

# ESTUDO DE ÓXIDOS MISTOS DE HIDROTALCITAS DE COBALTO E NÍQUEL

T. P. N. LARA<sup>1</sup>, R. H. MENDONÇA<sup>1</sup> e S. C. DANTAS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: sandra@icte.uftm.edu.br

**RESUMO** – Amostras de cobalto e níquel obtidas a partir de precursores do tipo hidrotalcita foram preparadas pelo método de coprecipitação. Neste trabalho, estas amostras foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas: difração de raios X, análises de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K e dessorção de etanol à temperatura programada (TPD-etanol). A partir dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização, comprovou-se a obtenção de precursores do tipo hidrotalcita. Pela análise dos difratogramas das amostras observou-se que após sua calcinação ocorreu o desaparecimento da estrutura lamelar e o surgimento da fase periclásio. Pelos dados das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> constatou-se que os óxidos mistos possuem área BET e volume de poros maiores que das amostras de hidrotalcita sintetizadas. Os resultados de TPD-etanol indicaram a formação de hidrogênio para os catalisadores após ativação.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol se mostra bastante satisfatória do ponto de vista energético, além disso, este precursor pode ser obtido a partir de uma fonte renovável e apresenta baixo custo de produção. Entretanto, para que este processo se torne viável é desejável que o catalisador seja não apenas ativo como também seletivo para a formação de H<sub>2</sub> (CRUZ *et al.*, 2008). Catalisadores à base de níquel apresentam alta seletividade e atividade na quebra das ligações carbono-carbono, além de baixo custo operacional deste metal, comparado à metais mais nobres. Uma das características importantes que tais catalisadores devem possuir para serem ativos no processo de reforma de alcoóis e hidrocarbonetos é a alta área superficial consequência do baixo diâmetro dos cristalitos da fase metálica (CRUZ *et al.*, 2008).

Os hidróxidos duplos lamelares ou hidrotalcitas têm sido avaliados para as reações de reforma do etanol. Estas estruturas apresentam alta dispersão de metais ativos, alta interação entre diferentes cátions e área superficial elevada, tendo assim, potencial para sua utilização frente às reações de reforma do etanol (RODRIGUES, 2007). Outro fator relevante para catalisadores de níquel é o uso de promotores. Catalisadores de cobalto também têm sido avaliados para as reações de reforma do etanol, e têm apresentado elevada atividade. Desta forma, este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita para futura aplicação em reações de reforma a vapor do etanol (BUSCA *et al.*, 2010). Para isto, espera-se

obter um catalisador com alta atividade para as reações de reforma, seletividade para a formação de hidrogênio e estabilidade.

## 2. EXPERIMENTAL

As amostras de hidrotalcita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, conforme procedimento descrito por Rodrigues (2007). Na síntese das amostras, uma solução aquosa de sais de nitrato foi adicionada, gota a gota, sobre solução aquosa de 20,92 g  $\text{NaHCO}_3$ , sob agitação vigorosa a 80 °C durante 2 horas. Em todas as preparações, após a adição da solução, o meio reacional permaneceu a 80 °C por mais 2 horas. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água deionizada até que o pH fosse igual a 7. Depois, o material foi seco em estufa a 105 °C por 15 horas. Na Tabela 1 são apresentadas as quantidades dos sais de nitrato utilizadas durante as sínteses.

Tabela 1 - Quantidade dos sais de nitrato utilizadas nas sínteses

Amostra	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hidrotalcita (HT)	25,52 g	12,46 g	-	-
20 % Ni/hidrotalcita (NHT)	17,48 g	12,46 g	7,29 g	-
20 % Co/hidrotalcita (CHT)	17,48 g	12,46 g	-	7,90 g
10% Ni/10 %Co/hidrotalcita (NCHT)	17,48 g	12,46 g	3,63 g	3,60 g

Para as reações de reforma, é importante que a hidrotalcita esteja na forma de óxido misto, para permitir que se obtenha a fase metálica ativa para a reação. Para isto, as amostras sintetizadas foram calcinadas na presença de ar sintético à 500 °C por 2 horas. A nomenclatura das amostras calcinadas é a mesma apresentada na Tabela 1 com adição da letra c. Após a calcinação, as amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de análise textural por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , difração de raios X (DRX) e dessorção de etanol à temperatura programada (TPD-etanol).

