



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



ÓXIDOS APLICADOS A PROCESSOS DE COMBUSTÃO COM CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA MITIGAÇÃO DO EFEITO ESTUFA

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Priscila Mayumi Pereira Yaguinuma (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: primayumi@alunos.eel.usp.br/ mayumi@lcp.inpe.br

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (LCP/INPE, Orientador)
E-mail: jajr@lcp.inpe.br

COLABORADOR

Dr. Gilberto Marques Cruz (LCP/ INPE)

Julho de 2013.

RESUMO

As tecnologias de combustão empregando a recirculação química de transportadores de oxigênio, chemical-looping combustion (CLC) e chemical-looping reforming (CLR), mostram-se promissoras para a geração de energia com captura de CO₂, porque este gás, principal responsável pelo efeito estufa, pode ser obtido em correntes concentradas, o que, sem dúvida, torna viável e econômica a sua captura. Os processos CLC e CLR se utilizam da ação de óxidos metálicos, que podem atuar como transportadores de oxigênio e/ou catalisadores, quando submetidos a sucessivos ciclos de oxidação e redução. Um sistema reacional operando em ambos os processos consiste, basicamente, de dois reatores, um de leito fluidizado do transportador sob injeção de ar atmosférico (reator de ar) e outro borbulhante operando sob injeção de combustível (reator de combustível), no qual o óxido transportador de oxigênio é reduzido. Os dois reatores operam interligados, permitindo assim a realização de um ciclo completo de oxidação e redução do transportador. No reator de ar, os transportadores de oxigênio, normalmente óxidos metálicos puros na forma de pó fino ou suportados sobre um material inerte são totalmente oxidados pela passagem de um fluxo de ar atmosférico. No segundo reator, denominado reator de combustível, o transportador de oxigênio é reduzido ao entrar em contato com combustíveis gasosos, tal como, CH₄, gerando produtos como, CO₂ + H₂O (processo CLC) ou H₂ + CO (processo CLR) com geração de energia limpa, produzida pela formação de H₂ em alta concentração. Neste trabalho, os transportadores de oxigênio foram preparados a partir de um suporte gama alumina (γ -Al₂O₃) comercial (Puralox NWA-155, marca Sasol), calcinada a 600°C durante 3h. Partículas selecionadas entre 0,150 e 0,210 mm, foram utilizadas para preparar transportadores de oxigênio NiO/ γ -Al₂O₃ por impregnação seca, com teores de 2,5%, 5% e 10% (m/m) de óxido de níquel. Na preparação utilizou-se um volume de solução de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Vetec) correspondente ao volume total de poros do suporte. Os materiais obtidos, após secagem e calcinação a 600°C por 3h, foram caracterizados por diversas técnicas, tais como volumetria de nitrogênio, porosimetria por intrusão de mercúrio, difratometria de raios-X (DRX), picnometria a hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química (ICP) e redução a temperatura programada sob H₂ e CH₄ (TPR) com análise dos gases gerados por espectrometria de massas. Os resultados obtidos até o presente momento são promissores.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1 Desenho esquemático dos reatores interconectados utilizados no processo de recirculação química.	1
2 Distribuição de Poros do suporte Puralox NWA – 155 (a) e dos transportadores de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (b), 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (c) e 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (d).	5
3 Distribuição de poros do suporte Puralox NWA – 155 (a) e dos transportadores de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (b), 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (c) e 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (d).	6
4 MEV com aumento de 500x do suporte Puralox NWA – 155 (a) e dos transportadores de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (b), 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (c) e 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (d).	7
5 Espectros de espalhamento Raman para os materiais 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (a) e 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (b).	9
6 Difratoograma de raios-X do suporte γ -Al ₂ O ₃ , Puralox NWA – 155.	10
7 Difratoograma de raios-X do transportador de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	10
8 Difratoograma de raios-X do transportador de oxigênio 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	11
9 Difratoograma de raios-X do transportador de oxigênio 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	11
10 TPR do material 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	12
11 TPR do material 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	13
12 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	14
13 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ à temperatura de 600°C.	14
14 TPR do material 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	15
15 TPR do material 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	16
16 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	17
17 TPR com pré tratamento térmico do material 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	18
18 TPR com pré tratamento térmico do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	19

19 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ sob fluxo de CH ₄ , sem prévio tratamento térmico. 20
20 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ sob fluxo de CH ₄ , com prévio tratamento térmico. 21
21 TPR do material 2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ , com pré tratamento térmico, sob fluxo de H ₂ 22
22 TPR do material 5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ , com pré tratamento térmico, sob fluxo de H ₂ 22
23 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ , com pré tratamento térmico, sob fluxo de H ₂ 23
24 TPR do material 10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ , com pré tratamento térmico, sob fluxo de 20% H ₂ 23

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1. Valores obtidos pela análise de ICP. 3
2. Densidades reais dos diferentes materiais utilizados. 4
3. Valores obtidos de área específica e volume de poros do suporte e dos transportadores de oxigênio. 4
4. Valores de volume total de poros do suporte e dos transportadores de oxigênio. 6
5. Percentual dos elementos presentes nos materiais analisados. 8

SUMÁRIO

Pág.

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
3. PARTE EXPERIMENTAL	2
3.1 Suporte	2
3.2 Precursor de Níquel	2
3.3 Wet Point	2
3.4 Determinação do volume de poros da alumina pelo método de volumetria de nitrogênio – BET	2
3.5 Impregnação do suporte γ -Al ₂ O ₃ com o precursor NiNO ₃ . 6H ₂ O	2
4. CARACTERIZAÇÕES	3
4.1 Espectrometria de Emissão Atômica (ICP)	3
4.2 Pícnometria de Hélio	3
4.3 Volumetria de Nitrogênio (método BET)	4
4.4 Porosimetria de mercúrio	5
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	7
4.6 Energy Dispersive X-ray detector System (EDS)	7
4.7 Espectroscopia Raman	8
4.8 Difratometria de raios-X (DRX)	9
4.9 Redução a Temperatura Programada (TPR)	11
4.9.1 TPR em ChemBET com emprego de H ₂ como gás redutor	11
4.9.2 TPR em termobalança	15
4.9.2.1 Com emprego de CH ₄ como gás redutor	15
4.9.2.2 Com emprego de CH ₄ como gás redutor após pré tratamento térmico dos transportadores de oxigênio	17
4.9.2.3 Com emprego de CH ₄ como gás redutor e acompanhamento dos gases efluentes por espectrometria de massas	19
4.9.2.4 Com emprego de H ₂ como gás redutor	21
5. CONCLUSÕES	23
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

1. INTRODUÇÃO

É conhecido há mais de cem anos que o gás CO_2 é um gás do efeito estufa e que sua liberação a partir da combustão de combustíveis fósseis pode afetar o clima em todo planeta (Arrhenius, 1896). Nos últimos anos, as preocupações em relação às consequências de uma produção crescente de gases de efeito estufa têm aumentado. A liberação de CO_2 , a partir da combustão de combustíveis fósseis, é a mais importante dessas emissões. Nos países em desenvolvimento, o crescimento econômico resulta em um rápido aumento na demanda por energia suprida por combustíveis fósseis, enquanto que os países desenvolvidos não encontraram, ainda, os meios para uma diminuição substancial dos usos desses combustíveis. No futuro, não é improvável que medidas radicais para diminuir as emissões de CO_2 sejam adotadas. Consequentemente, várias opções começaram a ser investigadas.

Uma estratégia para diminuir as emissões de CO_2 é separar este gás da mistura gasosa proveniente da combustão e estocá-lo entre as várias estratégias propostas, aquela da combustão de gás natural em dois reatores com recirculação química entre eles têm sido aquela mais promissora. A Figura 1 mostra esquematicamente o dispositivo experimental utilizado neste processo.

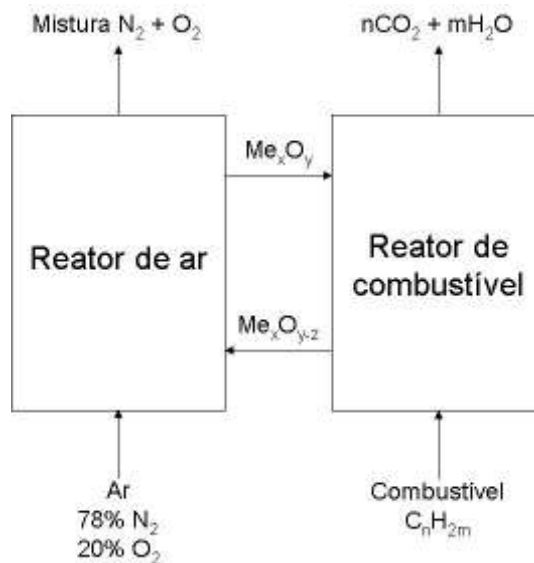


Figura 1 – Desenho esquemático dos reatores interconectados utilizados no processo de recirculação química.

O primeiro reator denominado Reator de Ar é aquele que recebe o ar atmosférico. O oxigênio oxida, ou reoxida, um transportador de oxigênio, um óxido metálico moído em granulometria adequada e que circula entre este primeiro reator e o segundo reator. No segundo reator, denominado Reator de Combustível, o combustível fóssil é introduzido e reage com o óxido metálico transformando-se em $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. O óxido transportador, parcialmente reduzido retorna ao reator de ar onde novamente é reoxidado. Do reator de ar são emitidas vazões de N_2 e O_2 (constituintes do ar atmosférico), sem que tal corrente seja contaminada pelas emanações de CO_2 e H_2O . A

separação de CO₂ e H₂O é facilmente executada pelo resfriamento da mistura, seguindo-se a estocagem de CO₂ a alta pressão.

