUA), utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) com degaseificação a 200°C por 15h e análise de três pontos;
- Medidas de distribuição granulométrica pela técnica de Espalhamento de Laser (Cilas 1064, EUA), com o material disperso em solução aquosa com agente dispersante pirofosfato de sódio por 60 segundos em ultrassom;
- Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV-FEG, JSM 6701S, JEOL, EUA) para análise da forma e tamanho dos aglomerados de partículas, com o material depositado em porta amostra metálico após dispersão em álcool isopropílico por 60 segundos em ultrassom.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós coprecipitados sem a realização de tratamento solvotérmico são constituídos pela fase ortorrômbica do hidróxido de alumínio, γ -AlO(OH), em concordância com a ficha ICDD 83-1506 (Figura 1). A fase hidróxido de níquel não foi identificada para pós com conteúdo de 15% em massa de níquel.

A realização do tratamento solvotérmico em butanol manteve a predominância da fase γ -AlO(OH), embora também tenha favorecido o início da formação da estrutura cristalina cúbica da alumina (γ -Al₂O₃), assim como a formação de uma fase metaestável (NiAl₁₀O₁₆) do sistema NiO–Al₂O₃ a 150°C, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente. Visto que o tratamento dos géis sintetizados não possibilitou a formação do hidróxido de níquel como uma segunda fase, presume-se que os cátions níquel tenham sido incorporados à rede do hidróxido de alumínio no estágio da reação de coprecipitação. Os resultados indicam que o tratamento sob pressão contribuiu para aumentar o grau de cristalinidade das estruturas, evidenciado pelo

estreitamento das linhas de difração. Esse resultado também sugere uma diminuição da área superficial dos pós, em função do aumento do tamanho de cristalito.

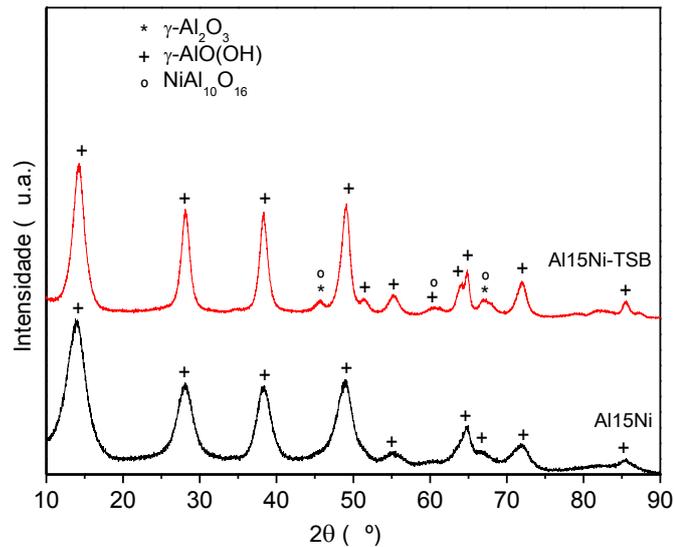


Figura 1. Difratogramas de raios X dos pós secos, sintetizados por coprecipitação, na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni) e tratamento solvotérmico (Al15Ni-TSB) em butanol.

De acordo com a literatura, mediante aquecimento, as fases destacadas na Figura 2 passam por uma série de transformações antes de alcançar a forma estável^{12,13}. O comportamento de decomposição térmica dos hidróxidos secos, de acordo com a Figura 2a, evidencia dois estágios principais de perda de massa. O primeiro evento, na faixa de temperaturas de 50 a 150°C, pode ser atribuído à eliminação de água fisicamente adsorvida para as amostras com e sem tratamento solvotérmico, com perdas de massa ao redor de 8 e 14%, respectivamente. O segundo, na faixa de 200 a 460°C, pode estar relacionado à volatilização de água estrutural e decomposição dos hidróxidos com perdas de massa em torno de 13% para ambas as amostras. Os hidróxidos são convertidos a óxidos em temperaturas de calcinação superiores a 500°C, uma vez que perdas de massa significativas não são observadas nas curvas termogravimétricas após esta temperatura.