A análise textural por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , das amostras degasadas, foi realizada utilizando o equipamento ASAP2000 da Micromeritics. Nesta análise, foram obtidos os valores de medida da área superficial pelos métodos de BET e t, enquanto os tamanhos e volumes dos poros foram obtidos pelos métodos t e BJH.

Para a análise de DRX, foi utilizado o equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,540Å). Os experimentos foram realizados em diferentes condições de acordo com a amostra analisada. Para os catalisadores, utilizou-se uma varredura de  $2\theta = 1^\circ$  e  $80^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 2 segundo por passo. As distâncias interplanares foram calculadas através da Lei de Bragg.

Todas as análises de TPD-etanol foram realizadas em uma unidade de quimissorção multipropósito, equipada com um espectrômetro de massa quádruplo modelo Prisma Plus. Na etapa de tratamento, os óxidos mistos foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo (I) foi tratado por aquecimento a 150 °C, a uma taxa de 10 °C/min na presença de He a 30 mL/min e permaneceram nesta

temperatura por 1 hora. As amostras do segundo grupo (II) foram reduzidas, por aquecimento a 500 °C, a uma taxa de 10 °C/min na presença de H<sub>2</sub> a 30 mL/min. As amostras permaneceram nesta temperatura por 3 horas e em seguida foram esfriadas até a temperatura ambiente. Na temperatura ambiente, aconteceu a quimissorção do etanol. Nesta etapa, os catalisadores receberam uma corrente de He saturada em etanol. Durante a análise de dessorção, os catalisadores foram aquecidos até a temperatura de 800 °C, a uma taxa de 20 °C/min sob fluxo de He a 30 mL/min. As massas monitoradas no espectrômetro foram: H<sub>2</sub>= 2, CH<sub>3</sub>=15, CH<sub>4</sub>= 16, NH<sub>3</sub>=17, H<sub>2</sub>O=18, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=27, CO=28, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O=29, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=31 e CO<sub>2</sub>=44. Para analisar a seletividade das amostras para a produção de hidrogênio fez uma tabela comparativa por porcentagem de área de cada substância dessorvida em base seca.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de hidrotalcita e de seus óxidos mistos.

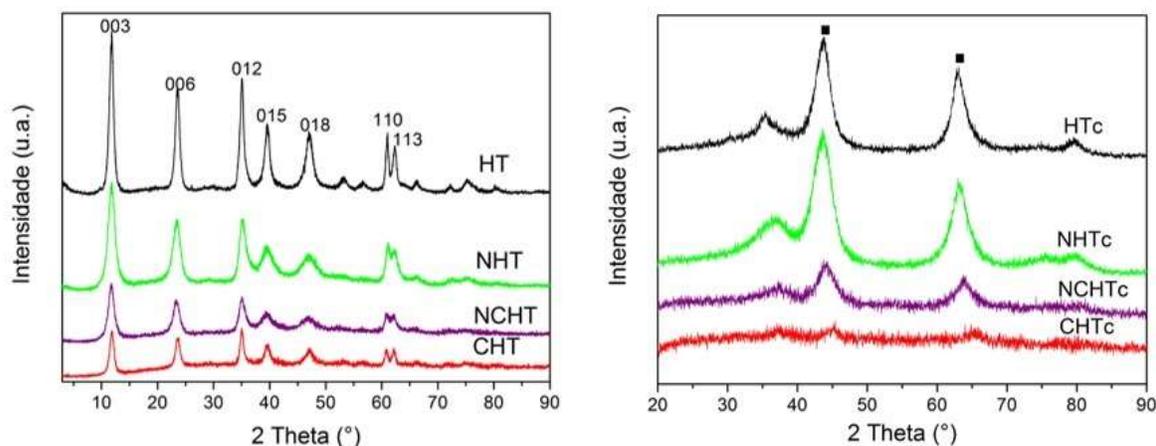


Figura 1 - Difratogramas de raios X das amostras de hidrotalcita e de seus óxidos mistos. Onde ■ corresponde à fase MgO.

