

SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM ALUMINA POR VIA ÚMIDA

Ranny Rodrigues Freire¹, Talita Kênya Oliveira Costa¹, Ana Carla da Fonseca
Ferreira Morais², Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa³, Normanda Lino de
Freitas^{2*}

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia
Química. Avenida Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande – PB.

²Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Tecnologia do
Desenvolvimento. Rua Luiz Grande, S/N - CEP 58540-000. Sumé – PB

³Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Engenharia de
Materiais. Avenida Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande, PB.

[*normanda@ufcg.edu.br](mailto:normanda@ufcg.edu.br)

RESUMO

Catalisadores heterogêneos são aqueles que se encontram em fase diferente dos reagentes e produtos, são preferíveis em relação a catalisadores homogêneos devido a facilidade de separação. O objetivo desse estudo é a obtenção e caracterização de catalisadores tendo como base a alumina (Al_2O_3), impregnado com níquel por dispersão física via úmido. A alumina foi sintetizada por reação de combustão. Antes e após a impregnação os catalisadores foram caracterizados por DRX, distribuição granulométrica, análise textural, EDX e MEV. Os resultados apresentaram a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 nas amostras estudadas e após a impregnação a segunda fase formada de NiO e $NiAl_2O_4$. Os catalisadores Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 resultaram em aglomerados com diâmetro mediano de 18,9 e 14,2 μm , respectivamente. Os catalisadores apresentaram uma característica mesoporosa (diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm), a área superficial para o catalisador Al_2O_3 foi de 8,69 m^2/g e para Ni/Al_2O_3 5,56 m^2/g .

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos, catalisadores metálicos, alumina

INTRODUÇÃO

Os catalisadores são utilizados na maioria dos processos industriais de transformação química. Por isso, existem vários grupos que desenvolvem pesquisas na área, no aprimoramento e desenvolvimento de novos materiais. Seu principal benefício é a economia de energia, pois seu uso possibilita a realização de reações em condições operacionais mais brandas.

A catálise heterogênea acontece quando o catalisador, geralmente um sólido, e os reagentes estão em fases diferentes. Em alguns casos o catalisador consiste em um material ativo com partículas pequenas que está disperso sobre uma substância menos ativa a qual chamamos de suporte. Como material ativo frequentemente é utilizado um metal puro ou uma liga metálica. Quando acontece essa impregnação do ativo no suporte esses catalisadores são particularmente chamados de catalisadores suportados⁽¹⁾.

O estudo da forma da superfície do suporte tem grande influência na dispersão da fase ativa e este grau de dispersão tem consequências diretas na atividade e seletividade dos catalisadores. Além disso, frequentemente são adicionados promotores aos catalisadores metálicos que modificam sua atividade, seletividade e/ou estabilidade. Desta forma, procura-se conhecer a natureza e a intensidade das interações entre metal ativo/promotor e metal ativo/suporte⁽²⁾.

A alumina é considerada um óxido de extrema importância em inúmeras reações catalíticas como, craqueamento e desidratação de álcoois, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para metais. Possui alta área superficial, proporcionando boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas e por isso é muito utilizada na catálise. É um suporte amorfo e apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais⁽³⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMAc) da Unidade Acadêmica de Engenharia Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Obtenção das aluminas impregnadas

O processo de impregnação confere um maior poder catalítico aos catalisadores heterogêneos. Este fato é evidenciado quando observamos os elevados resultados de conversão obtida nos sistemas catalíticos impregnados utilizados no processo de transesterificação⁽⁴⁾. O processo de impregnação utilizado será por dispersão física via úmida⁽⁵⁾ no preparo do catalisadores Ni/Al₂O₃. Para tanto a fonte precursora foi o nitrato de níquel. O Ni foi introduzido na alumina na concentração de 30%. A impregnação por via úmida consistiu no preparo de uma solução de nitrato de níquel de forma a gerar o catalisador. Uma vez determinada a massa de nitrato de níquel esta será dissolvida em água para a obtenção de uma solução, a qual será misturada a alumina na proporção de 1:30. A mistura então foi colocada em um becker e agitada por um tempo de 1 h a temperatura ambiente, sendo, em seguida, a fase líquida evaporada em estufa com circulação de ar a 70°C. Evaporada a fase líquida, o material foi mantido por 3 horas a 110°C.

