

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E CÉRIO SUPORTADOS EM CARVÃO DE COCO

*João. C. Ferreira¹, Roger V. Cavallari¹, Felipe A. e Silva¹, Thenner. S. Rodrigues¹,
Júlio César M. Silva¹, Vanderlei. S. Bergamaschi¹
¹ Centro de Célula a Combustível a Hidrogênio
Instituto de Pesquisa de Energia Nuclear, Av Prof. Lineu Prestes, 2242,
Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil
*jcfereir@ipen.br

RESUMO

O carvão de coco foi ativado pelo processo hidrotermal assistido por microondas (HMO) usando ácido nítrico (2,42 M) nas condições de temperatura de 120 °C, patamar de 45 minutos, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e pressão de 3,0 kgf / cm². Na caracterização usaram-se métodos analíticos como: espectroscopia Raman, medidas de área superficial (BET), análise térmica (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e redução à temperatura programada (TPR). Os catalisadores foram avaliados na reforma a vapor do etanol objetivando a formação de hidrogênio. Foram observadas boas atividades catalíticas com conversão completa do etanol e formação predominante de produtos de reforma (H₂ e CO₂) e CO e CH₄ como subprodutos e em baixas concentrações, indicando uma boa seletividade e estabilidade para a reação de reforma a vapor do etanol com a manutenção total de atividade mesmo após 24 horas de reação a 550 °C.

Palavras Chave: Biomassa, Catalisador, Carvão Ativado, Hidrogênio, Etanol

INTRODUÇÃO

A principal matriz energética mundial está sustentada em combustíveis fósseis, além de serem não renováveis, são poluidores e causadores de emissões dos gases do efeito estufa que aumentam o aquecimento global ⁽¹⁾. Já os renováveis procuram produzir e usar a energia com o mínimo de emissão de poluentes.

Nos últimos anos vem crescendo o interesse por tecnologias de geração de energias renováveis. Dentro deste contexto as células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química do hidrogênio em energia elétrica de forma eficiente e ambientalmente limpa.

Atualmente o hidrogênio é obtido de combustíveis fósseis, mas pode ser obtido de fontes renováveis, como o etanol. O etanol destaca-se por possuir alta eficiência energética aliado ao baixo impacto ambiental. Para se obter o hidrogênio do etanol é necessário a utilização de catalisadores heterogêneos suportados em materiais resistentes a altas temperaturas e que apresentam alta área superficial.

A conversão do etanol e a seletividade do hidrogênio dependem diretamente do tipo de metal ativo e do tipo de suporte usado na composição do catalisador. A função do suporte na composição do catalisador é aumentar a área superficial e promover a dispersão dos componentes ativos aumentando o número de átomos metálicos superficiais e também estabilizar os cristálicos metálicos formados.

Atualmente os principais suportes catalíticos utilizados são a sílica, a alumina e a zircônia. Entretanto estes materiais não apresentam boa eficiência catalítica por apresentarem baixa área de superfície específica.

Os suportes catalíticos a base de carbono (carbon black) são amplamente utilizados pelo fato de possuir estabilidade química em meio ácido e básico, ter boa condutividade elétrica e alta área superficial específica.

O uso de resíduos sólidos, principalmente os resíduos da agroindústria, em especial a casca do coco, vem sendo pesquisado para serem convertidos em novos materiais de alto valor agregado, tais como, utilização como fonte de energia renovável, matéria prima para produção de carvões ativados, além disso, também pode ser empregado na área de catálise, atuando como suporte catalítico.

Este trabalho tem como objetivo principal utilizar a casca do coco (resíduo da biomassa) para produzir um carvão ativado com alta área de superfície que sirva como suporte catalítico para ancorar os metais ativos que serão utilizados na preparação dos catalisadores para serem avaliados na reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da Amostra

Foi utilizado, para ativação do carvão de coco, um forno de micro-ondas da marca Panasonic HMO-100, 800 W, 2,45 GHz que possui autoclave com um reator de teflon inserido e acoplado no aparelho de microondas. O biocarbono foi colocado no reator de teflon de 127 mL, com a adição de 120 mL de HNO_3 2,42 mol.L⁻¹, nas condições de temperatura de 120 °C, para um tempo de 45 minutos com rampa de aquecimento de 10 °C / min e pressão de 3,0 kgf/cm². Pressão gerada no reator após aquecimento e exposição à radiação sem qualquer meio de criação da mesma.