Comparando-se o difratograma obtido neste trabalho, para a hidrotalcita sintetizada, com trabalhos da literatura (ALLMANN e JEPSEN, 1969), pode-se comprovar a formação da mesma. A partir da Figura 1, observa-se que, a intensidade dos picos diminui com a adição de cobalto, demonstrando que a cristalinidade das amostras diminui com o aumento do teor de cobalto. Após a calcinação, a estrutura lamelar desaparece e surge a fase do periclásio (MgO). Nota-se também que, quanto maior o teor de cobalto menor a intensidade do pico de MgO, isto sugere que nestas amostras a cristalinidade diminui com o teor de cobalto.

Na Tabela 2 são apresentados os valores do ângulo 2  $\theta$  e das distâncias interplanares d para as amostras de hidrotalcita calculados pela Equação 1. Comparando-se os dados de d para HT com os valores de referência encontrados na literatura (ALLMANN e JEPSEN, 1969), observa-se que os valores são similares, indicando que houve a formação da hidrotalcita.

Tabela 2 - Valores do ângulo  $2\theta$  e das distâncias interplanares  $d$  para as amostras de hidrotalcita.

HT	$2\theta$ (°)	11,8	23,48	35,06	39,56	46,96	61,02	62,36
	$d$ (Å)	7,49	3,78	2,56	2,28	1,93	1,52	1,49
NHT	$2\theta$ (°)	11,76	23,44	34,98	39,62	46,68	61,2	62,28
	$d$ (Å)	7,52	3,79	2,56	2,27	1,94	1,51	1,49
CHT	$2\theta$ (°)	11,84	23,72	35,02	39,68	47,26	60,86	62,14
	$d$ (Å)	7,47	3,75	2,56	2,27	1,92	1,52	1,49
NCHT	$2\theta$ (°)	11,7	23,34	35,08	39,24	47,06	60,76	62,06
	$d$ (Å)	7,55	3,81	2,55	2,29	1,93	1,52	1,49

As demais amostras sintetizadas também apresentam valores da distância interplanar parecidos, o que sugere a formação da estrutura lamelar romboédrica para todas as amostras sintetizadas.

Na Figura 2 são apresentadas as isotermas de adsorção de  $N_2$  a 77 K para as hidrotalcitas sintetizadas e seus óxidos mistos.