Os resultados de análise térmica diferencial dos pós secos (Figura 2b) mostram dois picos endotérmicos: o primeiro pico, centrado em torno de 91°C, corresponde provavelmente às reações de dessorção das moléculas de água adsorvidas à superfície do hidróxido de alumínio de fase gama, $\gamma\text{-AlO(OH)}$. O segundo pico, observado em uma temperatura ao redor de 373°C para o hidróxido obtido na ausência do tratamento solvotérmico e por volta de 443°C para a amostra

tratada solvotermicamente, é uma indicação da formação dos óxidos de alumínio e/ou níquel. O deslocamento deste evento endotérmico para temperaturas mais elevadas pode ser explicado pelo crescimento das partículas, o qual foi favorecido pelo tratamento solvotérmico. Esse processo dificulta o rearranjo da estrutura durante a transformação do hidróxido para óxido, levando a um consumo maior de energia térmica para o início das reações.

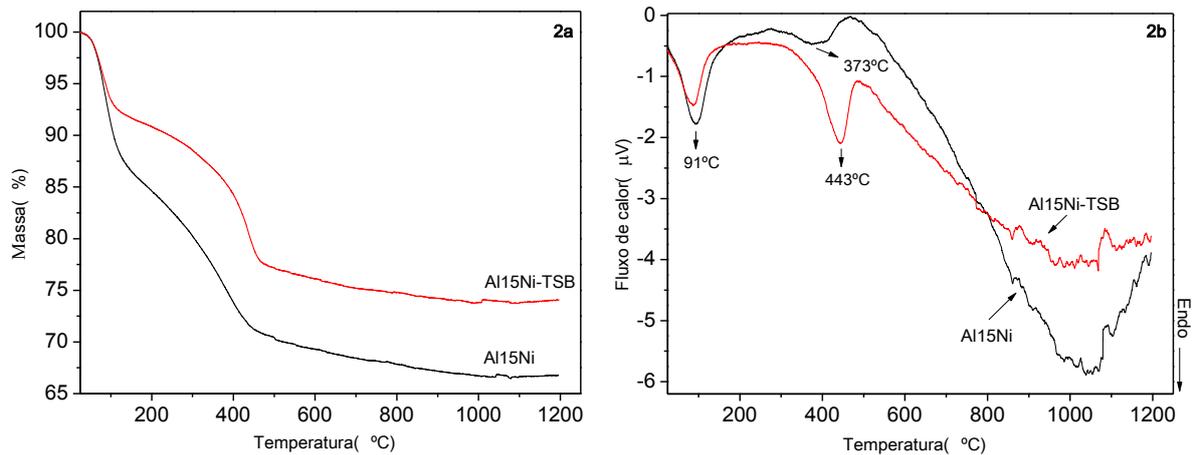


Figura 2. Curvas de análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos pós secos, sintetizados por coprecipitação na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85, submetidos à destilação azeotrópica (Al15Ni) e tratamento solvotérmico (Al15Ni-TSB) em butanol.

Com base nas curvas TG/DTA, foram definidas as temperaturas de calcinação dos pós secos na faixa de 600 a 900°C. Os resultados de difração de raios X dos produtos calcinados (Figura 3a), obtidos a partir da rota de coprecipitação sem tratamento solvotérmico, indicam que houve formação da estrutura cristalina cúbica da alumina (γ -Al₂O₃), assim como da fase metaestável (NiAl₁₀O₁₆) do sistema NiO–Al₂O₃. Os dados de difração correspondentes às fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente, estão em concordância com a literatura¹⁴. Na Figura 3b é mostrado que o tratamento solvotérmico em butanol não promoveu mudanças na composição de fases dos produtos após a calcinação, em acordo com a literatura¹³.

De acordo com a Tabela 1, os óxidos mistos de níquel–alumínio formados após a decomposição térmica dos hidróxidos não tratados solvotermicamente apresentaram elevada área superficial. O aumento da temperatura de calcinação provoca a diminuição da área superficial, a qual está associada ao crescimento das partículas.

