

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Nanopartículas de $\text{SiO}_2:\text{nNiO}$ para a indústria do petróleo: síntese, caracterização térmica e estrutural

AUTORES:

SOUZA, G. L.; GOMES, K. K. P.; MACEDO, D. A.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. CHIAVONI FILHO, O.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

NANOPARTÍCULAS DE $\text{SiO}_2\text{:nNiO}$ PARA A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL

Abstract

$\text{SiO}_2\text{:nNiO}$ nanopowders with NiO concentrations of 1, 8 and 32 wt% have been synthesized by modified polymeric precursor route by using nickel nitrate hexahydrate and amorphous silicon oxide as nickel and silicon precursors, respectively. The as-synthesized materials were characterized using thermogravimetric-differential analysis. The nanopowders calcined at different temperatures were analyzed by X-ray diffractometry (XRD). After reduction, $\text{SiO}_2\text{:32NiO}$ nanocomposites were characterized using XDR and scanning electron microscopy. The results of thermogravimetric analyses showed that the powder containing the highest NiO precursor concentration crystallizes at lowest temperatures, according to XRD results. The XRD data also revealed no evidence of probable additional phases, besides the NiO or Ni in the amorphous SiO_2 matrix. The Rietveld refinement of the diffraction data associated to microscopic analyses confirmed the attainment of $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$ nanocomposites.

Introdução

É conhecido que o petróleo em seu estado natural é uma mistura complexa de diversos tipos de hidrocarbonetos contendo pequenas proporções de contaminantes como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Esses contaminantes existem em toda a faixa de destilação do petróleo, mas a tendência maior é se concentrarem nas frações mais pesadas do óleo. O contaminante que tem maior predominância e está presente em vários tipos de petróleo é o enxofre (S). Os contaminantes sulfurados causam problemas no manuseio, transporte e até no uso dos derivados onde ele se encontra. Presentes no óleo diminuem a eficiência dos catalisadores nas refinarias, causam corrosão em oleodutos e nos derivados promovem poluição ambiental. Ao longo dos anos foram criadas leis que regulamentam a quantidade de enxofre presente nos combustíveis e isso serviu como incentivo também para a busca de novas alternativas para a remoção deste contaminante nos combustíveis líquidos [JUNIOR, G. arquivo on line]. Para aplicações em células à combustível a base de hidrocarbonetos líquidos, mesmo estes limites de enxofre são muito elevados para uma utilização sem restrições. O limite de enxofre que pode ser aprovado para utilização em sistemas de células a combustíveis é baseado no tipo de catalisador utilizado no processo de reforma dessa. [TOLEDO, E. C. V.; MEYER, J. F. C. A.; FILHO, R. M. 2005.; GONG, Y. et al.2009.]. Os processos básicos para dessulfurização de óleo cru utilizam a técnica de refino denominada hidrotratamento. Esse processo de hidrorrefino, que consiste na hidrogenação de frações de petróleo em presença de um catalisador, tem se tornado muito importante no atendimento à crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas. No entanto, o hidrotratamento necessita de grandes investimentos em instalações, altas pressões e hidrogênio, além de catalisadores caros a base de cobalto e molibdênio. Desta forma, novas formas de remoção de enxofre de derivados de petróleo vêm sendo estudadas por meio de processos de adsorção. Os processos de adsorção são mais simples e têm como princípio básico a utilização de adsorventes específicos, que são capazes de capturar, de forma seletiva, compostos como tióis (mercaptanas), tiofenos e benzotiofenos, ainda nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização. [MELO, C. A. et al. 2005. e TOLEDO, E. C. V.; MEYER, J. F. C. A.; FILHO, R. M. 2005]. Adsorção seletiva de compostos de enxofre da gasolina e do gasóleo tem potencial para produzir combustíveis ultra-limpas para células à combustível e também para atender à legislação que controla a produção de combustíveis. Embora não haja significativo teor de enxofre presente nos compostos orgânicos dos combustíveis, há compostos de enxofre aromáticos como tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) ou metil substituídos dibenzotiofeno que são de muita preocupação. Vem sendo estudada a dessulfurização profunda sobre vários adsorventes como óxido composto modificado, carvão ativado, argila, peneiras moleculares e zeólitas. As zeólitas são muito utilizadas devido sua

elevada área superficial, no entanto exige um rigoroso controle no processo de síntese além de, algumas vezes, posterior impregnação com metais. Este trabalho tem como objetivo mostrar um método de síntese alternativo de baixo custo para produção de pós a base de sílica impregnados com níquel metálico; o processo consiste em produzir um material adsorvente sem a necessidade de posterior impregnação do metal na estrutura.