2. OBJETIVO

Influência dos teores de óxido de níquel suportado em gama alumina (γ -Al₂O₃) sobre as características físico-químicas desses materiais e seus comportamentos em processos de combustão de CH₄ com recirculação química (CLC).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Suporte

Foi utilizado como suporte do transportador de oxigênio uma gama alumina (γ -Al₂O₃) Puralox NWA-155, da marca alemã Sasol, com granulometria específica obtida por peneiração, entre 0,150mm e 0,210mm. Segundo informações do fabricante, esta alumina foi calcinada a 600°C.

3.2 Precursor de Níquel

A solução precursora de níquel utilizada para se realizar as impregnações foi o nitrato de níquel hexa hidratado (NiNO₃ · 6H₂O), da marca Vetec.

3.3 Wet Point

O processo de Wet Point foi utilizado, com seis repetições, visando determinar o volume de poros da alumina. A massa de cada amostra submetida ao ensaio foi de, aproximadamente, 3,0g. O resultado obtido por este método foi de um volume de poros igual a 0,43mL/g.

3.4 Determinação do volume de poros da alumina pelo método de volumetria de nitrogênio - BET

O resultado obtido foi de 0,36mL/g. O fato deste valor ter sido inferior àquele obtido pelo método Wet Point pode ser atribuído ao fato de que o método BET não abrange os macroporos.

3.5 Impregnação do suporte γ -Al₂O₃ com o precursor NiNO₃ · 6H₂O

Determinada a concentração da solução do precursor de níquel para obter 2,5% NiO sobre γ -Al₂O₃, materiais contendo 2,5%, 5% e 10% NiO sobre γ -Al₂O₃ foram preparados pelo método das impregnações incipientes sucessivas. Após cada impregnação, o material resultante foi submetido ao seguinte tratamento térmico em

mufla para decomposição do nitrato com taxa de aquecimento de 2,5°C/min até 550°C e isoterma por 30 minutos, antes de ser efetuada a próxima impregnação, cada uma delas com a adição de 2,5% de NiO. Ao final das etapas de impregnação, os materiais foram submetidos à calcinação em mufla com taxa de aquecimento de 3°C/min até 600°C e isoterma por 4 horas. Com isso, os materiais obtidos foram denominados como 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃, 5% NiO/ γ -Al₂O₃ e 10% NiO/ γ -Al₂O₃.

4. CARACTERIZAÇÕES

4.1 Espectrometria de Emissão Atômica (ICP)

É uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais. O princípio fundamental desta técnica consiste na ionização dos elementos analisados pelo plasma indutivo do gás argônio. Durante este processo, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro. Cada região está relacionada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, sendo proporcionais à concentração do elemento. Esta análise foi efetuada em um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. Foi utilizado um comprimento de onda para níquel de 231,604nm.

Os resultados obtidos por ICP mostram as porcentagens reais de NiO obtidas após as impregnações, estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 – Valores obtidos pela análise de ICP.

	2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃
NiO (%)	2,4	4,5	8,9

Foram realizadas duas diluições e duas leituras do elemento solicitado. Cada resultado é a média de três leituras consecutivas.

4.2 Picnometria de Hélio

Para a determinação da densidade real dos diferentes materiais utilizou-se a técnica da picnometria a hélio. A densidade ou massa específica é definida como a razão entre a massa e o volume ocupado pelo material. Nesta técnica utiliza-se o hélio, pois além deste ser um gás inerte, ele penetra facilmente nos poros do material, devido ao pequeno tamanho de seu átomo. O cálculo de densidade real foi feito pelo próprio equipamento da marca Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e.

Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Densidades reais dos diferentes materiais utilizados.

	Puralox Nwa - 155	2,5% NiO/ γ-Al₂O₃	5% NiO/ γ-Al₂O₃	10% NiO/ γ-Al₂O₃
Densidade Real (g/cm³)	3,35	3,38	3,42	3,51

4.3 Volumetria de Nitrogênio (método BET)

As áreas específicas dos materiais foram obtidas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), que é baseado na determinação das isotermas de adsorção e dessorção das moléculas de nitrogênio e sua pressão parcial, a partir de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros das partículas. A pressão de nitrogênio é variada e o volume adsorvido fisicamente do gás é acompanhado, obtendo-se assim as isotermas de adsorção e dessorção deste gás.

Para se determinar a distribuição porosa foi utilizado o método Barret, Joyner e Halenda (BJH). Neste caso, o processo de adsorção de nitrogênio prossegue até a formação de multicamadas moleculares, sendo primeiramente preenchidos os poros de tamanhos menores até o preenchimento total dos poros variando-se a pressão do gás. Todos os cálculos foram realizados pelo próprio software do equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1000.

Os resultados da avaliação da área específica e volume de poros são apresentados na Tabela 3, mostrada a seguir. E na Figura 2 são apresentadas as distribuições dos diâmetros de poros dos diferentes materiais utilizados, em função do teor crescente de NiO.

Tabela 3 - Valores obtidos de área específica e volume de poros do suporte e dos transportadores de oxigênio.

	Área Específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
Puralox Nwa - 155	157	0,36
2,5% NiO/ γ-Al₂O₃	141	0,34
5% NiO/ γ-Al₂O₃	139	0,33
10% NiO/ γ-Al₂O₃	127	0,31

Os resultados observados na Tabela 3 mostram-se coerentes quanto a introdução de teores crescentes de NiO sobre o suporte γ -Al₂O₃.

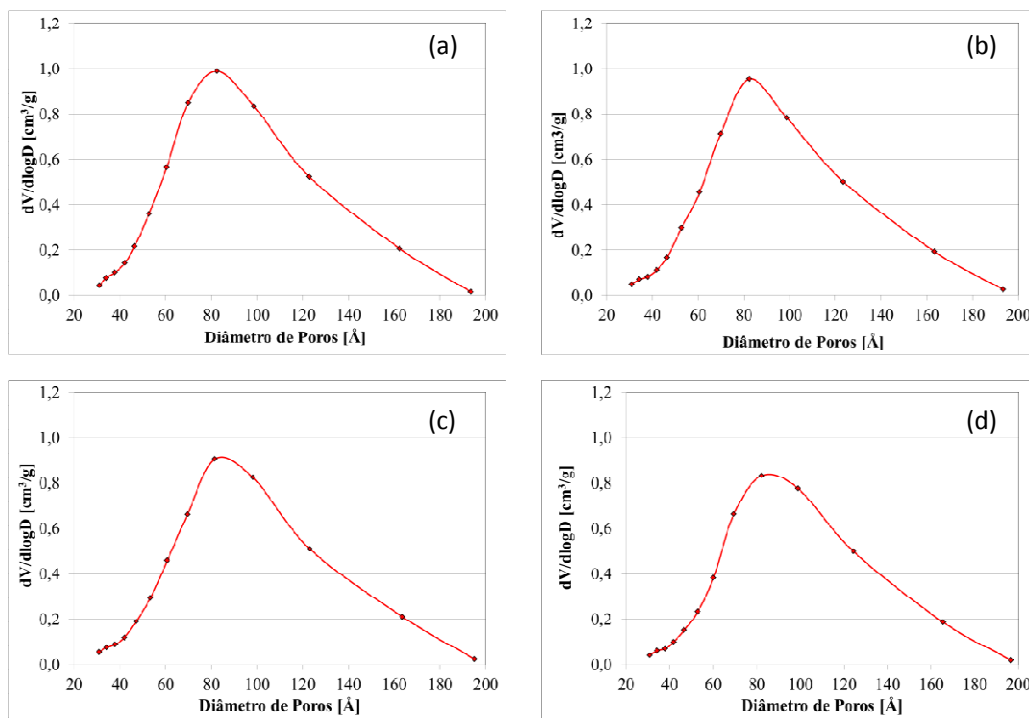


Figura 2 – Distribuição de Poros do suporte Puralox NWa – 155 (a) e dos transportadores de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃ (b), 5% NiO/ γ -Al₂O₃ (c) e 10% NiO/ γ -Al₂O₃ (d).

A Figura 2 mostra comportamentos semelhantes da distribuição de poros tanto para o suporte γ -Al₂O₃ quanto para os diferentes transportadores de oxigênio contendo teores crescentes de NiO. As maiores populações de diâmetros, correspondentes aos vértices das curvas, são os seguintes: 69,8Å, 82,3Å, 81,5Å, 82,2Å para γ -Al₂O₃, 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃, 5% NiO/ γ -Al₂O₃ e 10% NiO/ γ -Al₂O₃, respectivamente. É possível constatar que a introdução de NiO sobre o suporte acarretou um aumento do diâmetro correspondente ao vértice das curvas de diâmetro de poros, sendo que o aumento do teor de NiO de 2,5% até 10% não provocou qualquer mudança significativa deste parâmetro.

4.4 Porosimetria de Mercúrio

A técnica de porosimetria de Hg tem como objetivo a determinação do volume e da distribuição de poros de um material, principalmente no que se refere aos macroporos. De acordo com a classificação adotada pela IUPAC, estes poros são classificados por seus diâmetros médios. O porosímetro é um equipamento projetado para aplicar uma pressão controlada de mercúrio sobre a amostra e registrar o volume de penetração nos poros. O aumento gradativo da pressão provoca a penetração do mercúrio em poros de diâmetros cada vez menores até se atingir o limite do equipamento (até aproximadamente 64Å). O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome Instruments, modelo PoreMaster GT.