Este processo de ativação do carvão através de suas paredes tem a propriedade de gerar um material com funcionalidades em seus poros como agentes sequestrantes de metais em transição, facilitando a adsorção de íons ^(2;3).

A presença de heteroátomos ligados à superfície, por exemplo, oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios e outros, geralmente remanescentes do material de partida, gera uma variedade de grupos funcionais superficiais que influenciam as propriedades adsorptivas do carvão ativado, devido à diferença de eletronegatividade em relação ao carvão ^(4,5). Dessa forma, os grupamentos funcionais na superfície do carvão diferem daqueles das moléculas orgânicas. Além disso, cada grupo se comporta de maneira única em um carvão ativado; isto é um dos principais fatores da heterogeneidade da superfície do carvão ⁽⁶⁾.

Síntese dos Catalisadores suportados em carvão ativado

Soluções foram preparadas a partir de sais precursores de nitrato de níquel hexahidratado e nitrato de cério hexa hidratado. Estas soluções foram misturadas e em seguida foram adsorvidas no carvão ativado, que foi obtido pelo processo hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO). Para obtenção dos catalisadores utilizou-se 50,0 mL de etileno glicol, 3,00 mL de nitrato de níquel 2,385 mol.L⁻¹, 2,00 mL de Cério 1,00 mol.L⁻¹ e 1,0 mL de ácido nítrico 0,300 mol.L⁻¹, massa do carvão ativado 0,3227 g. A adsorção dos íons metálicos Ni/Ce foram realizados nas condições de reação, rampa de 3,0°C/min, temperatura de 75 °C e patamar de 45 min.

Caracterização dos catalisadores

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM 6010LA.

A caracterização textural dos catalisadores foram realizadas por área de superfície específica através do método de BET, antes e depois do processo de impregnação com níquel e céria ao carvão ativado. As análises foram realizadas em um sistema de sorção de gases pela adsorção/dessorção de nitrogênio N₂ a 77K, utilizando um equipamento Quantachrome.

As amostras de carvão foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificar as estruturas cristalinas e os elementos presentes nas amostras. As condições de análises foram ângulo de varredura em 2 θ de 20° a 70° com passo de 0,05° e 2 segundos de tempo de contagem. O equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Miniflex II operando a 30 KV, 15 mA e radiação CuK α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Utilizou-se a técnica de análise térmica para avaliar o comportamento das curvas termogravimétricas (TGA) dos catalisadores no equipamento Setaram Labsys Evo em fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de rampa a partir da temperatura ambiente até 800 °C (pirólise).

Para analisar Temperatura Programada de Redução (TPR) as amostras dos catalisadores foram colocadas em um reator tubular de quartzo o qual foi introduzido no forno de aquecimento acoplado ao detector de condutividade térmica, nas condições de rampa de aquecimento de 10 °C/minuto em um equipamento ChemBET/TPR da marca QuantaChrome.

A análise por espectroscopia Raman foram realizados num equipamento MacroRam Horiba. As amostras foram expostas a laser a 10 s onde em cada etapa de análise foi resfriada com N₂ até a temperatura de 70 °C. O espectro da rede cristalina do carvão foi estudado para obter informações sobre a ordem estrutural de material carbonoso correspondentes ao pico G (grafite) que se encontra na região 1580 cm⁻¹ devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações C=C, ou seja, está presente em todas as formas sp² e permite observar as vibrações simétricas nos anéis de carbono, já o pico D (desordem), está relacionado às ligações tipo sp² referentes ao modo vibracional tipo respiração dos anéis mostrando a simetria na borda espacial da estrutura do carbono ^(6;7).

Testes Catalíticos

Introduziu-se 100 mg do catalisador em um reator de leito fixo de quartzo na forma tubular com 5 mm de diâmetro interno. Os catalisadores foram tratados termicamente sob atmosfera de hidrogênio de $30 \text{ cm}^3 \text{ de min}^{-1}$ a 450° C por 1 h. A água e o etanol foram alimentados no reator por dois saturadores de forma a obter uma relação molar de 3:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, usando o gás nitrogênio como gás de arraste com fluxo de $20 \text{ cm}^3 \text{ de min}^{-1}$. Para analisar os gases obtidos da reforma a vapor do etanol usou-se o Cromatografo a gás da marca Agilent modelo 7890A acoplado ao reator de reforma ⁽⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Micrografias dos catalisadores de Ni-Ce suportados em carvão ativado

Na Figura 1 apresenta-se a imagem do carvão ativado pelo tratamento hidrotermal.