Metodologia

A metodologia adotada para a síntese do composto adsorvente para a remoção de enxofre de frações líquidas do petróleo foi inspirada no método Pechini, e teve como precursores base um material amorfo – aerossil – a base de sílica impregnado com Ni (níquel) obtido a partir de nitrato de níquel. As primeiras amostras do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{:nNiO}$ foram sintetizadas contendo 1, 8, e 32% em massa de NiO; $\text{SiO}_2\text{:1NiO}$, $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$ e $\text{SiO}_2\text{:32NiO}$, respectivamente. Foram utilizados os seguintes materiais de partida: dióxido de silício coloidal (Aerosil 50 - Degussa), água destilada, solução de hidróxido de amônio 28% (v/v) (Cromato), ácido cítrico (pureza de 99,5%, Synth), nitrato de níquel (II) hexahidratado (pureza 97%, Cromato), álcool etílico 70% e etilenoglicol PA (pureza 99,9%, Cromato). Para a síntese do pó $\text{SiO}_2\text{:32NiO}$ foi utilizado dióxido de silício coloidal de maior área superficial (Aerosil 200 - Degussa). Etilenoglicol, água destilada e álcool foram usados em uma relação em volume de 25, 50 e 25%, respectivamente. A razão molar de ácido cítrico:cátions foi de 3:1. A primeira etapa de síntese para obtenção do pó precursor de cada nanocompósito foi a preparação de uma solução a partir de água destilada e 28% de solução de hidróxido de amônio. A concentração final de cada solução precursora foi de 5,5% (v/v). Na etapa seguinte, o aerossil foi disperso em cada solução, em que permaneceu em condição de agitação por 20 minutos. Após este tempo o etilenoglicol foi adicionado. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento à temperatura de 60 ° C durante 3h resultando em uma solução de alta viscosidade denominada gel leitoso. Após resfriamento natural, o gel leitoso precursor de cada nanocompósito foi submetido a agitação com adição de nitrato de níquel e ácido cítrico parcialmente dissolvido em álcool. As quantidades de nitrato de níquel foram previamente calculadas a fim de produzir nanocompósitos contendo 1, 8 e 32% em massa de NiO após a etapa de calcinação. O tempo total de agitação de cada gel leitoso contendo nitrato de níquel e ácido cítrico foi de 1 hora. Posteriormente, o gel leitoso foi envelhecido em forno tipo mufla pré-aquecido a 70 °C utilizando um patamar de 24 h. Ao fim desta etapa observou-se a formação de um líquido incolor sobre a superfície do gel que foi evaporado. Os géis finais foram expandidos a 350 °C utilizando patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1 °C/min para a amostra com 1% de NiO e patamar de 2 horas para a amostra com 8 e 32% de NiO. Os pós resultantes, precursores dos nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{:1NiO}$, $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$ e $\text{SiO}_2\text{:32NiO}$, foram moídos em moinho de bolas durante 2 horas, peneirados em malha #100. Os dois primeiros calcinados a diferentes temperaturas entre 500 e 1000 °C por 2h (3°C/min) ao ar e a amostra com 32% em massa de óxido de níquel foi calcinado a 500 °C por 2h (3°C/min) em atmosfera de nitrogênio a fim de reduzir o NiO a Ni metálico. Os pós precursores foram caracterizados por difratometria de raios-X e análise termogravimétrica. Os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. O refinamento Rietveld dos dados de difração do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$ calcinado entre 500 e 1000 °C foi realizado usando o software MAUD. Os refinamentos foram realizados considerando as estruturas da sílica cúbica (grupo espacial P213) e do óxido de níquel cúbico (grupo espacial Fm3m). Informações acerca da quantificação e dos parâmetros de rede das fases SiO_2 e NiO foram obtidas com bons índices de confiabilidade.