Os resultados obtidos referentes ao volume de poros são apresentados na Tabela 4 e à distribuição do volume de poros, na Figura 3.

Tabela 4 – Valores de volume total de poros do suporte e dos transportadores de oxigênio.

	Puralox Nwa - 155	2,5% NiO/ γ-Al₂O₃	5% NiO/ γ-Al₂O₃	10% NiO/ γ-Al₂O₃
Volume total de poros (g/cm³)	0,9	0,88	0,86	0,62

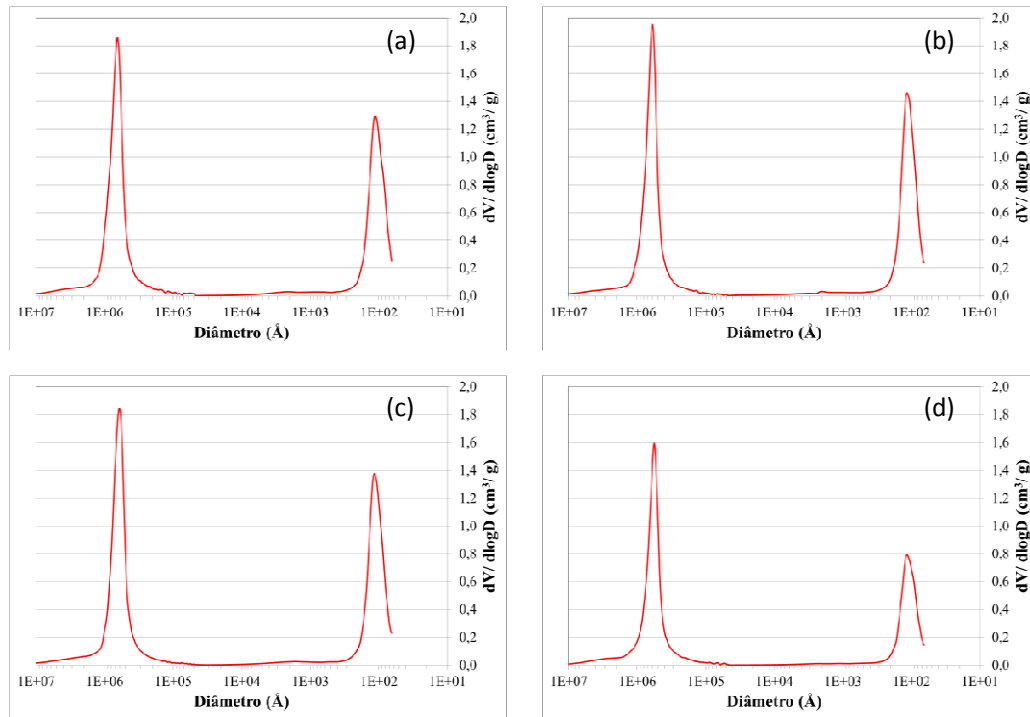


Figura 3 - Distribuição de poros do suporte Puralox NWA – 155 (a) e dos transportadores de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃ (b), 5% NiO/ γ -Al₂O₃ (c) e 10% NiO/ γ -Al₂O₃ (d).

É possível constatar dos resultados apresentados na Figura 3 e na Tabela 4 que a introdução de um teor de 10% NiO em massa sobre o suporte γ -Al₂O₃ acarreta uma forte diminuição do volume de poros, o que pode indicar obstruções de parte dos poros do suporte.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É uma técnica importante para se analisar as características morfológicas dos materiais. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS 5310.

A Figura 4 apresenta resultados representativos dos quatro materiais analisados.

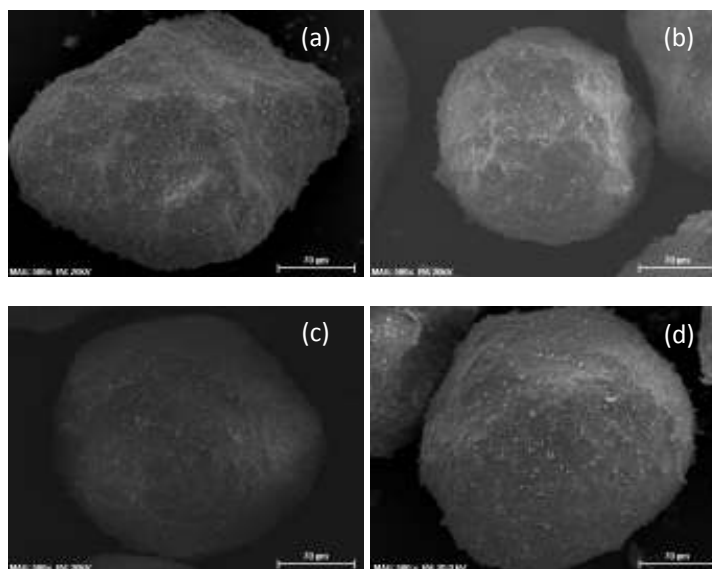


Figura 4 – MEV com aumento de 500x do suporte Puralox NWa – 155 (a) e dos transportadores de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃ (b), 5% NiO/ γ -Al₂O₃ (c) e 10% NiO/ γ -Al₂O₃ (d).

Visualmente, não é possível identificar qualquer modificação significativa da textura dos materiais provocada pela deposição de teores crescentes de NiO.

4.6 Energy Dispersive X-ray detector System (EDS)

A técnica de caracterização por EDS visa determinar a distribuição dos elementos químicos constituintes dos materiais aqui utilizados. Neste caso particular, o interesse é avaliar a distribuição e o percentual do elemento níquel sobre o suporte γ -Al₂O₃. Foi utilizado para tanto um equipamento da marca Zeiss, modelo Evo MA10.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Percentual dos elementos presentes nos materiais analisados.

Elemento	2,5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	5% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	10% NiO/ γ -Al ₂ O ₃	
	Teor (%)			
O	70.67	68.04	66.54	65.69
Al	29.01	31.56	30.79	31.53
Ni	0.32	0.39	2.67	2.78

Pode-se constatar que os teores de níquel obtidos pela técnica de EDS são muito inferiores aos teores teóricos e reais (estes obtidos por ICP), e isso pode ser atribuído ao fato de que esta técnica não foi utilizada com o emprego de um número suficiente de varreduras de cada amostra.

4.7 Espectroscopia Raman

É o estudo da interação entre radiação e matéria em função do comprimento de onda. Tem como objetivo a análise da estrutura e dinâmica molecular dos materiais, determinação da composição, identificação de átomos e moléculas, estudo da interação entre componentes de um material ou entre materiais diferentes. Trata-se de uma técnica que utiliza o efeito de espalhamento de luz, em que uma luz monocromática incide sobre o objeto, é espalhada com uma energia igual ou diferente. A propriedade que a matéria exibe de espalhar luz inelasticamente é denominada espalhamento Raman.

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar ao Infravermelho. Fornece informações sobre vibrações homo - nucleares simétricas como os estiramentos -C=C- e -S=S- que são fracas ou inativas no infravermelho. As amostras precisam de pouca ou nenhuma preparação. É uma técnica não destrutiva. O vidro é um bom material para ser usado como janelas para medidas. Não requer acessórios especiais e não há interferência de umidade. Parâmetros a ser estabelecidos na análise: O comprimento de onda do laser, intensidade do laser e tempo de exposição.

O espectro Raman foi obtido utilizando o sistema Renishaw 2000 com íon laser com comprimento de onda $\lambda = 514.5\text{nm}$ e com uma lente de aumento de 20x, tempo de exposição de 10 minutos.

Pelos espectros obtidos talvez o pico (muito baixo) em torno de $410 - 420\text{ cm}^{-1}$ seja do aluminato de níquel, de acordo com Chan e Wachs (1985) o aluminato de níquel (NiAl₂O₄) compreendem em 375cm^{-1} já para o óxido de níquel (NiO) a banda característica é em torno de 550cm^{-1} , este que não foi observado na Figura 6 abaixo.

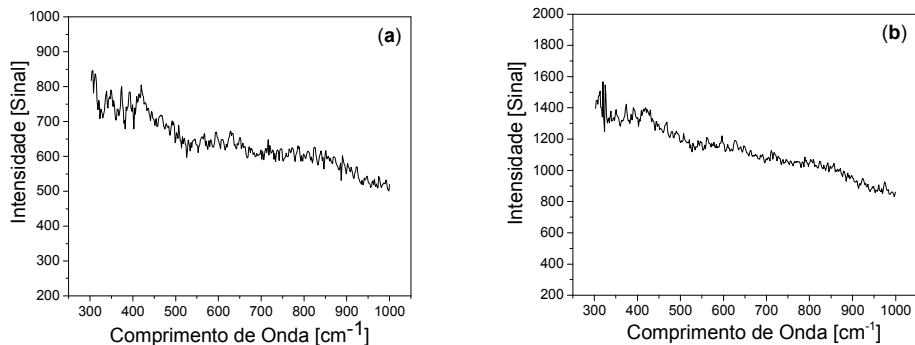


Figura 5 – Espectros de espalhamento Raman para os materiais 5% NiO/ γ -Al₂O₃ (a) e 10% NiO/ γ -Al₂O₃ (b).

Considerando a fluorescência que os óxidos de alumínio apresentam para o comprimento de onda utilizado e a limitação do equipamento, uma vez que a borda de passagem do filtro inicia-se em torno de 300 cm⁻¹, a visualização da banda do aluminato de níquel pode ter sido comprometida. Sendo assim, não foi possível analisar este pico com segurança.