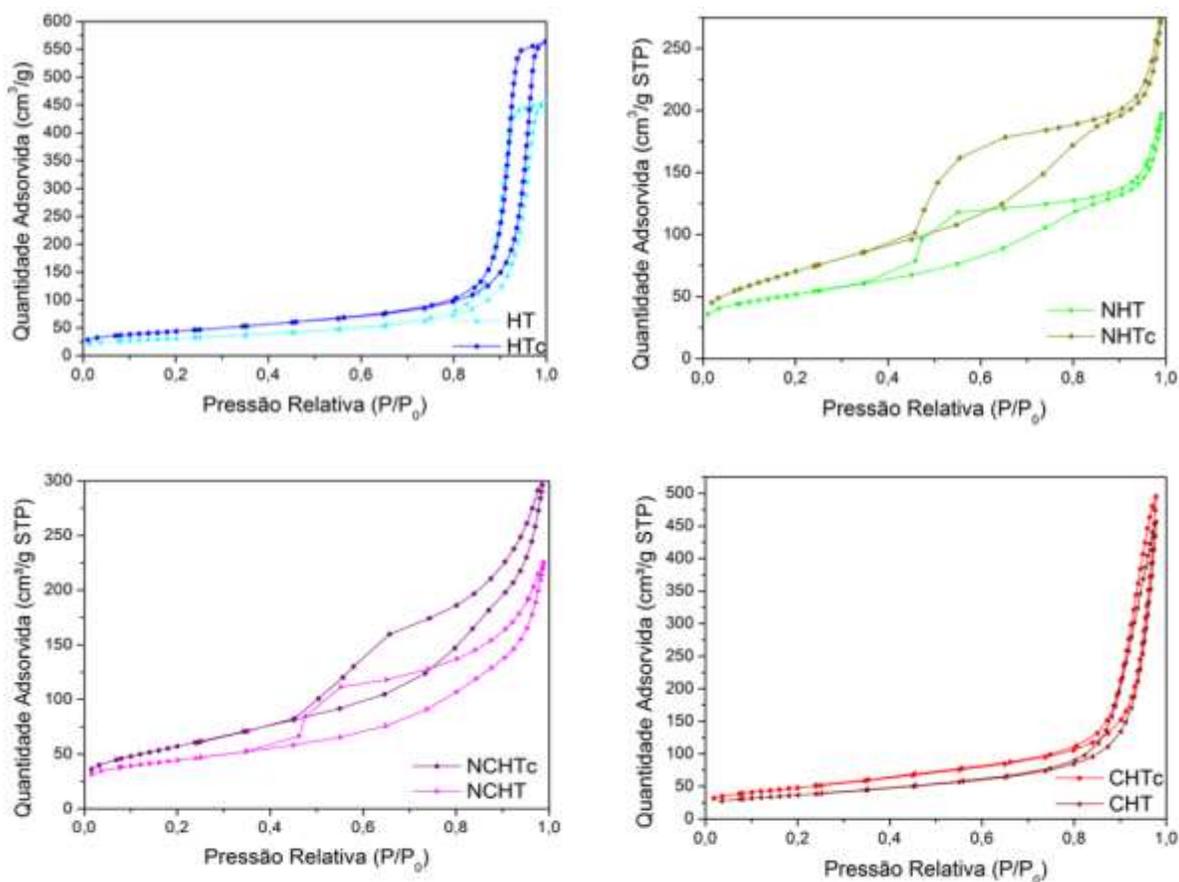


Figura 2 - Isotermas de Adsorção das amostras de hidrotalcita e seus óxidos mistos

Analisando-se as isotermas de adsorção é possível observar que as todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV que são caracterizadas pela presença de mesoporos e pouca afinidade com o adsorvente (FLOOD, 1967). Para a HT e a CHT a histerese é do tipo H1, onde as curvas de adsorção e dessorção são aproximadamente verticais e paralelas. Este tipo de histerese está associado à materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos ou compactos de esferas uniformes com distribuição de poros estreita. Já para a NHT e a NCHT a histerese é do tipo H3 que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Na Tabela 3 são apresentados os dados da análise de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. Analisando-se os dados de análise de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, nota-se que, a calcinação aumentou a área BET, o volume de mesoporos e o diâmetro dos poros (D<sub>p</sub>). Apenas as amostras NHT e NHTc apresentaram microporos sendo seus volumes de 0,01 e 0,04 cm<sup>3</sup>/g respectivamente.

Tabela 3 - Dados da análise de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de mesoporos Total (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
HT	107	0,70	445
HTc	155	0,86	484
NHT	181	0,29	80
NHTc	255	0,42	88
CHT	130	0,70	441
CHTc	172	0,76	445
NCHT	156	0,33	90
NCHTc	206	0,47	113

Nas Figuras 3 e 4, são apresentados os TPDs-etanol das amostras dos grupos I e II. Para o óxido de hidrotalcita é possível perceber que o tratamento com He dessorveu pouco etanol induziu à formação de monóxido e dióxido de carbono, o que indica que não houve ativação do catalisador. Já a amostra tratada com H<sub>2</sub> reduziu a formação de monóxido e dióxido de carbono se comparada com a amostra anterior. Além disso, é possível perceber a dessorção de etanol à 200 °C seguida pela formação de eteno e acetaldeído à mesma temperatura. Isto sugere que nesta temperatura ocorreu a desidratação do etanol a etileno e a acetaldeído. Próximo a 400 °C, iniciou-se a formação de H<sub>2</sub> e do monóxido de carbono sugerindo que nesta temperatura ocorre as reações de reforma à vapor do etanol e do acetaldeído. A partir de 550 °C inicia-se a formação de metano e um novo pico de formação de H<sub>2</sub> seguidos pela formação de CO indicando que ocorrem decomposição e reforma do metano.

Para a amostra de NHTc (I) observou-se um mecanismo reacional semelhante à amostra HTc (II), porém o pico de formação do dióxido de carbono começa a 250 °C juntamente com a formação de hidrogênio, indicando que nesta temperatura ocorreu a reforma do etanol. Além disso, observa-se que a dessorção do etanol começa próximo a 100 °C.