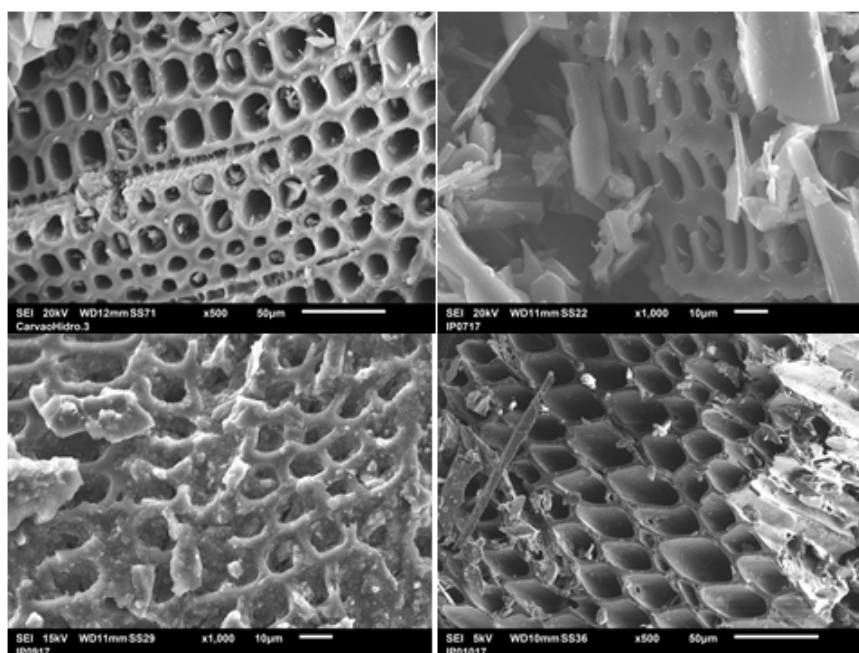


Figura 1 – Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de carvão tratado pelo sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) (a) matriz, (b) amostra IP0717, (c) amostra 0917, (d) amostra 1017.

Observa-se na Figura 1a um aspecto de blocos sobrepostos e com menos fragmentos expostos, mantendo a porosidade intacta e a integridade textural do carvão, apresentando suas estruturas definidas na forma de blocos e que o efeito do tratamento nas faces ficou mais evidente na parte interna, apresentando boa morfologia para adsorção de metais.

Na Figura 1b pôde se observar que ao adsorver os metais níquel e cério o carvão produziu uma superfície mais porosa e irregular, porém mais quebradiço, mas mantendo a superfície externa da matriz carbonácea íntegra com uma pequena formação de um bloco. Na Figura 1c apresenta modificações significativas em suas faces, aspectos de blocos em redes afunilados de dentro para fora, formando janelas abertas com partes fragmentadas. Na Figura 1d a superfície externa da matriz carbonácea mantém-se íntegra com formação de um bloco afunilado, com morfologia bastante distinta e modificações significativas em suas faces.

Analises elementar por espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) e análise da área superficial pelo método BET.

Na tabela 1 apresenta-se os teores de níquel e cério suportado em carvão ativado e os teores de oxigênio e carbono preparados pelo método de hidrotermal, analisados por EDS e a área de superfície específica dos diferentes catalisadores.

Tabela 1 – Resultados de EDS e BET dos diferentes catalisadores preparados pelo método hidrotermal.

| Amostras | Mol (%) | Mol (%) | BET (m²/g) |
|-----------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| Matriz | C _{79,20} | O _{20,80} | 622,7 |
| IP0717 | Ni _{43,75} | Ce _{56,25} | 540,9 |
| IP0917 | Ni _{55,40} | Ce _{44,60} | 163,5 |
| IP01017 | Ni _{44,74} | Ce _{55,26} | 234,9 |

Na matriz carbonácea o oxigênio é o principal heteroátomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material que permite maior facilidade de impregnação de vários compostos, orgânicos e inorgânicos ⁽⁸⁾.

O suporte de carvão de coco ativado (matriz) apresentou alta área superficial, $622,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto os catalisadores de níquel/cério suportados em carvão de coco ativado obteve menores áreas. Este resultado já era esperado pois devido a presença dos metais ativos ocorre uma interação entre o suporte e o metal e por consequência uma redução da área superficial. Estes valores da área superficial são relativamente altos, quando comparados aos suportes comerciais de sílica, alumina e zirconia.

Análise de Difração de raios X dos catalisadores

Na Figura 2 apresenta-se os resultados de difração de raios X, do carvão ativado e dos catalisadores com os metais de cério e níquel adsorvidos.