Como não foi possível definir claramente as bandas de NiAl₂O₄ nos materiais 10% e 5% NiO/ γ -Al₂O₃, optou-se por não dar continuidade à análise no material 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃.

4.8 Difratometria de raios-X (DRX)

É uma técnica onde a amostra recebe um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido. Estes raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia, geralmente um elétron, é desacelerada rapidamente. Quando os átomos do composto bloqueiam estes feixes, ocorre o fenômeno da difração. Através do ângulo de difração (theta) é possível calcular, por meio da Lei de Bragg, a distância entre os átomos no cristal e assim descobrir sua estrutura cristalina.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X da marca Phillips, modelo PW1830. As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas foram: radiação CuK α obtida em 40 kV com corrente de filamento em 25A, varredura com passo angular de 0,05° nos intervalos de medição de 5° < 2 θ < 80°.

Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 6 a 9. Na Figura 6 constata-se que o suporte é efetivamente uma gama alumina.

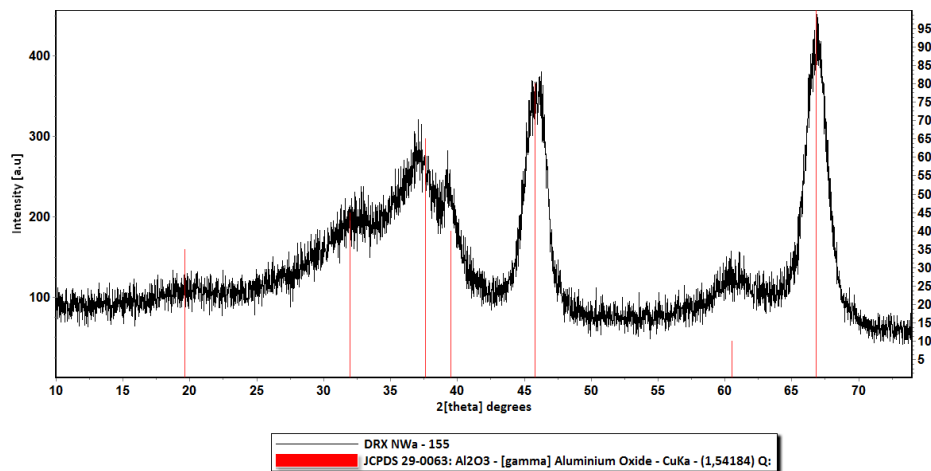


Figura 6 – Difratoograma de raios-X do suporte γ -Al₂O₃, Puralox NWa – 155.

Nas Figuras 7 e 8, correspondentes aos materiais 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃ e 5% NiO/ γ -Al₂O₃, é possível verificar que além da fase gama alumina, o níquel encontra-se na forma cristalina de aluminato de níquel.

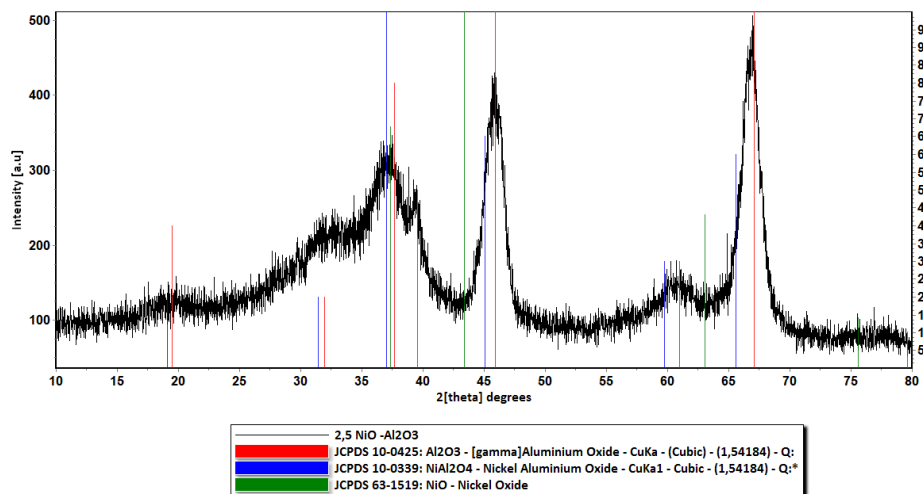


Figura 7 - Difratoograma de raios-X do transportador de oxigênio 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃.

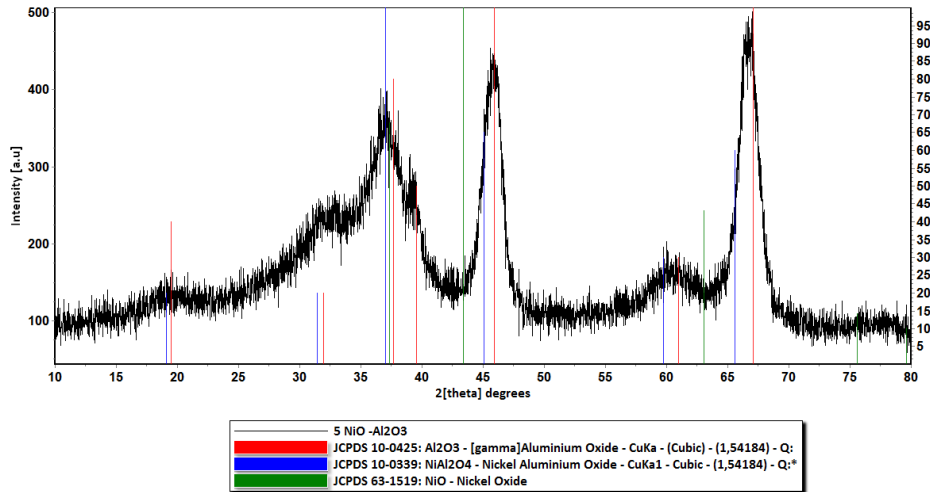


Figura 8 - Difratoograma de raios-X do transportador de oxigênio 5% NiO/ γ -Al₂O₃.

Na Figura 9, que apresenta o difratograma de raios-X do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, é possível verificar que além das fases gama alumina e aluminato de níquel, começam a surgir ombros que, salvo melhor juízo, podem ser atribuídos à partículas de NiO de pequenas dimensões, depositadas sobre o suporte.

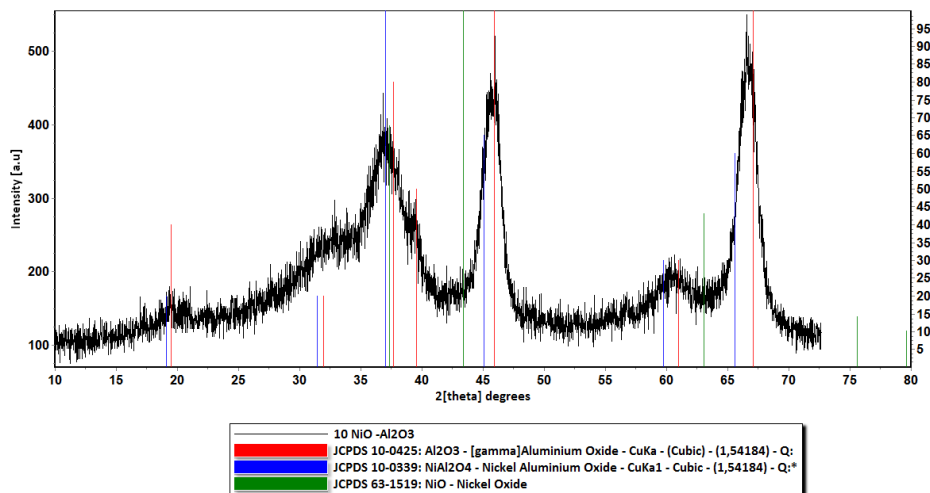


Figura 9 – Difratoograma de raios-X do transportador de oxigênio 10% NiO/ γ -Al₂O₃.

4.9 Redução a Temperatura Programada (TPR)

4.9.1 TPR em ChemBET com emprego de H₂ como gás redutor

O ChemBET fornece cinco métodos de análise: três análises de temperatura programada (TPR, TPD e TPO), titulação por pulso e fisissorção (área BET). Um forno de alta temperatura, combinado com um software, assegura rampas lineares de aquecimento para temperaturas programadas. Windows TPR Win (software compatível com o ChemBET®) controla o acompanhamento de cada gás existente na mistura reacional, os perfis de temperatura e também capta os sinais para arquivamento e posterior interpretação e relatório. Diferentes alimentações de gases controladas por válvulas automáticas asseguram a flexibilidade quando se alternam os protocolos adequados para catalisadores diferentes. O equipamento utilizado foi um ChemBET-3000, da marca Quantachrome Instruments.

Os materiais NiO / γ -Al₂O₃, com massas de aproximadamente 160mg, foram primeiramente tratados sob hélio (vazão de 150mL/min indicada no rotâmetro), a 200°C por uma hora.

A TPR do material 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃, observada na Figura 10, foi realizada de 30°C a 450°C (10°C/min) seguindo-se um patamar por 3 horas à esta última temperatura, sob fluxo da mistura redutora de 5%v/v de H₂ em N₂ (130mL/min no rotâmetro). É possível observar que o nível de redução permaneceu baixo, o que pode indicar que a maior parte do NiO tenha reagido com o suporte para formar NiAl₂O₄.