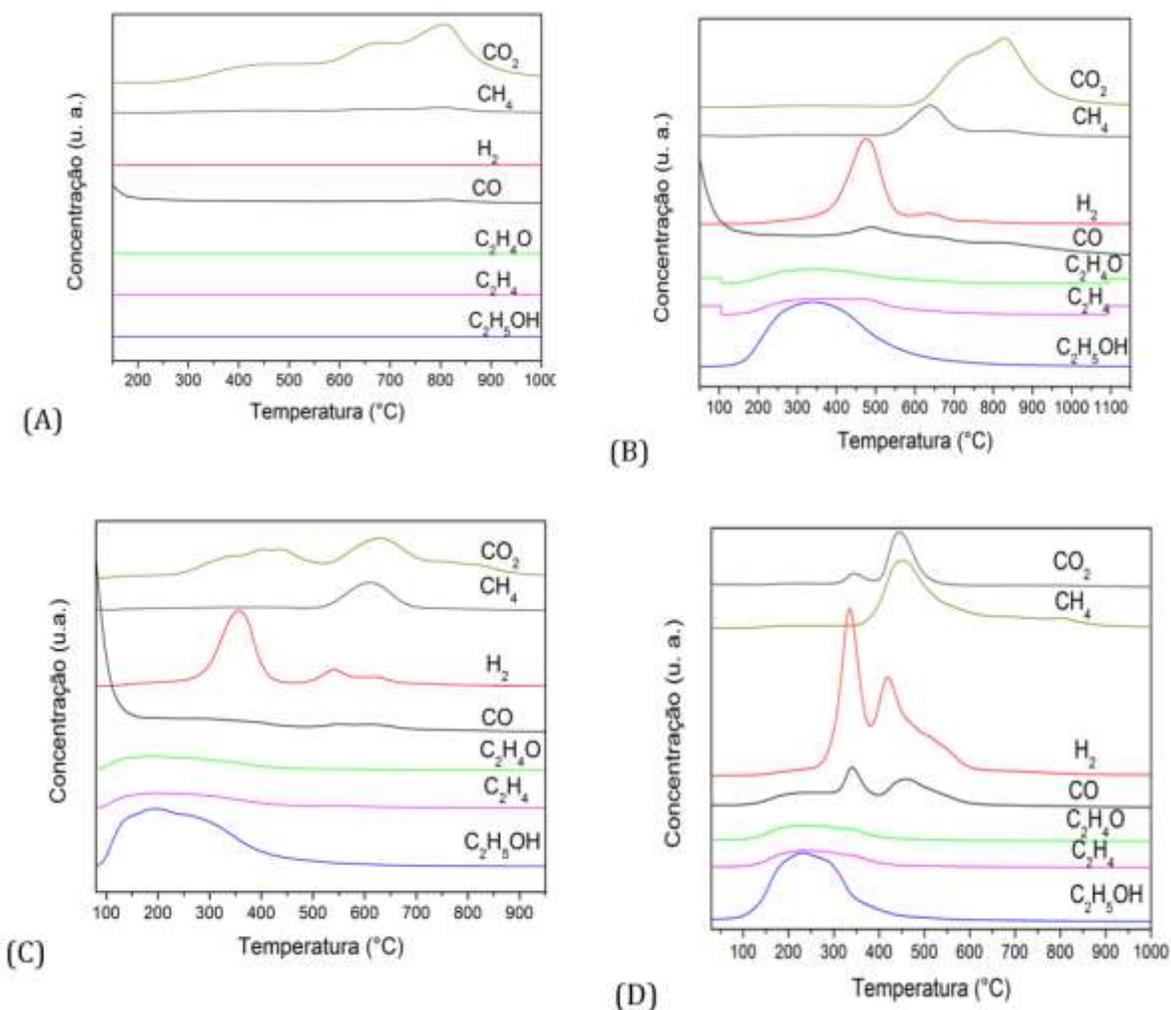


Figura 3 - TPD-etanol da (A) HTc I e (B) HTc II respectivamente, (C) NHTc I e (D) NHTcII,

Já para a amostra NHTc ativada com hidrogênio, observou-se que a dessorção do etanol inicia-se a 150 °C seguida pelas reações de formação de eteno e acetaldeído. Após os 300 °C inicia-se a formação do hidrogênio e do metano, com a intensificação da formação de monóxido de carbono, sugerindo que a esta temperatura ocorrem a decomposição do etanol e a descarbonilação do acetaldeído, seguidas pelas reformas a vapor do metano e do acetaldeído.