Preparado o catalisador, este será calcinado a 500°C por 5 horas sob ar atmosférico, seguindo a sequência de aquecimento de 100°C/0,5h; 200°C/1h; 350°C/3h e 500°C/5h⁽⁶⁾.

Caracterização da alumina sintetizada e impregnada

Difração de Raios X

A determinação das fases presentes da alumina preparada por reação de combustão e alumina impregnada foi determinada a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

Análise Textural - Adsorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial das amostras será realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. A partir de isotermas de adsorção de gases é possível obter as características de suas texturas. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome do Laboratório de Síntese Materiais Cerâmicos da UAEMa/UFCG.

Esta técnica também será usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente).

O volume de poro e o diâmetro de poro serão determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos. A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de aglomerados. As amostras serão caracterizadas em um equipamento da marca Malvern modelo Mastersize 2000 do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. A técnica de fluorescência de raios-X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, discos, etc. Desta forma, a técnica de fluorescência de raios X é utilizada para pesquisa e controle de qualidade em uma ampla área de atuação.

O equipamento utilizado para a determinação do EDX foi o Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras serão analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para serem analisados, os pós foram dispersos com ultra-som em acetona e depositados sobre o porta-amostra de alumínio. O porta-amostra será recoberto com uma película de ouro, que atuará como meio condutor. As amostras foram analisados em um microscópio eletrônico

de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500, do Laboratório de Caracterização da UAEMA/ UFCG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X (DRX)

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X dos catalisadores de Al_2O_3 , obtido por meio da reação de combustão, e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, resultante da impregnação do metal no suporte por rota úmida, utilizando como fonte metálica o nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

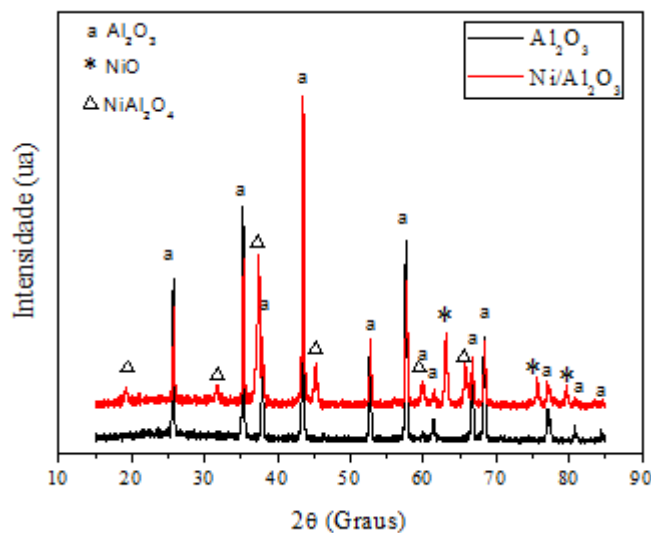


Figura 1 – Difratograma de raios X dos catalisadores de Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ao fazer a análise da Figura 1, foi possível identificar a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 (ficha padrão JCPDS 89-7717). Observou-se ainda, o advento de duas novas fases após a impregnação, sendo estas interpretadas como sendo óxido de níquel (NiO) (ficha padrão JCPDS 89-3080) e aluminato de níquel (NiAl_2O_4) (ficha padrão JCPDS 78-1601). Comparando os difratogramas dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificou-se uma redução na intensidade dos picos, o que se justifica devido a alterações na estrutura da alumina durante a impregnação.

SUPPINO et al., (2014)⁽⁷⁾ ao estudarem a impregnação de metais em alumina por via úmida, reportou a presença das mesmas fases, NiO e NiAl_2O_4 . Observações semelhantes sobre a presença dessas duas fases foram também reportadas em trabalhos de Boukha et al., (2014)⁽⁸⁾.

Distribuição granulométrica

A Figura 2 exibe os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função do volume para os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ao fazer a análise da figura, verificou-se aglomerados de partículas nanométricas com formato fino e arredondado, para a alumina pura e após a impregnação com o metal, respectivamente. Os catalisadores resultaram em diâmetros de aglomerados medianos de 18,9 e 12,7 μm , para Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Observou-se, portanto, uma diminuição de 32,8% no diâmetro mediano do aglomerado do catalisador de Ni suportado em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em relação ao da alumina pura (Al_2O_3).