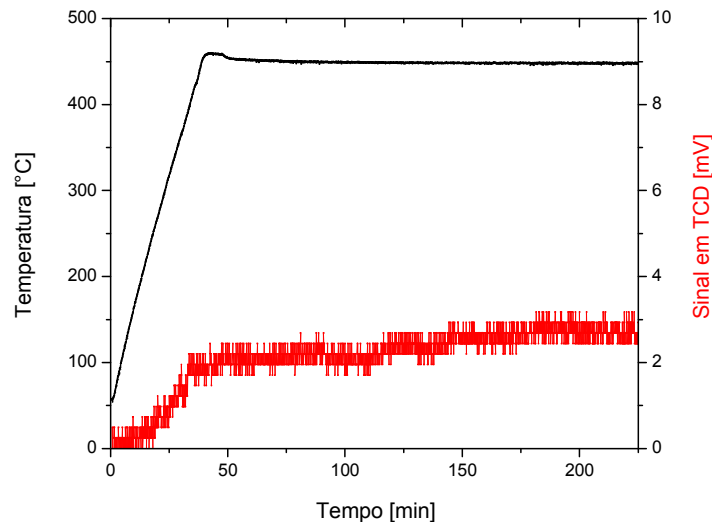


Figura 10 – TPR do material 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃.

A Figura 11, mostrada a seguir, apresenta os resultados de TPR efetuados com o material 5% NiO/ γ -Al₂O₃. É possível observar que o comportamento de redução foi praticamente o mesmo, indicando que também neste caso a maior parte do NiO reagiu com o suporte para formar NiAl₂O₄.

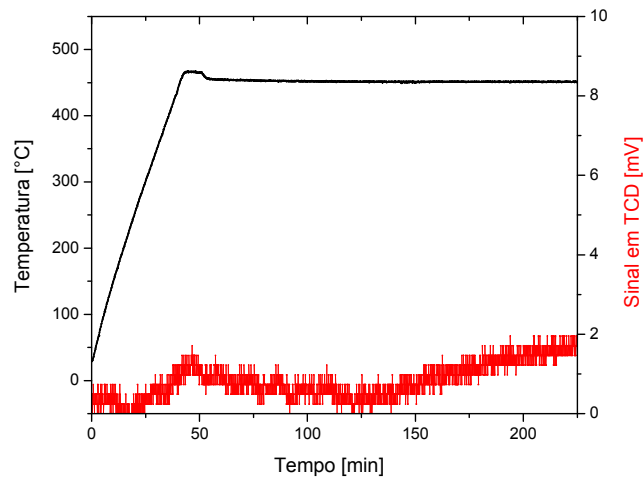


Figura 11 – TPR do material 5% NiO/ γ -Al₂O₃.

No caso do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, observado na Figura 12, o teor de redução mostrou-se crescente até que a temperatura atingisse 450°C, indicando um comportamento diferenciado dos dois materiais anteriores. É possível supor que, neste caso, uma parte substancial do NiO não tenha reagido com o suporte para formar NiAl₂O₄, ou seja, parte deste material é constituída não apenas por NiAl₂O₄, mas também por uma quantidade expressiva de NiO depositado superficialmente sobre a alumina. O fato de que, quando a temperatura se aproximou de 450°C, observou-se uma queda do teor de consumo de hidrogênio. Para verificar se tal comportamento foi devido a uma flutuação de resultados experimentais ou, ao contrário, se ele demonstrava o início de um comportamento diferenciado, decidiu-se efetuar um novo teste de TPR com o material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, cujo resultado é apresentado na Figura 13 mostrada a seguir.

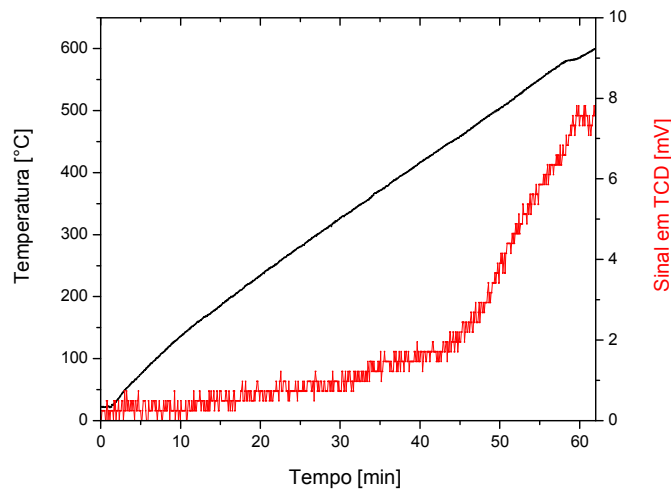


Figura 12 – TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃.

No caso deste novo teste de TPR efetuado com o material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, decidiu-se elevar a temperatura da rampa até 600°C, mantendo-se esta temperatura por 3 horas. É possível observar na Figura 13, que novamente o consumo de hidrogênio é crescente e muito superior ao dos dois materiais anteriores até a temperatura de 450°C. A partir deste ponto, com a temperatura sendo mantida a 600°C, o que se constata é que o teor de hidrogênio consumido passa a ser decrescente, o que significa que após a redução de boa parte dos grãos de NiO depositados sobre o suporte, o número de sítios NiO disponíveis diminui e a redução passa a ocorrer preponderantemente com o NiAl₂O₄ também formado sobre este material.

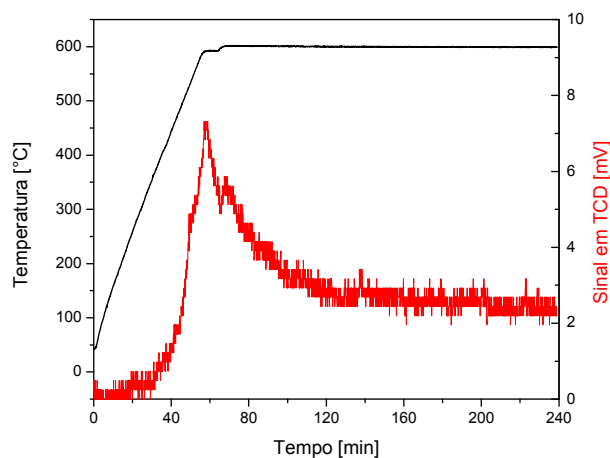


Figura 13 – TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃ à temperatura de 600°C.

4.9.2 TPR em termobalança

4.9.2.1 Com emprego de CH₄ como gás redutor

A termogravimetria TGA (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica amplamente utilizada para estudo de sistemas sólido-gás, analisando continuamente o ganho e a perda de massa de determinada amostra em função da composição atmosférica e da temperatura a qual está submetida. Através desta técnica podem-se observar fenômenos como mudanças de fase na estrutura de materiais sólidos e também reações químicas como oxi-redução. Junto à análise de TGA a termobalança realiza a análise complementar de DSC, que analisa o calor gerado e absorvido pela amostra, sendo capaz de quantificar a energia envolvida nas reações; juntas as técnicas possibilitam um melhor entendimento dos fenômenos físicos e químicos ocorridos envolvendo variação de massa e energia. A termobalança que foi utilizada é da marca TA Instruments, modelo SDT Q600.

Sem prévio tratamento térmico, os três diferentes transportadores de oxigênio foram submetidos à redução a temperatura programada sob fluxo de 10% CH₄ em argônio.

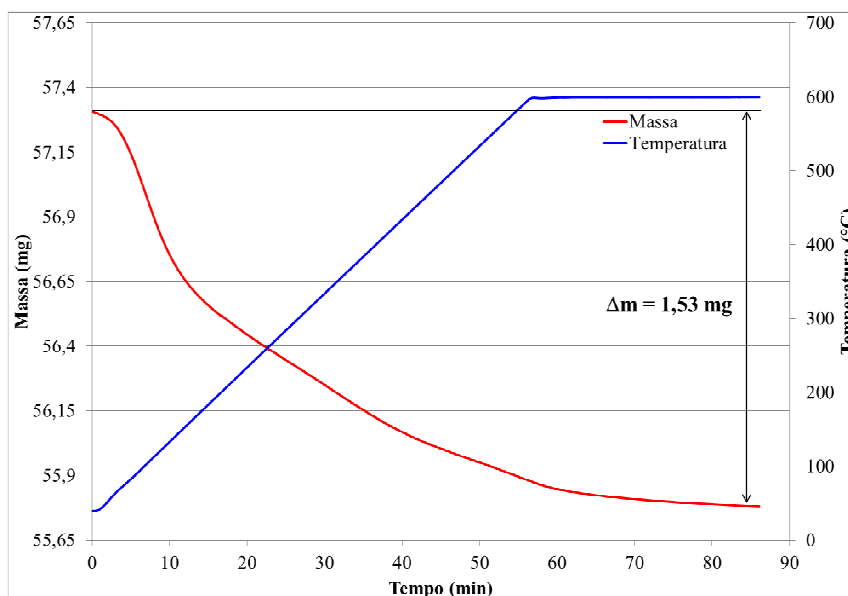


Figura 14 - TPR do material 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃.