Para as amostras com cobalto (Figura 4), nota-se que, para a amostra NCHTc I, o mecanismo reacional é similar ao da HTc II, mas as reações começam em temperaturas menores. Já para a amostra ativada com hidrogênio, observou-se que o mecanismo reacional é semelhante à amostra de NHTc II. O mesmo comportamento das amostras NCHTc foi observado para as amostras CHTc I e II.

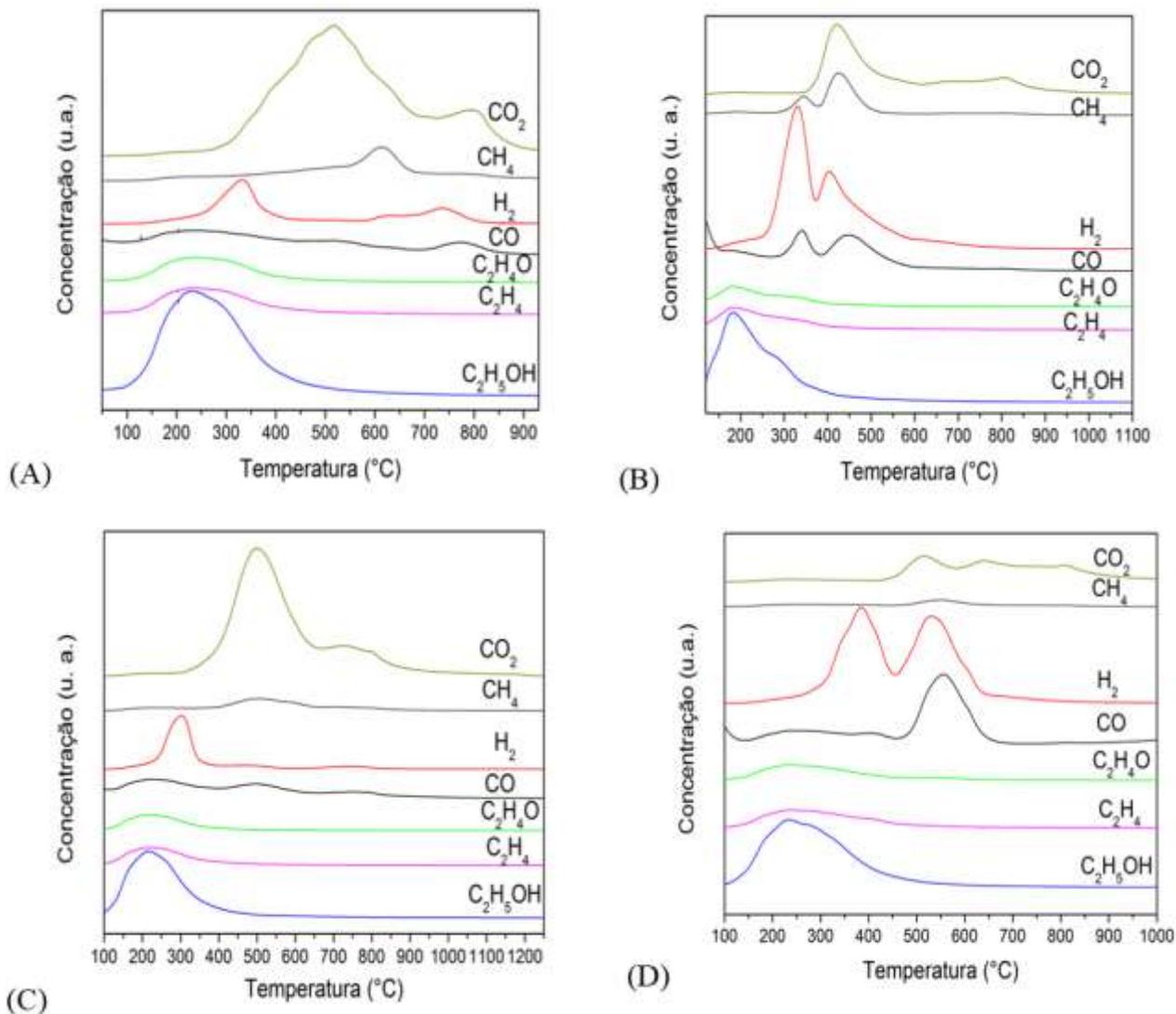


Figura 4 - TPD-etanol (A) NCHTc I, (B) NCHT II, (C) CHT I e (D) CHT II.

Na Tabela 4 são apresentados os dados das substâncias dessorvidas e formadas durante o TPD-etanol em base seca. Analisando-se os dados da tabela é possível perceber que a ativação dos catalisadores provocou uma maior formação de  $H_2$ , o que sugere que o processo de ativação reduziu as amostras às fases metálicas de Ni e Co. Também é possível perceber, que, a hidrotalcita favoreceu a formação de metano e dióxido de carbono o que sugere que este catalisador favoreceu as reações de metanação. Entre os óxidos do grupo II analisados, NHTc e NCHTc foram os que mais formaram  $H_2$  e  $CO_2$ , ou seja, foram os que mais se aproximaram da intenção do processo de reforma de fazer  $H_2$  e  $CO_2$ , tanto como possível por craqueamento do  $C_2H_5OH$ . Já o CHTc II formou maior quantidade de etileno por etanol adsorvido o que impede a reação global de produção de  $H_2$  e causa a deposição de coque nos catalisadores.

Tabela 4 - Substâncias desorvidas e formadas durante o TPD-etanol em base seca

Catalisador	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CO <sub>2</sub>
HTc I	0,87	5,24	0,13	62,94	0,57	0,08	30,18
HTc II	9,48	25,67	4,96	25,53	4,15	16,83	13,37
NHTc I	12,81	7,36	5,56	29,49	5,27	19,73	19,77
NHTc II	29,54	8,80	5,46	15,12	5,28	18,93	16,87
NCHTc I	7,32	7,73	5,91	36,69	5,68	22,00	14,68