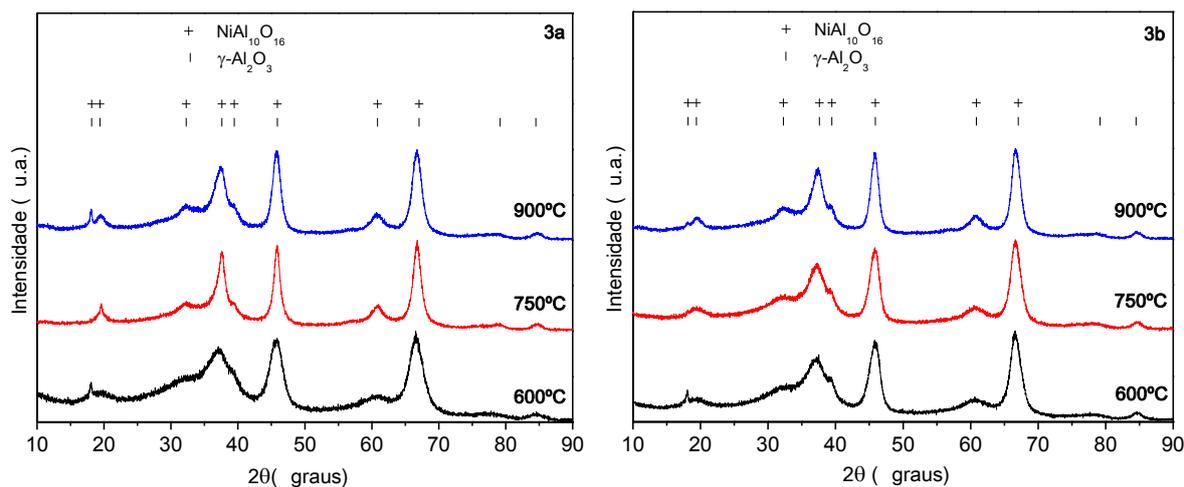


Figura 3. Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos com composição $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e proporção mássica $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 15:85 obtidos por meio da rota de coprecipitação sem (a) e com (b) tratamento solvotérmico.

Tabela 1 – Valores de área de superfície específica e diâmetro esférico equivalente dos óxidos mistos de níquel-alumínio, calcinados e submetidos à moagem.

Codificação da amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{BET} (nm)
Al15Ni-600	256,9	5,47
Al15Ni-750	232,6	6,04
Al15Ni-900	173,1	8,12
Al15Ni-TSB-600	222,9	6,30
Al15Ni-TSB-750	193,8	7,25
Al15Ni-TSB-900	150,9	9,31

O tratamento solvotérmico em butanol dos coprecipitados levou à redução da área de superfície dos óxidos, comparados à mesma temperatura de calcinação. No entanto, os valores de área superficial obtidos ainda são considerados elevados, o que pode ser atribuído ao efeito combinado das condições solvotérmicas, que levaram à formação de defeitos estruturais, e à presença de *n*-butanol como meio de reação, responsável por promover uma redução na tensão superficial entre as partículas e diminuir a agregação¹⁵.

Os resultados de análise (semiquantitativa) por espectroscopia de raios X por dispersão em energia indicaram teores de níquel e alumínio correspondentes a 23 e 77% em massa, respectivamente, para a amostra obtida após calcinação a 750°C no processo de síntese dos óxidos mistos. A estimativa mostrou que a

estequiometria desejada foi alcançada visto que os teores nominais de níquel e alumínio correspondem a 25 e 75%, respectivamente. A análise da composição química dos pós calcinados indicou um menor rendimento da coprecipitação dos cátions níquel, o qual permaneceu em torno de 92%. Este comportamento pode ser explicado pela formação de complexos solúveis $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e pelo fato de a reação ter sido conduzida invertendo-se a ordem de mistura das soluções contendo os cátions e o agente precipitante. A adição da solução salina, aquecida a 95°C, à solução aquosa de NH_4OH de volume constante provoca uma rápida evaporação desta, resultando na redução do rendimento devido à falta de hidróxido de amônio para coprecipitação completa dos cátions.