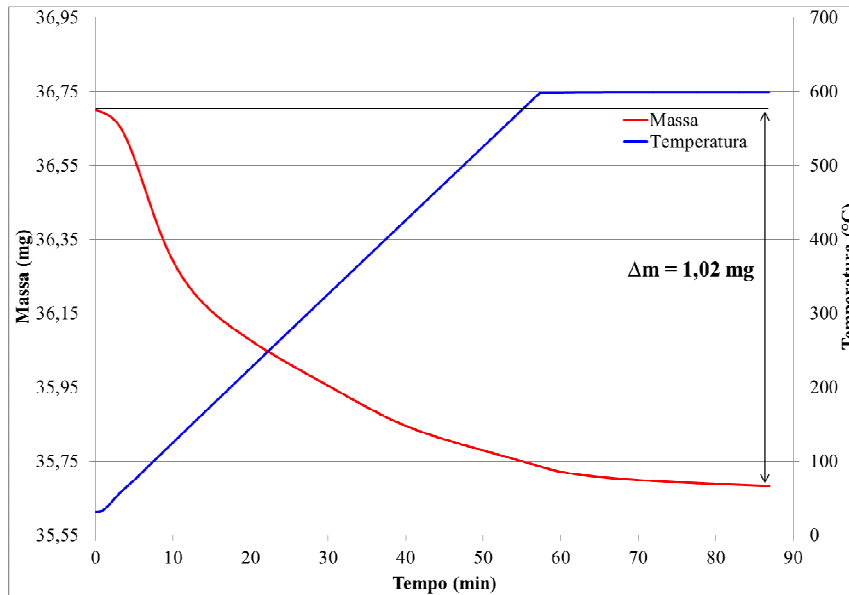


Figura 15 - TPR do material 5% NiO/ γ -Al₂O₃.

Comparando os resultados das Figuras 14 e 15, observa-se um decréscimo constante da massa do transportador de oxigênio, o qual é devido principalmente à perda de água do suporte γ -Al₂O₃, o qual sabidamente é um material altamente higroscópico. É possível constatar, conseqüentemente, que quanto menor o teor de γ -Al₂O₃ no transportador, menor é a perda de massa durante o tratamento térmico. Contudo, deve-se ressaltar que os dois transportadores em questão não foram previamente tratados termicamente sob fluxo de gases inertes à 600°C por 30 minutos. Naturalmente, outras reações devem estar ocorrendo simultaneamente com a perda de água do suporte alumina, tal como a redução do óxido de níquel pelo fluxo de CH₄, porém, as Figuras não permitem diferenciar essas reações.

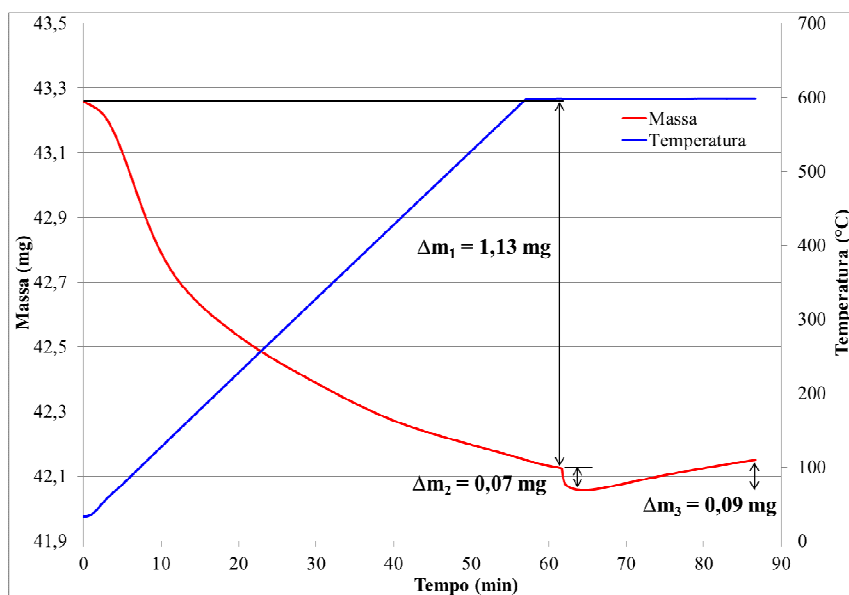


Figura 16 - TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃.

A Figura 16 apresenta um comportamento diferenciado daqueles apresentados nas Figuras 14 e 15. Nela é possível observar uma queda brusca da massa do material, seguida de um aumento da mesma. A explicação para o comportamento observado na variação de massa do transportador 10% NiO/ γ -Al₂O₃ pode ser atribuída ao fato de que o emprego de um percentual de 10% de NiO leva à formação de grandes partículas deste óxido, com conseqüente diminuição dos sítios disponíveis para reagirem com o fluxo de CH₄ enviado. Conseqüentemente, além da perda de água do suporte, ocorre uma brusca diminuição de massa provocada pela redução de óxido de níquel a níquel metálico. A seguir, o que se observa é um ganho de massa do transportador, acarretado pela deposição de carbono sob o níquel metálico.

Tal resultado, em princípio, pode levar à conclusão de que um teor de 10% NiO/ γ -Al₂O₃ torne-se excessivo nas condições experimentais utilizadas nestes ensaios.

4.9.2.2 Com emprego de CH₄ como gás redutor após pré tratamento térmico dos transportadores de oxigênio

Visando diminuir a influência da perda de água do suporte higroscópico γ -Al₂O₃, decidiu-se pré tratar os três diferentes transportadores de oxigênio sob fluxo de 99% de argônio e 1% de hélio a 600°C por 30 minutos.

Os resultados obtidos após tal pré tratamento são apresentados nas Figuras 17 a 19.

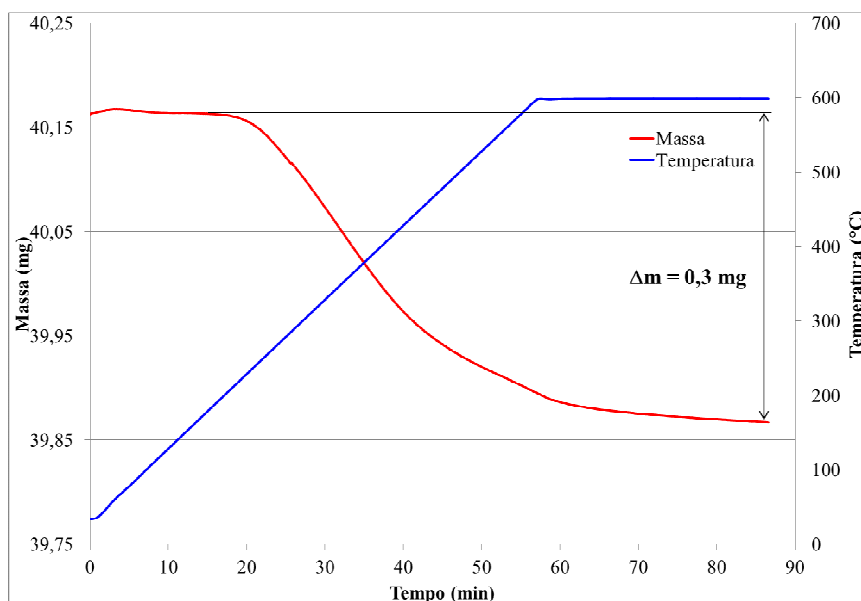


Figura 17 - TPR com pré tratamento térmico do material 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃.

É possível constatar, comparando os resultados das Figuras 14 e 17, que o pré tratamento sob argônio e hélio diminuiu a quantidade de água perdida no transportador 2,5% NiO/ γ -Al₂O₃ de 1,53mg para 0,30mg. Pode-se supor que, este transportador, por possuir um percentual de apenas 2,5% NiO, apresenta-se na forma preponderante de NiAl₂O₄ e, conseqüentemente, esta diminuição da perda de massa pode ser atribuída ao pré tratamento que reduziu a quantidade de água presente no suporte.

Resultado semelhante foi observado com o transportador de oxigênio 5% NiO/ γ -Al₂O₃.

Finalmente, a comparação das Figuras 16 e 18 mostra que o pré tratamento térmico sob argônio e hélio provoca uma mais acentuada remoção de água, visualmente observada pela menor perda de massa quando da utilização desse pré tratamento.

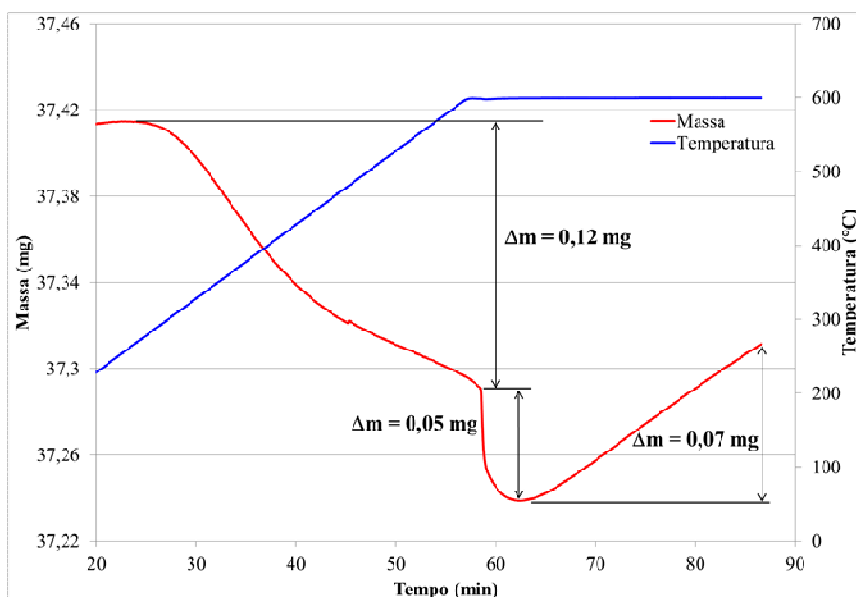


Figura 18 – TPR com pré tratamento térmico do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃.

4.9.2.3 Com emprego de CH₄ como gás redutor e acompanhamento dos gases efluentes por espectrometria de massas

A fim de analisar os gases efluentes provenientes da redução à temperatura programada efetuada em termobalança, com o emprego de CH₄ como gás redutor, este equipamento foi acoplado a um espectrômetro de massas da marca MKS, do modelo e-vision +.