Resultados e Discussão

Na obtenção dos materiais precursores foi necessário utilizar um patamar maior para a amostra com 8 e 32% de óxido de níquel devido a maior presença do metal tornar o pó precursor de difícil

desagregação mecânica e por isso utilizou-se patamar de 1h para a amostra $\text{SiO}_2\text{:1NiO}$ e 2h para as demais. A amostra com 32% em massa de óxido de níquel foi calcinada em atmosfera de nitrogênio com o objetivo de obter um material calcinado já com o níquel metálico na estrutura sem a necessidade de posterior redução em atmosfera de hidrogênio, posteriormente as composições 1 e 8% serão preparadas e passarão por processo de calcinação semelhante a amostra $\text{SiO}_2\text{:32NiO}$ produzindo desta forma um material de custo ainda mais barato. As Figuras 1.1 e 1.2 ilustram as curvas de análise termogravimétrica para os pós precursores dos nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{:1NiO}$ e $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$, respectivamente. Para o pó precursor do $\text{SiO}_2\text{:1NiO}$ a perda de massa referente à desidratação do material ocorreu até a temperatura de 250 °C e a decomposição de matéria orgânica se dá entre 250 e 760 °C. A partir de 760 °C a curva apresenta uma mudança de inclinação associada à perda de hidroxilas da sílica, fenômeno conhecido como desidroxilação da sílica amorfa. O aumento do teor de NiO para a obtenção do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$ provocou um leve aumento das temperaturas associadas ao térmico de cada etapa de decomposição térmica. As perdas totais de massa inferiores a 16 e 25% sugerem o bom rendimento cerâmico do método de síntese empregado para a obtenção destes materiais.

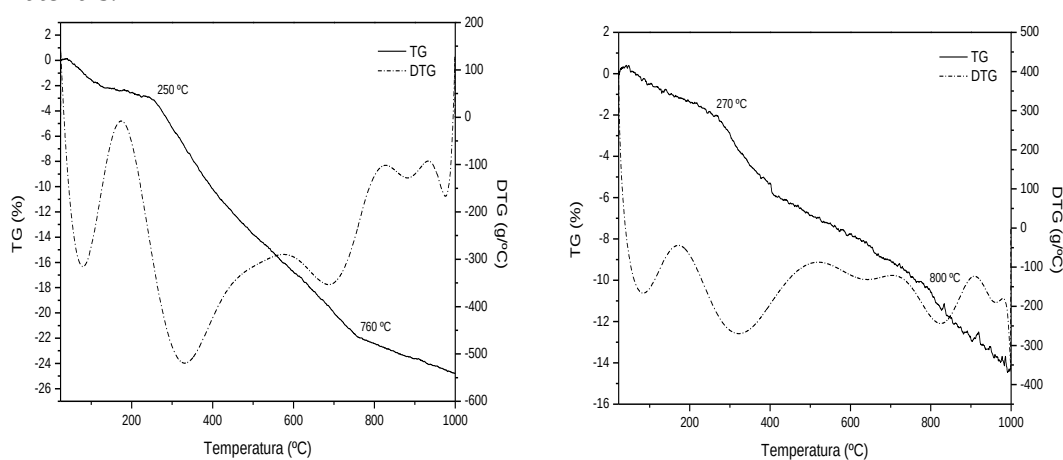


Figura 1. Análise termogravimétrica do pó precursor 1.1) $\text{SiO}_2\text{:1NiO}$; 1.2) $\text{SiO}_2\text{:8NiO}$.

A Figura 3 ilustra também curva de análise termogravimétrica para os pós precursores. Essas análises foram realizadas em isoterma de 500 °C durante 4 h a fim de observar a estabilização de perda de massa. A amostra com 1% de óxido de níquel perdeu aproximadamente 25% de massa inicial enquanto que a amostra com 8% de óxido de níquel perdeu apenas 5,5%, isso pode ser associado ao fato da amostra ter passado por um patamar de 2 h a 350 °C na etapa de formação do pó precursor enquanto que a amostra com 1% NiO permaneceu apenas 1 h. O ganho de massa observado na amostra com 8% NiO, após aproximadamente 25 minutos a 500 °C pode ser atribuído à oxidação do óxido de níquel; este fato não foi observado na amostra com 1% de níquel devido a sua porcentagem ser muito baixa quando comparada à massa de sílica.

