

ESTUDO DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE PÓS DE $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ OBTIDO PELA TÉCNICA DE COPRECIPITAÇÃO

W.K.Yoshito, V. Ussui, D.R. R. Lazar

Av. Prof. Lineu Preste, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000 – SP
CCTM, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)

wyoshito@ipen.br

RESUMO

No presente trabalho, pós de $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foram sintetizados pela técnica de coprecipitação para serem utilizados como catalisador de reforma a vapor de etanol e ânodo em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC). Foram preparados pós com 20% em massa de níquel suportados em óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Os pós obtidos após a etapas de lavagem, tratamento dos precipitados com solventes orgânicos (etanol e butanol), secagem, calcinação e moagem foram caracterizados por TG/DTA, difração de raios X, medidas de área de superfície específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Após a etapa de calcinação a 600°C e moagem, os pós apresentaram um tamanho médio dos aglomerados de 315 nm, área de superfície específica de $34,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A avaliação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1350°C por 1 hora demonstra que são formadas fases distintas de NiO e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Palavras-chave: Síntese, catalisador, coprecipitação, tratamento térmico

INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial, a globalização da economia, o excessivo consumo de bens materiais e o impacto ambiental e social causados pela enorme dependência de fontes não renováveis de energia têm gerado níveis alarmantes de poluentes. O uso de matriz energética de combustíveis fósseis acarreta na emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, provocando o efeito estufa. Outro fator preocupante está relacionado à concentração das principais reservas de fonte de energia em um grupo restrito de países sendo que 81% de todas as reservas mundiais de petróleo pertencem a oito países, seis países têm 70% de todas as reservas de gás natural e oito países têm 89% de todas as reservas de carvão. Diante deste cenário, a busca por um desenvolvimento sustentável e consumo consciente passa a ser um grande desafio político, tecnológico e social. Neste sentido, a prioridade do setor energético é o uso de novas fontes alternativas em substituição aos combustíveis fósseis [1-3].

Neste panorama, a tecnologia de células a combustível surge como uma excelente alternativa devido à abundância da fonte energética constituída, neste caso, por hidrogênio extraído de matrizes energéticas tais como gás natural, carvão, biomassa, metanol, etanol e hidrocarbonetos em geral. Outras vantagens das células a combustível incluem: uso em veículos automotivos e fontes estacionárias (indústrias, residências etc.) [4].

No Brasil a produção de hidrogênio a partir de biomassa, em particular o etanol, é muito promissora, pois a logística existente em função do grande consumo do etanol como combustível em veículos faz com que todo território nacional possua uma rede de distribuição deste combustível facilitando a implantação da economia do hidrogênio. Porém os desafios para dominar todo o processo tecnológico e viabilizar o custo de produção são grandes, pois o hidrogênio não se encontra livre no seu estado fundamental [5].

O hidrogênio é considerado uma fonte energética que é sustentável e ambientalmente correta, pois emite como subproduto apenas vapor de água durante o funcionamento de uma célula a combustível, que funciona como uma bateria para converter a energia química em eletricidade. Outros benefícios

incluem a alta energia contida por unidade de massa e baixo nível de emissão de poluente [6].

Entre os alcoóis, o etanol surge como uma excelente alternativa para produção de hidrogênio, pois o mesmo pode ser produzido a partir da fermentação de biomassa e a emissão de CO₂ pode ser considerada zero, pois durante a fotossíntese da biomassa ocorre o sequestro do carbono. Além disso, é menos tóxico que o metanol e outros hidrocarbonetos e o seu transporte é mais fácil. Outro aspecto favorável é que no processo de reforma a vapor é utilizado o álcool hidratado evitando com isso o custoso processo de retirada da água do álcool etanol [7-10].

Na condição ideal para produção do hidrogênio por reforma a vapor são gerados seis mols de hidrogênio e um mol de dióxido de carbono para cada mol de etanol. No entanto, na prática outras reações que podem ocorrer são: desidrogenação do etanol para acetaldeído, desidratação do etanol em etileno, decomposição do etanol em CO₂ e CH₄ ou CO, CH₄ e H₂. [8,11].