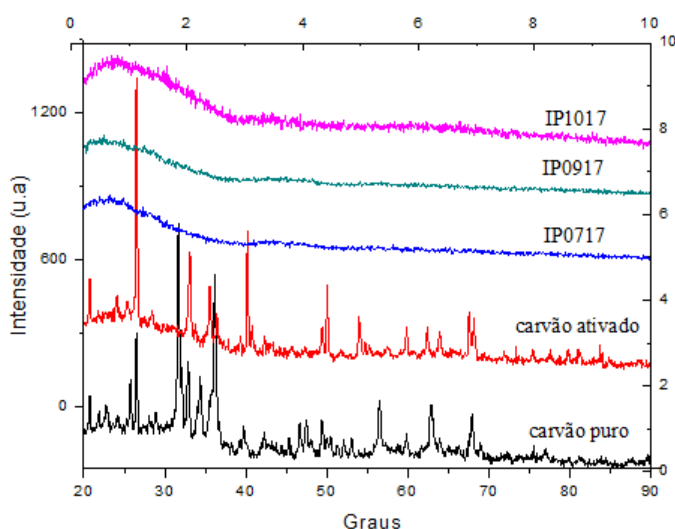


Figura 2 – Difração de Raios-X das amostras dos catalisadores

No carvão ativado mostrou-se a presença de dois halos amorfo na condição de 20° a 90° em 2 segundos de parada entre os ângulos e os perfis da difração são praticamente iguais. Observa-se que há dois halos amorfos em aproximadamente em 25° , 32° , 36° , que estão relacionados relacionados ao carbono grafítico.

Percebeu-se que a análise DRX dos catalisadores não detectou os metais em pequenas quantidades no carvão, pois os cristalitos formados são muito pequenos chegando ao tamanho nanométricos e também pelo fato do material ser muito poroso. Considerando esse fato o metal está concentrado dentro desses poros e não ficando expostos na superfície do suporte do catalisador de carvão de coco.

Análise Termogravimétrica do Catalisador

Na Figura 3 apresenta-se o resultado da análise de termogravimétrica dos catalisadores

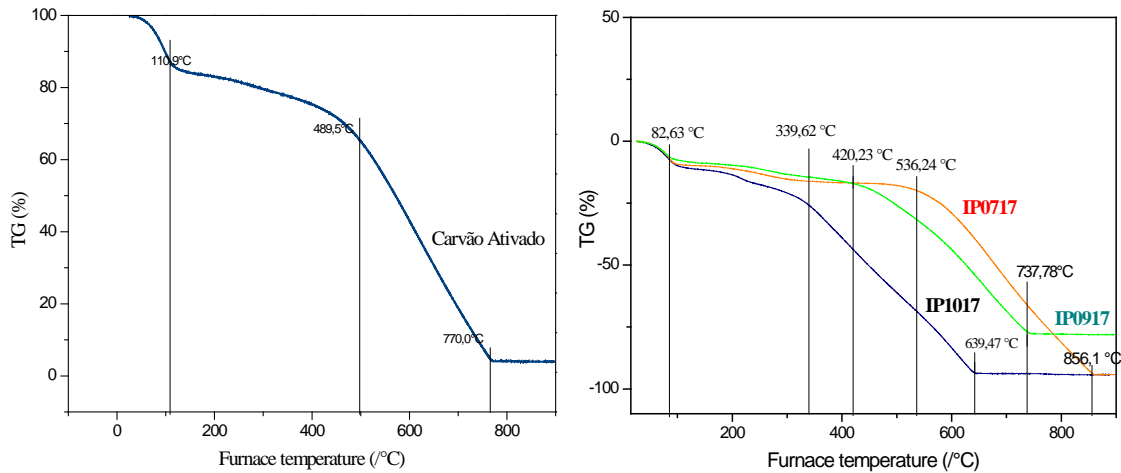


Figura 3 – Resultados da análise termogravimétrica das amostras dos catalisadores

Observa-se que na faixa de temperatura entre 25°C e 200 °C ocorreu uma perda de massa significativa relativa a perda de água adsorvida nos catalisadores.

Na faixa de 200 °C a 450 °C houve perda de massa atribuída a água de cristalização. E o terceiro estágio pode ser atribuído a perda de água estrutural, decomposição da estrutura do grupo OH. A amostra IP0717 mantém 20% da sua massa total mostrando certa estabilidade em relação à quantidade de metal presente na amostra. Enquanto que a amostra IP1017 apresentou estabilidade de massa em temperatura de aproximadamente 650°C considerando a perda mínima de 10% da massa total da amostra.