Utilizando as mesmas condições de temperatura empregadas nos testes das Figuras 14 a 16, nenhum resultado significativo de gases efluentes no decorrer do tratamento de redução pode ser observado nos casos dos transportadores de oxigênio 2,5% e 5% NiO/ γ -Al₂O₃. O mesmo, no entanto, não ocorreu com o transportador de oxigênio 10% NiO/ γ -Al₂O₃, onde foi possível observar a liberação de uma forte quantidade de H₂ e CO, quando a temperatura já tinha atingido 600°C, mostrada nas Figuras 19 e 20, sem e com pré tratamento térmico, respectivamente.

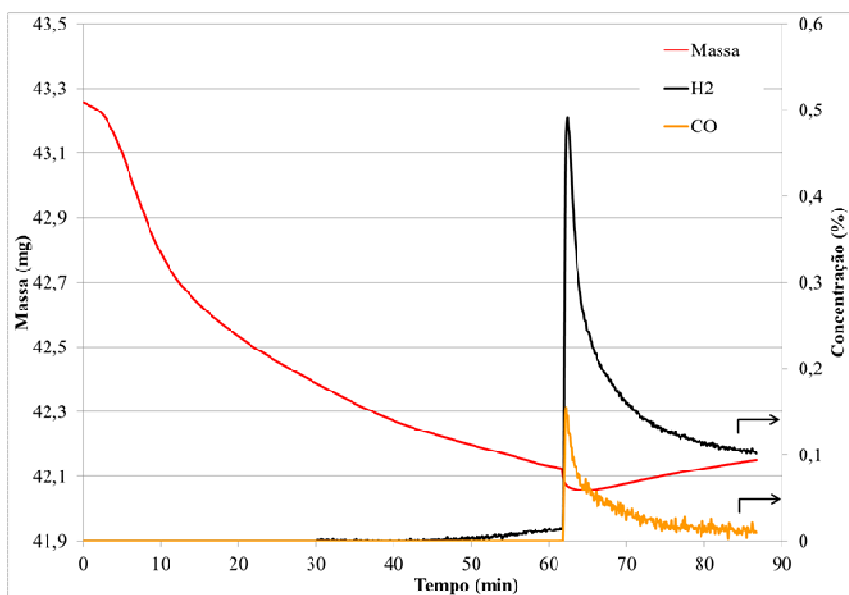


Figura 19 - TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃ sob fluxo de CH₄, sem prévio tratamento térmico.

Pode-se supor que os gases CO e H₂ liberados durante a TPR, na última etapa deste tratamento, resultam da liberação de depósito de carbono, formado sobre partículas de NiO reduzidas a Ni⁰, que reage com oxigênios vizinhos e da continuidade da formação do depósito de carbono, o que justifica que o crescimento da massa desse material seja lento.

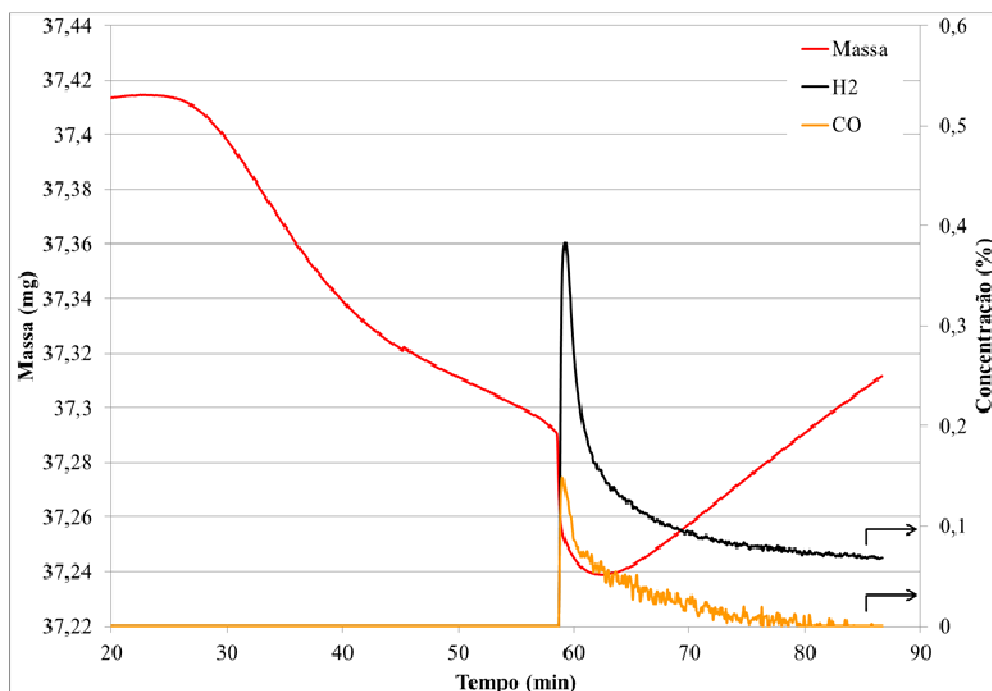


Figura 20 – TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃ sob fluxo de CH₄, com prévio tratamento térmico.

Comparando o resultado da Figura 20 com aquele da Figura 19, é possível observar comportamento semelhante no que se refere a liberação de H₂ e CO como gases efluentes, provavelmente devidos à presença de partículas de NiO depositadas sobre a superfície do suporte. No entanto, há uma diferença nítida quanto ao ganho de massa do material, muito mais acentuado, quando o mesmo foi previamente submetido ao tratamento térmico sob argônio e hélio. Tal diferença, neste último caso, pode ser atribuída a um maior teor de NiO reduzido a Ni⁰, levando a uma formação mais significativa de depósito de carbono.

4.9.2.4 Com emprego de H₂ como gás redutor

Objetivando estudar a redução do óxido de níquel sob fluxo de H₂ em argônio, os diferentes transportadores de oxigênio NiO/ γ -Al₂O₃ foram previamente submetidos à tratamento térmico sob argônio e hélio, nas mesmas condições utilizadas anteriormente.

As Figuras 21 a 23 apresentam os resultados obtidos por termogravimetria, com os três diferentes transportadores de oxigênio, sob fluxo constante de 10% H₂ em argônio com isoterma prolongada de 600°C por 2 horas. É possível constatar que as perdas de massa registradas foram extremamente pequenas, sendo impossível diferenciar a ocorrência da redução do óxido de níquel simultaneamente a uma perda de água contida no suporte.

Na Figura 24, mesmo com o aumento do fluxo de H₂ para 20% em argônio e isoterma prolongada de 600°C por 2 horas, tal diferenciação continua sendo não distinguível. É

possível supor, então, que o H_2 é um redutor menos eficiente do que o CH_4 em presença de transportadores $NiO/\gamma-Al_2O_3$, nas condições utilizadas neste trabalho.

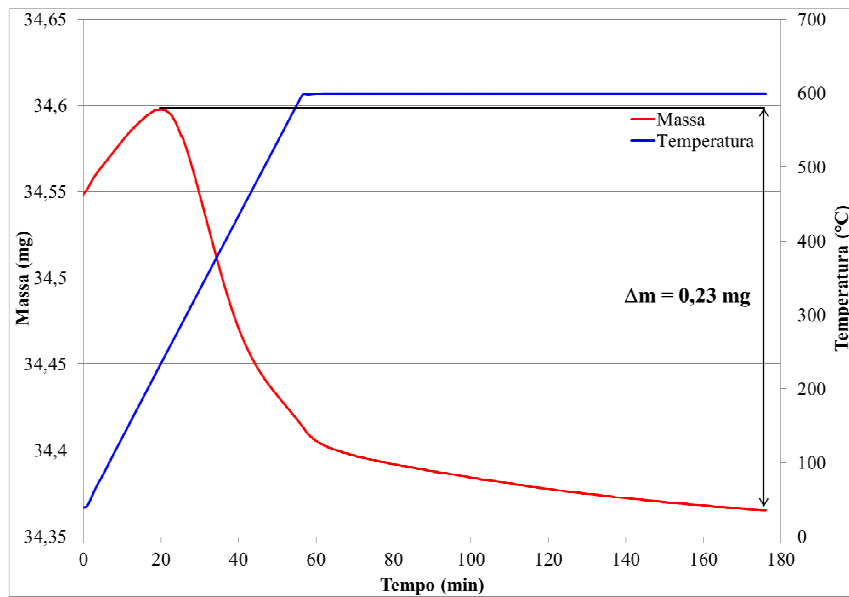


Figura 21 - TPR do material 2,5% $NiO/\gamma-Al_2O_3$, com pré tratamento térmico, sob fluxo de H_2 .