O níquel é o material mais utilizado como catalisador na produção de hidrogênio a partir do etanol devido ao seu baixo custo e alta atividade, embora este metal favoreça a deposição de coque. Para minimizar esse problema, o método de síntese na preparação do material tem grande influencia na dispersão e interação do metal com o suporte. Guo e colaboradores [12] obtiveram o catalisador NiO-Ce_{1-x}Zr_xO₂ pelo método da coprecipitação e concluíram que a relação molar entre o Ce e Zr tem influência na reação de reforma de etanol. A melhor performance catalítica foi obtida para composição NiO-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Prasad e colaboradores [13] obtiveram catalisador com a mesma composição utilizando o método de combustão com glicina e identificaram por DRX que o catalisador apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita. Os pós obtidos pelo método de coprecipitação apresentam área de superfície específica muito maior e menor tamanho de partículas de níquel, quando comparado com o método de impregnação. Esses fatores favorecem uma maior interação entre o metal e suporte e conseqüentemente melhora a atividade catalítica e estabilidade do catalisador [14].

MATERIAIS E MÉTODOS

Catalisador com 20% em massa de Ni suportado em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foi preparado pelo método da coprecipitação. As quantidades relativas de céria e zircônia foram calculadas de maneira a produzir um suporte com relação molar $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ de 0,75/0,25. A preparação da solução com os cátions de interesse consistiu na mistura dos seguintes reagentes: (a) oxiclreto de zircônio preparado a partir da dissolução do hidróxido de zircônio (IPEN) em ácido clorídrico, (b) cloreto de cério preparado por precipitação fracionada a partir do concentrado de terras raras leves com pureza de 98% em massa de CeO_2 (Nuclemon) e (c) cloreto de níquel obtido pela dissolução aquosa de cloreto de níquel hexahidratado 98% (Merck S.A Indústrias Químicas).

Na etapa de precipitação a reação foi iniciada pela introdução dos precursores, previamente aquecidos a 98°C em uma solução aquosa de hidróxido de amônio 4,0 M, sob vigorosa agitação. Foi utilizado uma quantidade de solução de agente precipitante suficiente para obter um pH final de 9,0. Ao término da alimentação da solução, foi dobrado o volume final do sobrenadante com água destilada.

A suspensão resultante foi reaquecida a 98 °C com agitação contínua e em seguida o precipitado obtido foi filtrado, lavado com água destilada até que os íons cloreto não fossem mais detectados pela solução de cloreto de prata. Para evitar a formação de aglomerados fortes, os precipitados, após a lavagem com etanol, foram repolpados com álcool n-butílico e mantidos em repouso por 16 horas e em seguida submetidos à destilação azeotrópica até obter pós secos.

A destilação, que tem como objetivo remover a água residual inicia-se a 92,25 °C, quando ocorre a formação da mistura azeotrópica butanol – água. A água é totalmente removida do precipitado antes que todo solvente seja evaporado, pois o ponto de ebulição do butanol é 117,5 °C.

Os pós resultantes foram secos em estufa a 80°C por 24 horas, calcinados a 600°C por 1 h e submetidos à moagem em etanol por 15 horas, em moinho de bolas com meio de moagem de zircônia e novamente seco em estufa a 80°C por 8 horas.

Os pós produzidos foram caracterizados por TG/DTA para determinação das temperaturas de decomposição, difração de raios X (Rigaku – Multiflex), para identificação das fases formadas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) (XL30, Phillips) para observação da morfologia e tamanho dos aglomerados. As análises de área de superfície específica, distribuição do tamanho médio de poros, volume total de mesoporos foram realizadas por adsorção gasosa de N₂ a 77K, utilizando um Analisador Automático de Adsorção Física, marca Micromeritics, modelo ASAP2010. As amostras foram previamente calcinadas a 600°C por uma hora para análise de distribuição granulométrica por difração a Laser (Brookhaven Instruments Corp.)

Os pós obtidos foram conformados por prensagem uniaxial em prensa hidráulica manual, aplicando-se uma pressão de 25 MPa, na forma de pastilhas com diâmetro de 5,0mm e altura de 6,0mm. Para caracterização estrutural as amostras foram sinterizadas em forno com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sem isoterma até 800 °C e uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ até 1350°C com uma isoterma de uma hora.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 01 mostra o difratograma DRX do óxido misto NiO-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ após a calcinação à 600°C por uma hora. Observa-se a formação de duas fases distintas: solução sólida homogênea de Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ com estrutura cúbica típica de fluorita, indicando que a zircônia é totalmente incorporada na estrutura da céria, e fase separada de NiO.