Temperatura Programada de Redução

Observa-se na Figura 4 o perfil de redução do carvão ativado puro apresentando um pico de redução em 900°C. Os catalisadores IP0717, IP0917 e IP1017 funcionalizados com os metais ativos de níquel e cério apresentam um deslocamento nas temperaturas de redução. Esses deslocamentos se dá pelo nível de oxidação e a quantidade de cada metal presente nos catalisadores.

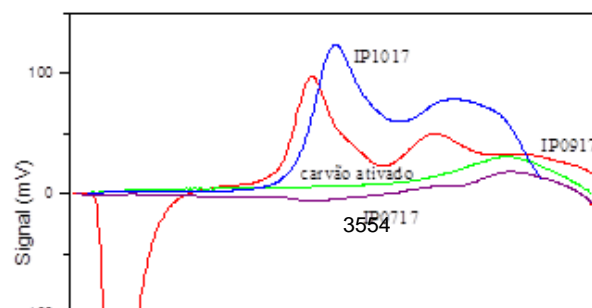


Figura 4 – Perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores

Os perfis de TPR, dos catalisadores IP0917 e IP1017 apresentaram deslocamentos que resultaram nas temperaturas de 450°C e 530°C respectivamente e para o catalisador contendo cério os deslocamentos forma para temperaturas entre 680°C a 710 °C. Estes picos de redução são muitos semelhantes com o perfil de redução do carvão ativado. A amostra IP1017 apresentou um consumo de H₂ entre 800 a 900°C.

Espectroscopia Ramam

Os espectros Raman dos carvões ativados, obtidos a partir das amostras, estão apresentados na Figura 6. Observa-se duas bandas em aproximadamente 1330 e 1585 cm⁻¹, atribuídas às bandas d e g, respectivamente, que são características de materiais carbonáceos ⁽¹⁰⁾.

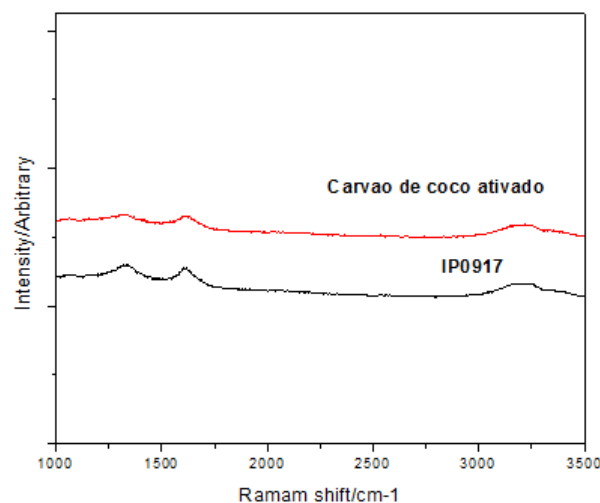


Figura 6 Ramam do biocarbono ativado em relação a amostra IP0917

Atividade Catalítica

Investigou-se o desempenho dos catalisadores de níquel e céria suportado em carvão de coco ativado das amostras IP0717 e IP0917 na reforma a vapor do etanol. A conversão do etanol e a seletividade dos catalisadores em função do tempo de reação para cada produto está apresentada na figura 5.