NCHTc II	27,74	7,25	5,57	18,25	5,02	18,76	17,42
CHTc I	8,12	5,44	4,55	25,92	4,12	15,61	36,25
CHTc II	26,65	2,97	5,74	30,70	4,79	18,50	10,66

## 4. CONCLUSÕES

Através da análise de DRX, foi possível identificar a formação da estrutura romboédrica para as amostras sintetizadas, e após a calcinação, ocorreu o desaparecimento da estrutura lamelar e o surgimento da fase periclásio. Pelos dados de análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> observou-se que após a calcinação ocorreu o aumento da área BET, do volume e do diâmetro de poros. Pelo TPD-etanol observou-se que a ativação dos catalisadores provocou uma maior formação de hidrogênio o que sugere que as amostras foram reduzidas à suas fases metálicas. As amostras com níquel formaram maior quantidade de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> quando ativados, sendo mais eficientes para o processo de reforma.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (PCE-00201-14: Participação Coletiva em Eventos Técnicos-Científicos) e a FAPERJ (Proc. E-26/111.967/2012) pelo apoio financeiro concedido.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALLMANN, R.; JEPSEN, H. P. **Neus jahrbuch fur mineralogie**, Monatshefte Venze, 1969.
- BUSCA, G.; COSTANTINO, U.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; RESINI, C.; SISANI, M. **Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors**, Int. J. of H. En., v.35, p.5356 - 5366, 2010.
- CRUZ, I. O.; RIBEIRO, N. F. P.; ARANDA, D. A. G.; SOUZA M. M.V.M. **Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors**, Catal. Commun., V. 9, p. 2606–2611, 2008.
- FLOOD, E. A. **The Solid–Gas Interface**, Marcel Ed. Dekker, V.1 New York, 1967.
- RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**, 2007, Dissertação de mestrado UFRGS, Porto Alegre.