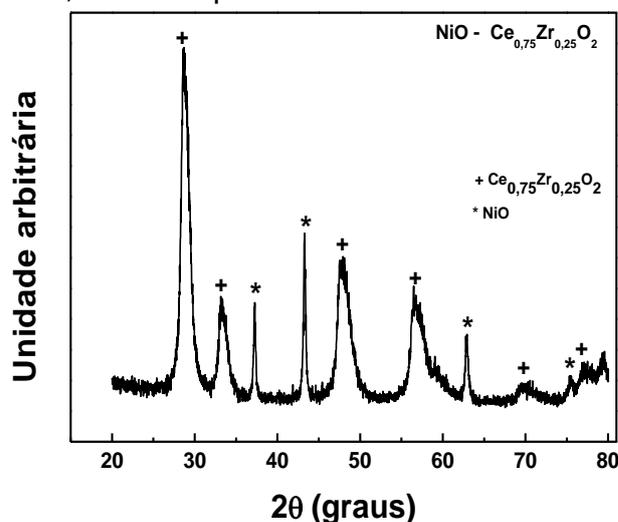


Figura 1 - Difratogramas dos pós NiO-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ calcinados a 600°C por 1 hora

Na Fig. 02 é apresentado o perfil da decomposição dos pós obtidos em condições não isotérmicas a uma taxa constante de aquecimento. Os eventos que ocorrem entre 25 e 300°C correspondem à eliminação de moléculas de água livre (~85°C) e água estrutural (~260°C). A faixa entre 280 e 600°C corresponde à decomposição dos solventes orgânicos provenientes da destilação azeotrópica e também na eliminação dos grupos hidroxila ligados aos cátions. O pequeno ponto de inflexão ao redor de 180 °C provavelmente está relacionado à oxidação do Ce^{+3} para Ce^{+4} e início da formação de solução sólida. No último evento, acima de 600 °C, a perda de massa é insignificante e corresponde à eliminação do grupo hidroxila residual.

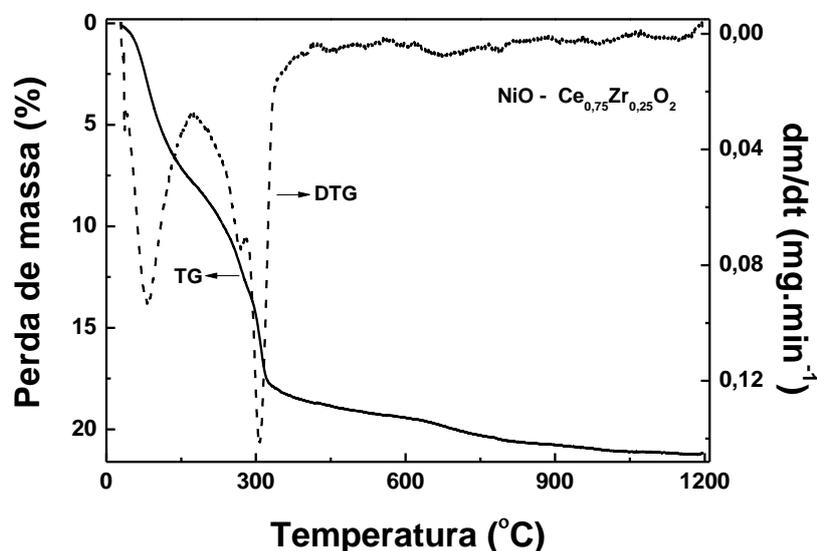


Figura 2 - Curvas TG / DTG dos pós obtidos pela rota de coprecipitação, obtidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar comprimido

Na Fig. 03 é mostrada uma estreita distribuição de tamanho de partículas dos pós que foram submetidos à calcinação e moagem. O tamanho médio de partículas é 315 nm.

Na Fig. 04(a) é apresentada a isoterma de adsorção de N_2 a 77K da amostra $NiO-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$. Segundo a classificação da IUPAC [15] a isoterma apresentada pela amostra é do Tipo IV e com histerese do tipo H3 mostrando que a mistura de óxido apresenta poros com diâmetros entre 3 e 200 nm, ou

seja, apresenta mesoporos com aberturas estreitas e compridas ou poros formados por conjuntos de placas.