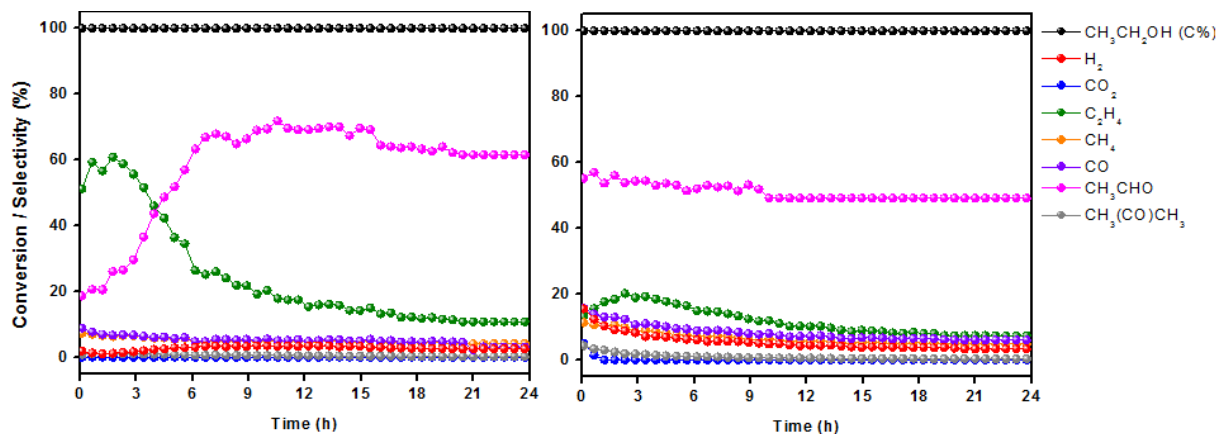


Figura 5 – Perfil da reforma a vapor do etanol utilizando os catalisadores IP0717 e IP0917 respectivamente

Observa-se que a conversão do etanol foi 100% para as condições termodinâmicas da reação de reforma a vapor do etanol, entretanto a seletividade para o hidrogênio foi baixa.

Nota-se também que ocorreu a desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído, mas o acetaldeído não foi reformado, indicando que as condições da reação não ocorreram de forma desejada, pode ter ocorrido a carbonização do catalisador.

CONCLUSÕES

As análises químicas realizadas por EDS comprovaram a presença dos metais na composição dos catalisadores. Isto indicou que a funcionalização dos metais no carvão ativado pelo método hidrotermal foi eficiente. Os resultados das análises por BET mostraram que o suporte obteve alta área superficial e com a adição dos metais de níquel e cério ocorreu uma redução de 73% da área superficial para a amostra IP0117.

A estrutura do suporte foi comprovada por DRX, indicando a formação da fase óxido do suporte de carvão. Não foi constatada a presença dos metais níquel e cério

na estrutura cristalina, por apresentarem baixos teores destes metais na composição do catalisador.

As análises por microscopia eletrônica de varredura apresentaram estruturas do carvão modificada pelo método de ativação, com aspecto textural alterada após a impregnação dos metais níquel e cério na estrutura dos catalisadores, mudando a estrutura de microporosa para mesoporosa, confirmando estas mudanças estruturais na banda d e g, que foram mostradas pela análise Ramam.

A conversão do etanol em produtos da reação foi eficiente apresentando valor de 100% de conversão. Os catalisadores quando foram submetidos a altas temperaturas de reação de reforma a vapor do etanol, apresentaram boa estabilidade. A seletividade a produtos mostrou-se que os catalisadores avaliados favoreceram a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído, entretanto não houve uma boa eficiência na seletividade em hidrogênio.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. BERGAMASHI V. S. Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2005.
2. BLAZSÓ, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 39, p. 1-25, 1997.
3. MORELLI, J. J. Thermal-analysis using mass-spectrometry - a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 18, p. 1-18, 1990.
4. ZIELKE, U.; HÜTTINGER, K. J.; HOFFMAN, W. P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*, v. 34, p. 983 -998, 1996.
5. LÁSZLÓ, K.; BOTA, A.; DÉKÁNY, I. Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors. *Carbon*, v. 41, p.1205, 2003.
6. RAMOS, M. S. Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil, 2014.
7. GUIMARÃES, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. João

Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado, 63p

8. FERNANDES, S. J. Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2011.

9. COMAS, J.; MARINO, F.; LABORE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, Chem. Eng. Journal, v. 98, p.61-68 (2004).

10. CARMO, M.; LINARDI, M.; POCO, J. G. R. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electro catalyst support for direct methanol fuel cell applications. Applied Catalysis A: General, v. 355, p. 132-138, 2008.

PREPARATION OF NICKEL-CERIUM CATALYSTS SUPPORTED ON COCONUT CHARCOAL

ABSTRACT

In the present work, coconut coal was activated by the microwave-assisted hydrothermal process (HMO) using nitric acid (2.42 M) under the temperature conditions of 120 °C for 45-minutes, heating rate of 10 °C / min and pressure of 3.0 kgf / cm². The samples were characterized by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, surface area measurements (BET), thermal gravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and temperature programmed reduction (TPR). The catalysts were evaluated in the ethanol steam reforming aiming the formation of hydrogen. Suitable catalytic activities were observed with complete conversion of ethanol and predominant formation of reforming products (H₂ and CO₂) and only CO and CH₄ as by-products (both in low concentrations), indicating a good selectivity for the ethanol steam reforming reaction. The catalysts also showed good stabilities with high catalytic activity after 24 hours of reaction at 550 °C.

Keywords: Biomass Catalyst, Activated Carbon, Hydrogen, Ethanol