Os resultados da análise de distribuição granulométrica por espalhamento de laser (Figura 4) indicam que os pós à base de óxidos mistos são constituídos por aglomerados cujo diâmetro médio está na faixa de 2,5 a 7,5 μm .

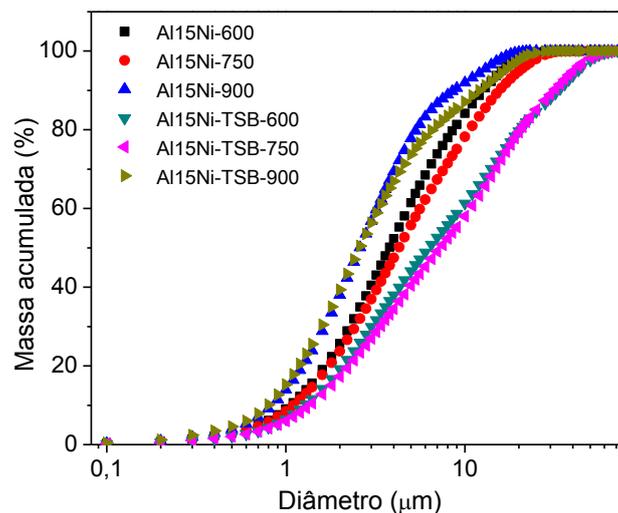


Figura 4. Curvas de distribuição granulométrica dos óxidos mistos de níquel–alumínio calcinados e submetidos à moagem.

A tendência à aglomeração ocorre devido à elevada área superficial dos pós (Tabela 1), característica atribuída à presença de partículas de dimensão nanométrica. Nestas condições, a interação entre as partículas pode ser promovida, o que facilita a transferência de massa entre superfícies adjacentes, favorecendo a aglomeração. A análise microscópica, complementada com a investigação das propriedades texturais, confirmou que, de forma geral, as amostras são constituídas por aglomerados de pequenas partículas (Figura 5).

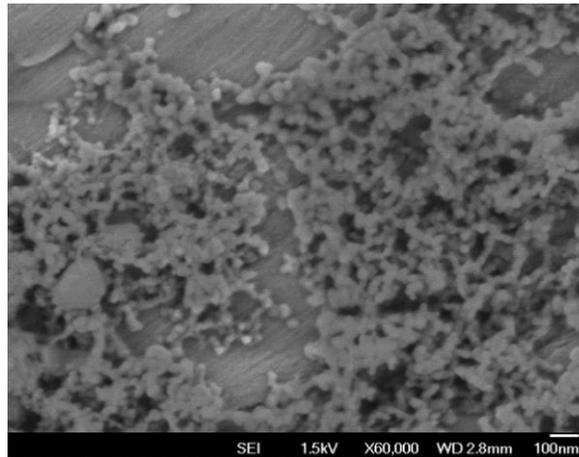


Figura 5. Micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), do pó preparado na proporção mássica Ni/Al₂O₃ de 15:85 sem tratamento solvotérmico seguido de calcinação a 750°C e moagem.

CONCLUSÕES

A rota de coprecipitação de hidróxidos mistos em meio amoniacal, avaliada neste trabalho, mostrou-se adequada para obtenção de pós à base de óxidos de níquel e alumínio de elevada área superficial, o que torna o material em questão mais adequado para uso em catálise.

A utilização do tratamento solvotérmico em butanol, na rota de síntese por coprecipitação, conduz à formação de hidróxidos mistos com maior grau de cristalinidade, o qual está associado ao ordenamento da estrutura cristalina como resultado do tempo prolongado de envelhecimento, e estabilidade térmica modificada. O hidróxido de níquel não foi identificado como uma segunda fase na amostra tratada solvotermicamente, indicando que não há a segregação dos cátions níquel para formação desse composto. Sugere-se, portanto, que houve incorporação dos cátions níquel à rede do hidróxido de alumínio, durante a etapa de coprecipitação, para formação de um composto que, mediante aquecimento, se decompõe ao óxido misto de níquel–alumínio.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao IPEN/CNEN pela bolsa de mestrado concedida e aos integrantes dos Laboratórios de Difração de Raios X, Microscopia e Fluorescência de Raios X do CCTM, aos membros do Laboratório de Análises

Química e Ambiental do CQMA e aos integrantes do laboratório de Análise Térmica do CCCH pelo apoio técnico.