Na Fig. 04(b) observa-se que a amostra tem uma distribuição de tamanho de poros monomodal e tamanho de poros na região de mesoporo.

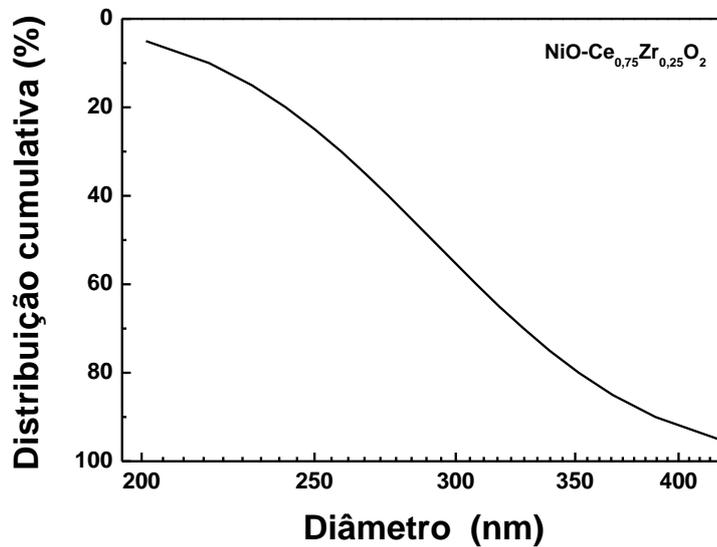


Figura 3 – Distribuição granulométrica dos póis $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ calcinados a 600°C por uma hora e moagem em moinho de bolas por 16 horas

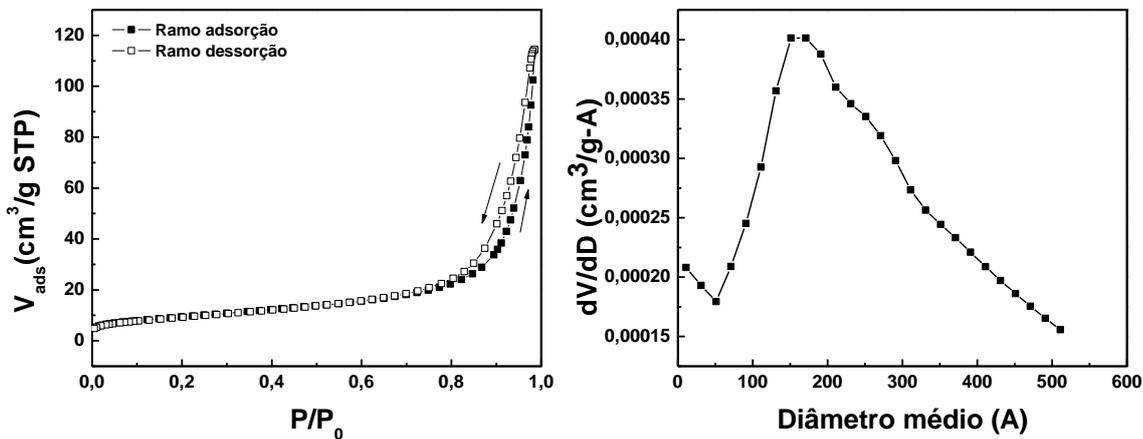


Figura 4 - Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K (a) e Distribuição do tamanho de poros (b) dos póis $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ calcinados a 600°C por 1 hora.

O produto final deste estudo, após calcinação e moagem em moinho de bolas por 16 horas, resultou em pós com as características físicas e texturais apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físicas e texturais dos pós de $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ obtidos por coprecipitação, calcinação a 600 °C por uma hora e moagem em moinho de bolas

Tamanho médio de aglomerado (μm)	Área de superfície específica (m^2g^{-1})	Volume de poros ($\text{cm}^3\text{.g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
31,5	34,0	0,12	14,3

Na Fig. 05 apresenta-se a micrografia MEV dos pós $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Observa-se que os pós são formados por aglomerados que são constituídos por partículas de dimensões nanométricas.