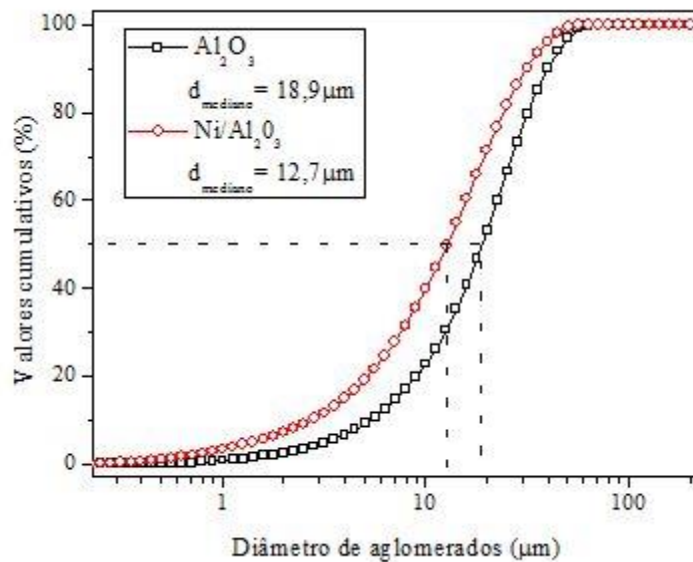


Figura 2 – Distribuição granulométrica dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Análise Textural – Adsorção de nitrogênio

A Figura 3 exibe as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio como resultado da caracterização textural das amostras de alumina pura (Al_2O_3), e impregnada ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

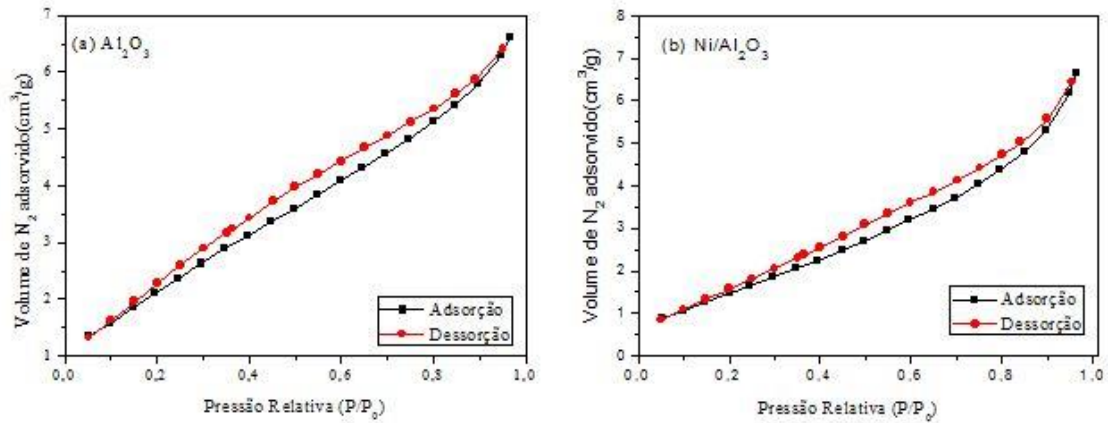


Figura 3 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte e do catalisador de Ni suportado em alumina

A análise das isothermas para as amostras estudadas sugerem que são do tipo V, de acordo com a classificação proposta por Aranovich e Donohue, 1998⁽⁹⁾. Este tipo de histerese sugere a presença de poros com tamanho entre 2 e 50 nm, os quais possuem boa uniformidade quanto a sua distribuição granulométrica. Os valores de diâmetro de poro encontrados estão dentro da faixa indicada pela literatura, conforme descritos na Tabela I.

Os catalisadores estudados apresentam histereses do tipo H3, onde os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

A Tabela 1 apresenta os resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro da partícula (D_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) para os catalisadores estudados

Tabela 1– Valores de área superficial específica (S_{BET})

Amostra	S_{BET} (m²/g)	*D_{BET} (nm)	V_P (cm³/g)	D_P (nm)
Al₂O₃	8,69	173,38	0,007	3,10
Ni/Al₂O₃	5,56	270,94	0,016	3,44

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que a maior área superficial específica foi obtida pela amostra impregnada com o metal, sendo esta 1,09% maior que a área obtida na amostra de alumina pura (Al₂O₃), não impregnada.

Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A Tabela 2 apresenta o resultado das composições químicas da alumina pura (Al_2O_3) e do catalisador impregnado ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Analisando os dados da tabela, verificou-se uma redução na composição da alumina, que inicialmente era 99,6% pura, à medida que o metal foi introduzido, observou-se ainda que a alumina está presente em maior quantidade, o que se justifica pelo fato da mesma ser o suporte do catalisador metálico $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 2 – Composição química do suporte e do catalisador

Amostra	Al_2O_3 (%)	NiO (%)	*Impurezas (%)
Al_2O_3	99,6	-	0,4
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	65,5	34,1	0,4

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4 exhibe as micrografias realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura do catalisador Al_2O_3 .

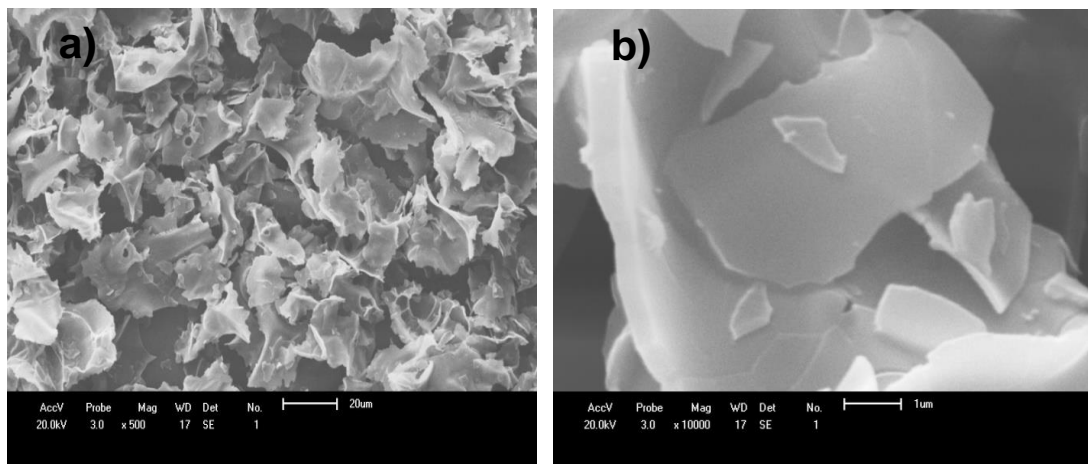


Figura 4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do catalisador Al_2O_3 : (a) aumento de 0,5k, e (b) aumento de 10,0 k.

Por meio da micrografia, observou-se a formação de aglomerados leves e partículas finas na forma de placas de tamanhos irregulares, finos e porosos. Morfologia semelhante foi observada por Silva et al. (2014)⁽¹⁰⁾ quando obteve alumina por reação de combustão utilizando forno mufla em diferentes temperaturas

e por Cordeiro et al. (2010)⁽¹¹⁾ quando obteve alumina utilizando diferentes fontes de aquecimento.

A Figura 5 exibe as micrografias realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura do catalisador impregnado com nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a uma concentração de 30%.

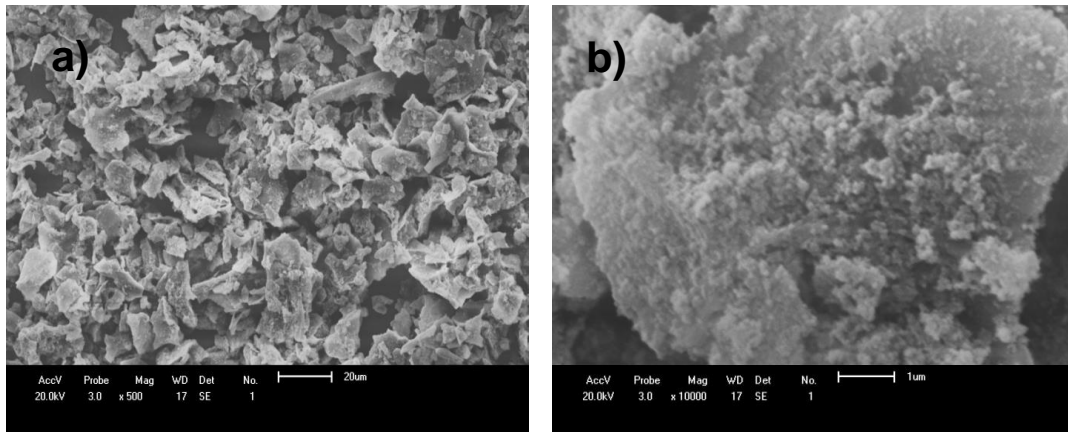


Figura 5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) aumento de 0,5k, e (b) aumento de 10,0k.