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. CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Preparation and characterization of several high-area NiAl₂O₄ spinels. Study of their reducibility. **Chem. Mater.**, p. 331-335, 2000.
3. AREÁN, C. O.; MENTRUIT, M. P.; LÓPEZ-LÓPEZ, A. J.; PARRA, L. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method. **Col. Surf. A.**, p. 253-258, 2001.
4. PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catal. Today**, p. 281-305, 1997.
5. ANDREW, S. P. S. Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts. **Chem. Eng. Sci.**, p. 1431-1445, 1981.
6. DEMAZEAU, G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. **J. Mater. Chem.**, p. 15-18, 1998.
7. SUCHANECK, W. L. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: Study of the processing variables and growth mechanisms. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 399-412, 2010.
8. PRETE, F.; RIZZUTI, A.; ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; LEONELLI, C. Highly homogeneous Al₂O₃-ZrO₂ nanopowder via microwave-assisted hydro- and solvothermal synthesis. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 3587-3590, 2011.
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. CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; DE LIMA, N. B.; LAZAR, D.R.R. Estudo do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades físicas de óxidos mistos de níquel e alumínio coprecipitados. In: **Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 19 a 22 de maio de 2013, Natal, RN.
11. JIN, X.; YE, W.; HUA, D.; JIE, L.; YE-XIANG, L. Effects of drying method on preparation of nanometer alpha-Al₂O₃. **J. Cent. South Univ. Technol.**, p. 330-335, 2007.

12. MEKASUWANDUMRONG, O.; WONGWARANON, N.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P. Effect of Ni-modified α -Al₂O₃ prepared by sol-gel and solvothermal methods on the characteristics and catalytic properties of Pd/ α -Al₂O₃ catalysts. **Mater. Chem. Phys.**, v.111, p. 431-437, 2008.
13. KOVANDA, F.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRÁTOVÁ, K.; OBALOVÁ, L.; PACULTOVÁ, K.; BASTL, Z.; GRYGAR, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. **J. Solid State Chem.**, p. 27-36, 2009.
14. ACHOURI, I. E.; ABATZOGLOU, N.; FAUTEUX-LEFEBVRE, C.; BRAIDY, N. Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation. **Catal. Today**, p. 13-20, 2013.
15. LI, G.; LIU, Y.; LIU, C. Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution. **Micropor. Mesopor. Mat.**, p. 137-145, 2013.

EFFECT OF SOLVOTHERMAL TREATMENT ON PHYSICAL PROPERTIES OF NICKEL AND ALUMINUM BASED OXIDE POWDERS SYNTHESIZED BY COPRECIPITATION

ABSTRACT

Improvement of the catalytic efficiency of nickel–aluminum oxides in reforming reactions for hydrogen production has been achieved by the development of synthesis processes that provide powders with high surface area. The reduction of the crystallization temperature is one of the proceedings in this direction. In this work, the effect of solvothermal treatment on coprecipitated gels with 15 wt% nickel content in alumina matrix was evaluated. Powders were obtained by coprecipitation with and without treatment of gels under n-butanol vapor pressure at 150°C. Products were characterized by TG/DTA, X-ray diffraction, specific surface area measurements, scanning electron microscopy and laser beam scattering for granulometric distribution determination. The results showed that calcined powders have high specific surface area (ranging from 170 to 260 m².g⁻¹) and are composed by gamma alumina and nickel aluminate phases. Aging treatment did not promote hydroxides decomposition under solvothermal conditions, indicating the need of calcination step.

Key Words: synthesis, coprecipitation, nickel–aluminum hydroxides, solvothermal treatment, mixed oxides.