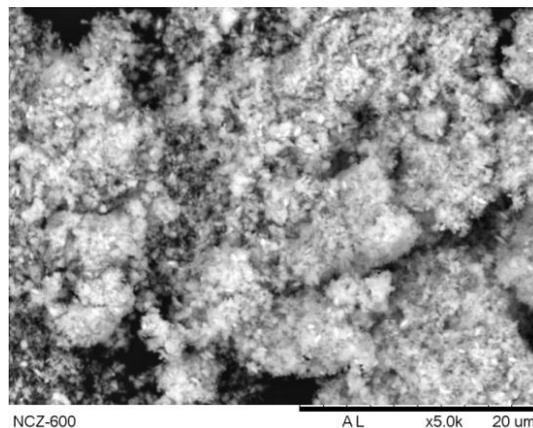


Figura 5 – Micrografias MEV dos pós $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ submetidos a calcinação a 600 °C por uma hora e moagem em moinho de bolas

A superfície polida da amostra conformada por prensagem uniaxial e sinterizada a 1500 °C por uma hora, apresentada na Fig. 06, confirma a homogeneidade da distribuição dos grãos de NiO (cinza escuro) na matriz cerâmica de $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (cinza claro). A análise de EDS representada em porcentagem de massa confirma que a composição experimental corresponde a composição nominal.

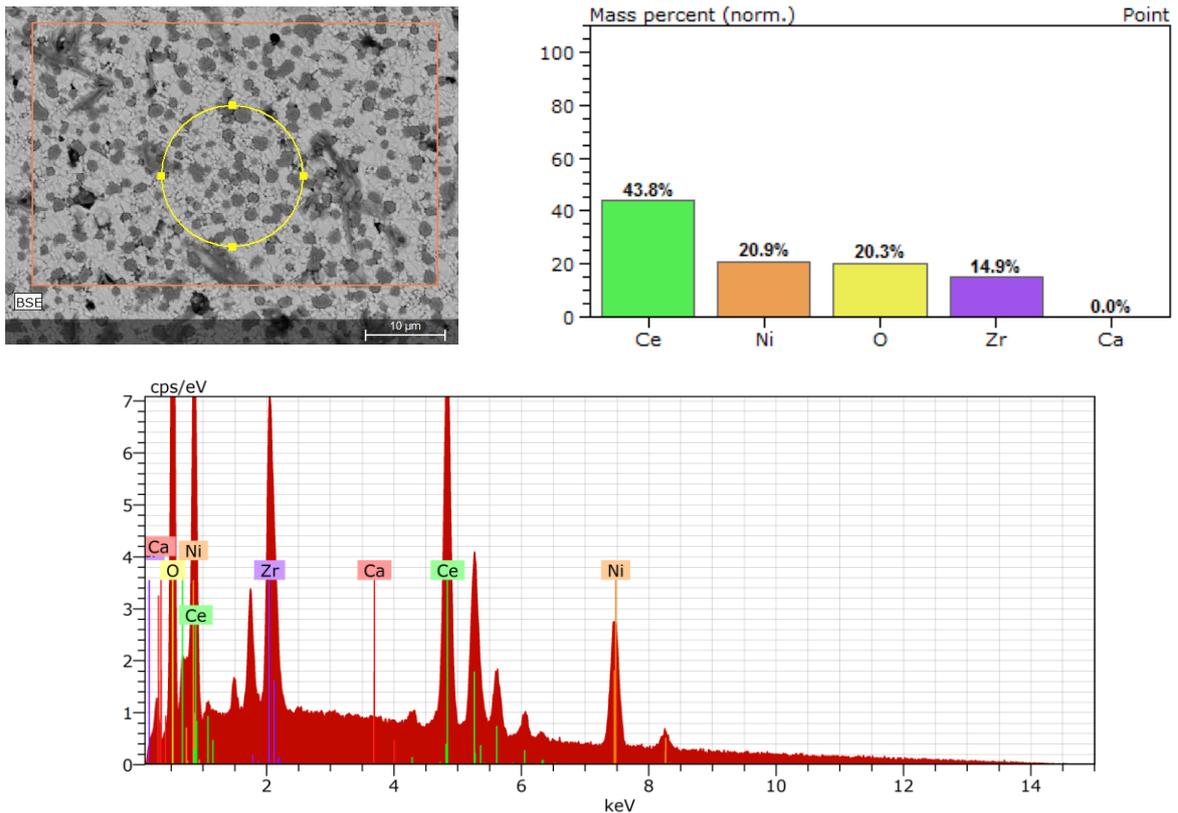


Figura 13 – Micrografia (MEV) e análise por EDS da superfície polida e tratada termicamente de amostra cerâmica de $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, conformada por prensagem uniaxial e sinterizada a 1500°C por 1 hora, cujos pós de partida foram sintetizado por coprecipitação.