Por meio da micrografia, observou-se uma diferenciação na estrutura quando comparada à Figura 4, tornando-se notória a presença do metal após a impregnação. A estrutura exibiu partículas menos irregulares devido a uma elevada dispersão sobre a superfície do suporte. Foi possível verificar ainda, que o processo de impregnação utilizado resultou em uma diminuição das partículas das amostras.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram o advento de duas novas fases após a impregnação, sendo estas interpretadas como sendo óxido de níquel (NiO), e aluminato de níquel (NiAl_2O_4). O diâmetro mediano dos aglomerados diminuiu 32,8% após a incorporação do metal. Foi possível verificar ainda que os catalisadores sintetizados são constituídos de poros com diâmetro entre 2,5 e 100nm, por isso, denominados mesoporos, e que a maior área superficial específica foi obtida pela amostra impregnada com o metal.

REFERÊNCIAS

- 1- FOGLER, H. S. Cálculo de reatores – O essencial da engenharia das reações químicas. LTC, 2014.
- 2- PASSOS, F. B.; SILVA, P. R. J.; SAITOVICH, H. Hyperfine interactions in metallic catalysts. **Quim Nova** v. 28 n. 3 São Paulo Maio/Junho 2005.
- 3- MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**, Florianópolis, UFSC 2011. Tese de Doutorado em Química.
- 4- BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-g-Al₂O₃ as catalyst. **Appl Catal B - Environ**, v. 89, p.590–596, 2009.
- 5- XIE, W.; PENG, H. CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Appl Catal A - Gen**, v. 300, p.67-74, 2006.
- 6- SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores aplicação de NiO e MoO₃, suportados em MMC- 41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), UFCG, Campina Grande, PB.
- 7- SUPPINO, R.S. **Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VII suportados em alumina via impregnação úmida**. 2014, 132p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, FEQ Campinas, SP.
- 8- BOUKHA, Z.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; DE RIVAS, B.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J.I.; LÓPEZ-FONSECA, R., Synthesis, characterization and performance evaluation of spinel derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions. **Appl Catal B: Environ**, v. 158-159, p. 190-201, 2014.
- 9- ARANOVIIH, G.; DONOHUE, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for gas-solid equilibria and Similarities in gas and liquid adsorption behavior. **J Colloid Interf**, v. 200, 273-290 1998.
- 10- SILVA, M. C.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Effect of reaction temperature in the alumina preparation by combustion in a muffle furnace. **Mater Sci Forum**, v. 775-776, p. 687-691, 2014.
- 11- CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. **Mater Sci Forum**, v. 660-661, p. 58-62, 2010.

WET CHEMICAL SYNTHESIS OF NICKEL SUPPORTED ON ALUMINA CATALYSTS

ABSTRACT

Heterogenic catalysts are those found to be in a different phase on the reaction when compared to the reactants and products. Preferred when compared to homogeneous catalysts due to the easiness on which the separation is processed. The objective of this study is to obtain and characterize Alumina based catalysts impregnated with Nickel (Al_2O_3), by wet impregnation. The alumina was synthesized by combustion reaction. Before and after the impregnation the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), granulometric analysis, the textural analysis will be held by nitrogen adsorption (BET), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). The results show a presence of a stable crystalline phase of Al_2O_3 in all the studied samples and after the impregnation the second phase formed was of NiO and $NiAl_2O_4$. The Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 catalysts resulted in clusters with a medium diameter of 18.9 and 14.2 μm , respectively. The catalysts show a medium-pore characteristic (medium pore diameter between 2 and 50 nm), the superficial area to Al_2O_3 and Ni/Al_2O_3 catalysts were 8.69 m^2/g and 5.56 m^2/g , respectively.

Keywords: Heterogenic Catalysts, Metallic Catalysts, Alumina