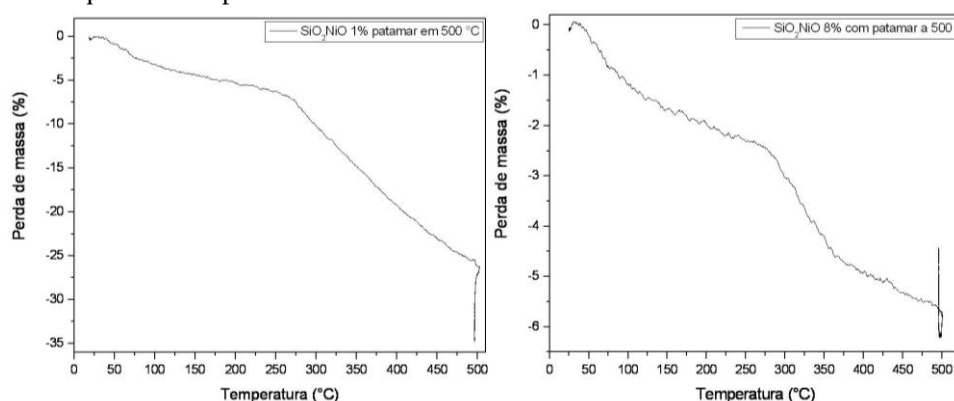


Figura 3. Análise termogravimétrica dos pós precursores com patamar 4h a 500 °C.

Os difratogramas de raios X para os pós de dióxido de silício (sílica amorfa, SiO₂) impregnados com 1 e 8% em massa de óxido de níquel (NiO) obtidos após calcinação entre 500 e 1000 °C por 2 h são ilustrados nas Figuras 4.a e 4.b, respectivamente. É possível observar que os picos de difração para as fases SiO₂ e NiO estão de acordo com os difratogramas apresentados nos trabalhos de Martínez, J. R. et al, Tadic, M. et al e Li. X. et al, indicando que os nanocompósitos foram satisfatoriamente obtidos, livres de fases deletérias, utilizando uma rota química baseada na patente de Pechini [PECHINI, M. P. 1967]. Observou-se também que ao contrário do que ocorreu com Martínez et. al [MARTÍNEZ, J. R. et al 2006], a sílica obtida neste trabalho não apresentou processo de devitrificação com o aumento da temperatura, isto é um indicativo de que o método de síntese é adequado para a obtenção da fase NiO em uma matriz de sílica parcialmente amorfa. É importante destacar que, a exemplo do que foi observado no artigo acima mencionado, um fator determinante para evitar o fenômeno de devitrificação é utilizar baixas razões água/sílica, neste trabalho tal razão foi inferior a 5. Na figura 5 é mostrado o difratograma de raios X da amostra com 32% em massa de óxido de níquel que apresentou a fase do níquel metálico sem a necessidade da presença de uma atmosfera redutora no momento da calcinação e o mesmo comportamento obtido nas amostras anteriores para a fase de sílica amorfa, no entanto a atmosfera utilizada promoveu a formação de uma fase com pico em $2\theta = 81,6$ que não pôde ser identificada. É importante mencionar que a literatura científica especializada não apresenta registros de pós de SiO₂:Ni obtidos pelo método de síntese utilizado neste trabalho (Pechini modificado). De acordo com as Figuras 4.a, 4.b e 5, todos os difratogramas apresentam um único pico largo, característico da sílica amorfa, em $2\theta \sim 21^\circ$, e picos de difração do NiO que podem ser indexados como fase cúbica (grupo espacial Fm3m) em acordo com o carta JCPDS 47-1049 (figura 4.a e 4.b) e em acordo com a carta JCPDS 70-1849 (figura 5). A maior intensidade destes picos nos nanocompósitos SiO₂:8NiO | SiO₂:32NiO é um indicativo da maior concentração do níquel. Observando a evolução das fases em função da temperatura ver-se que os primeiros indícios de cristalização do NiO surgem após calcinação a 500 °C ($2\theta \sim 43^\circ$), corroborando com o resultado de análise termogravimétrica publicado por Cela, B. et al. para pós do mesmo material obtidos pelo método de Pechini. Neste trabalho, estudos de análise termogravimétrica também foram realizados a fim de comprovar a oxidação do NiO em uma isoterma de 500 °C como mostrado anteriormente na figura 3. A análise quantitativa das fases SiO₂ e NiO e a determinação dos seus parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação, determinadas por refinamento Rietveld, são apresentadas na Tabela 1. Devido a limitação da difratometria de raios X em detectar fases com concentração inferior a 5% em massa e a necessidade de identificação de todos os picos, apenas os pós do nanocompósito SiO₂:8NiO teve suas estruturas refinadas.