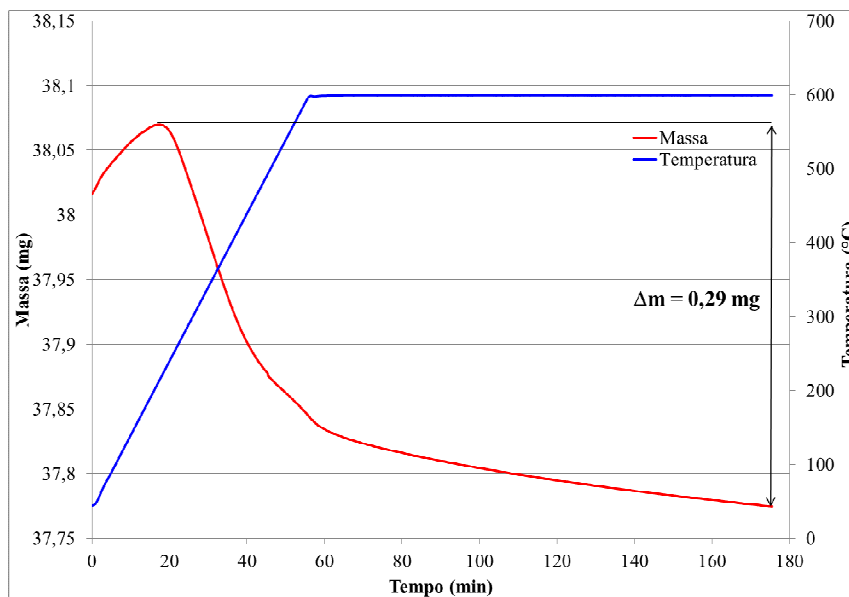


Figura 22 - TPR do material 5% $NiO/\gamma-Al_2O_3$, com pré tratamento térmico, sob fluxo de H_2 .

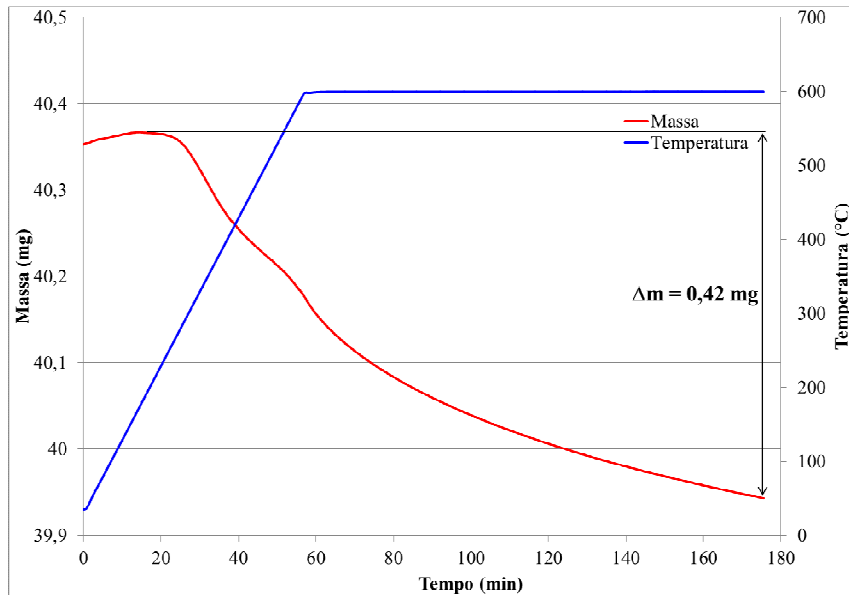


Figura 23 - TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, com pré tratamento térmico, sob fluxo de H₂.

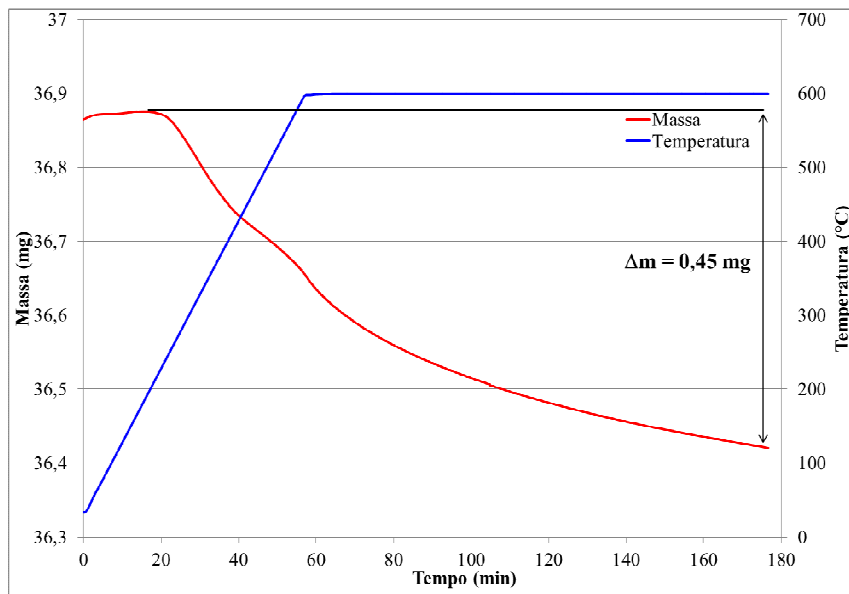


Figura 24 - TPR do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, com pré tratamento térmico, sob fluxo de 20% H₂.

5. CONCLUSÕES

Uma gama alumina (γ -Al₂O₃) Puralox NWA-155, marca Sasol foi impregnada pelo método incipiente com nitrato de níquel hexahidratado (NiNO₃.6H₂O) da marca Vetec.

Os materiais resultantes foram compostos pelos teores 2,5%, 5,0% e 10,0% em massa de óxido de níquel (NiO), após subseqüentes tratamentos térmicos.

Por espectrometria de emissão atômica (ICP), os teores reais de óxido de níquel são semelhantes aos valores teóricos, conforme é apresentado na Tabela 1.

As medidas de densidade real, efetuadas com uso da técnica de picnometria de hélio, mostraram-se coerentes, uma vez que a densidade real aumentou gradativamente com o aumento de teor de NiO impregnado.

Os resultados obtidos por volumetria de N₂ mostram claramente uma diminuição da área específica e do volume de poros quando do aumento do percentual de NiO. Tais resultados poderiam ser inicialmente atribuídos a uma obstrução de poros pelas partículas de NiO. No entanto, não é possível afastar com o emprego desta técnica a ocorrência de uma mudança da fase cristalina γ -Al₂O₃ para uma outra fase, tal como, aluminato de níquel (NiAl₂O₄). O resultado da variação do volume total de poros foi confirmado pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não permitem identificar variações significativas da textura dos diferentes materiais, quando do aumento do teor de NiO impregnado sobre o suporte γ -Al₂O₃.

Os resultados obtidos por difração de raios-X permitem constatar que o suporte é efetivamente uma gama alumina (γ -Al₂O₃) e que quando da impregnação de teores crescentes de NiO, uma segunda fase é identificável, correspondendo ao aluminato de níquel (NiAl₂O₄). No caso específico do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃, é possível vislumbrar o surgimento de ombros atribuíveis à fase NiO.

Por redução à temperatura programada, utilizando H₂ como gás redutor, é possível verificar que o material 10% NiO/ γ -Al₂O₃ apresenta um comportamento totalmente diferenciado daqueles correspondentes aos materiais 2,5% e 5% NiO/ γ -Al₂O₃, uma vez que surge um alto pico de consumo de H₂ a 450°C (o que não ocorreu com os outros materiais), o qual pode ser atribuído à redução superficial das partículas de NiO a Ni^o.

É importante destacar que, no caso do transportador de oxigênio 10% NiO/ γ -Al₂O₃, a fase ativa preponderante continua sendo o aluminato de níquel (NiAl₂O₄), como constatado nos demais transportadores de oxigênio.

Os resultados de redução à temperatura programada (TPR), utilizando CH₄ como gás redutor, com ou sem pré tratamento térmico, confirmaram os resultados obtidos por TPR com emprego de H₂. No entanto, ficou claramente visível que a perda de massa

dos transportadores de oxigênio quando da utilização de pré tratamento, foram muito menores, o que pode ser atribuído à maior ou menor quantidade de água contida no suporte γ -Al₂O₃, sabidamente um material higroscópico.

O acompanhamento de TPR sob fluxo de CH₄, sem ou com pré tratamento térmico, por espectrometria de massas confirma que apenas no caso do material 10% NiO/ γ -Al₂O₃ ocorre a formação dos gases efluentes CO e H₂, o que permite supor que os mesmos sejam oriundos da espécie Ni⁰ contida nas partículas superficiais de NiO.

Os resultados de caracterização utilizados neste trabalho permitem concluir que, quando da adição por impregnação incipiente dos teores crescentes de NiO sobre o suporte γ -Al₂O₃, a espécie ativa preponderante formada é constituída por aluminato de níquel. No entanto, já com o teor de 10% NiO, uma outra espécie começa a surgir na forma de partículas de NiO suportadas sobre a superfície da γ -Al₂O₃.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÁNEZ, J., ABAD, A., GARCIA-LABIANO, F., GAYAN, P., de DIEGO, L.F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 215-282, 2012.

DIEGO, F. L. et al.: Synthesis gás generation by chemical-looping reforming in a bath fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 289-298, 2008.

GAYÁN, P., DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F., ADÁNEZ, J., ABAD, A., DUESO, C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 87, p. 2641–2650, 2008.

LYNGFELT, A., JOHANSSON, M., MATTISSON, T. Chemical-Looping Combustion. **9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9)**, May 13-16, 2008, Hamburg, Germany.

LYNGFELT, A., LECKNER, B., MATTINSON, T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3101-3113, 2001.

SANTOS, P.H.L.N.A., RODRIGUES, J.A.J., CRUZ, G.M., FERREIRA, M.A., MOURE, G.T. 35% NiO/ γ -Al₂O₃ oxygen carrier for Chemical-Looping Combustion process: H₂O addition influence. **4th International IUPAC Conference on Green Chemistry**, August 25-29, 2012, Foz do Iguaçu/PR, Brazil.

Chan, S.S.; Wachs, I.E. In Situ Laser Raman Spectroscopy of Nickel Oxide Supported on γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, v.103, p. 224-227, 1987.