CONCLUSÕES

A composição final dos pós de $\text{NiO-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ obtidos pelo método de coprecipitação apresenta uma relação molar entre o Ce e Zr muito próxima ao valor da composição nominal comprovando a eficiência do método na precipitação dos cátions. Pela análise de DRX observa-se a formação de duas fases distintas e formação de solução sólida de $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ com estrutura típica de fluorita. Após a etapa de calcinação a 600°C e moagem, os pós apresentaram um tamanho médio dos aglomerados de 315 nm, área de superfície específica de $34,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, diâmetro médio dos poros de 14,3 nm e volume de poros de $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Stambouli, A.B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source. **Renew. and Sust. Energy Rev.** 15 (2011) 4507–4520.
2. Laguna-Bercero, M.A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells A review. **J. Power Sources** 203 (2012) 4– 16.
3. Cheekatamarla, P.K., Finnerty, C.M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. **J. Power Sources** 160 (2006) 490–499.
4. Bozbag, S.E., Erkey, C. Supercritical fluids in fuel cell research and development. **J. Supercritical Fluids** 62 (2012) 1–31.
5. Fiuza, R.P., Silva, M. A., Pontes, L. A.M., Teixeira, L. S. G., Boaventura, J. S. A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido. **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, (2012) 1-9
6. Jena, P. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future **J. Phys. Chem. Lett.** (2011), 2, 206–211
7. Xuan, J., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Ni, M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. **Renew. and Sust. Energy Rev.** 13 (2009) 1301–1313
8. Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Inter. J. Hydrogen Energy** 32 (2007) 3238 – 3247
9. Tayade, P., Sapkal, V., Rode, C., Sapkal, C. Conventional ethanol reforming technology developments for the production of hydrogen. **Inter. J. Advances in Eng. & Technol.**, Vol. 3, Issue 1, (2012) 436-450
10. Winter, C.J. Hydrogen energy Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. **Inter. J. Hydrogen Energy** 34 (2009) 1-52
11. Vaidya, P. D., Rodrigues, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chem. Eng. J.** 117 (2006) 39–49

12. Guo, Z., Wang, S., Guo, L., Li, X. Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts **BioResources** 6 (4) (2011) 4092-4102
13. Prasad, D. H., Jung, H.Y., Jung, H.G., Kim, B.K., Lee, H.W., Lee, JH. Single step synthesis of nano-sized NiO–Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ composite powders by glycine nitrate process. **Mater. Lett.** 62 (2008) 587–590
14. Xu, S., Wang, X. Highly active and coking resistant Ni/CeO₂–ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane. **Fuel** 84 (2005) 563–567
15. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.** V. 57 n.4 (1985) 603-619

AGRADECIMENTOS: Dra. Margarida Juri Saeki, MSc Rafel Innocenti Vieira da Silva, Celso Viera de Moraes, Nildemar Aparecido M. Ferreira Dr. Nelson Bueno de Lima e MSc René de Oliveira pela colaboração na caracterização das amostras.

SYNTHESIS AND PROCESSING STUDY OF NiO-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ POWDERS PREPARED BY COPRECIPITATION TECHNIQUE

ABSTRACT

In this study, powders of NiO-CeO₂-ZrO₂ were synthesized by coprecipitation technique in order to be used as catalyst for steam reforming of ethanol and as anode for fuel cells Solid Oxide (SOFC). Powders were prepared with 20% by weight nickel, supported on CeO₂-ZrO₂ mixed oxide. The powders obtained after the washing steps, treatment of the precipitate with organic solvents (ethanol and n-butanol), drying, calcination and grinding were characterized by TG / DTA, X-ray diffraction, N₂ gas adsorption (BET) and scanning electron microscopy. After calcination step at 600 ° C and grinding, the powders had an average size of agglomerates of 315 nm and specific surface area of 34.0 m².g⁻¹. The microstructure evaluation by scanning electron microscopy of

the sample obtained by uniaxial pressing and sintered at 1350 ° C for 1 hour shows that are formed distinct phases of NiO and CeO₂-ZrO₂.

Keywords: Synthesis, catalyst, coprecipitation, thermal treatment