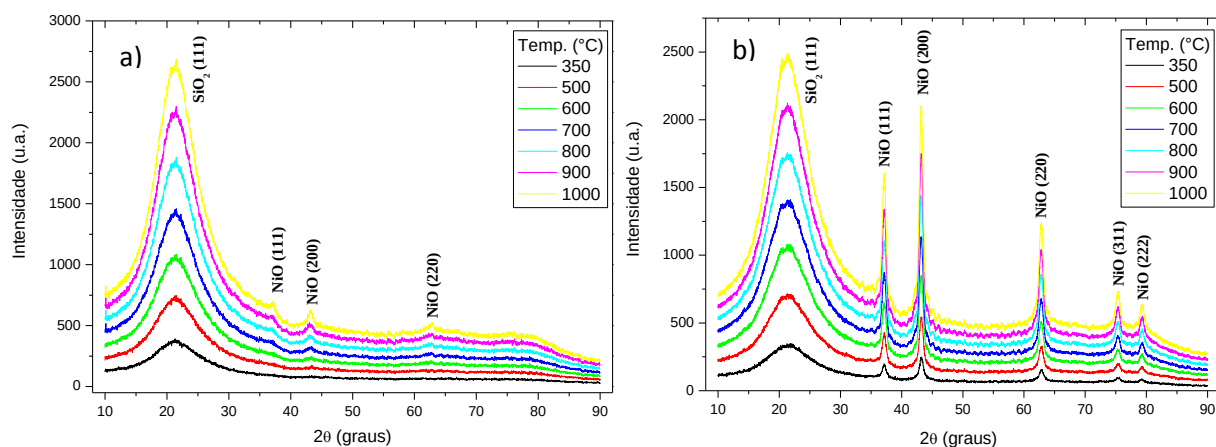


Figura 4. Difratogramas dos pós de SiO₂:8NiO calcinados a diferentes temperaturas.

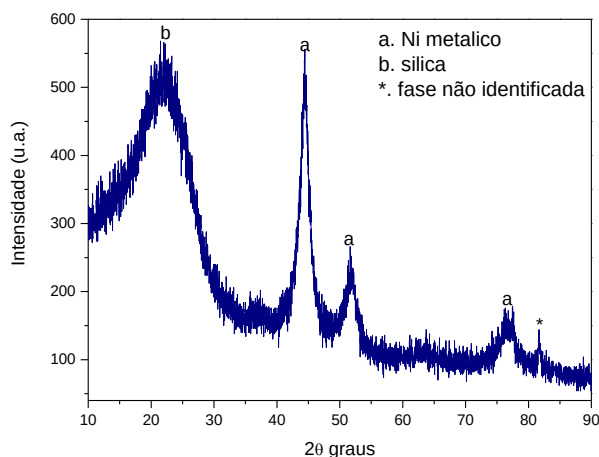


Figura 5. Difratomogramas do pó de $\text{SiO}_2\text{:}32\text{NiO}$ calcinado a 500 °C em atmosfera de nitrogênio.

Um gráfico típico do refinamento Rietveld, obtido para o nanocompósito $\text{SiO}_2\text{:}8\text{NiO}$ calcinado a 900 °C, é ilustrado na Figura 6. De acordo com a Tabela 1, os parâmetros de rede calculados para as fases SiO_2 e NiO estão em bom acordo com os encontrados nas cartas JCPDS ($a = 7,16$ para a sílica; JCPDS 70-1849 e $a = 4,18$ para o NiO; JCPDS 47-1049). A análise quantitativa de fases indica que o teor de NiO aumenta com a temperatura de calcinação, chegando a aproximadamente 8% em massa na amostra calcinada a 900 °C. O refinamento para amostra calcinada a 1000 °C apresentou comportamento discordante com as outras amostras. Variações no teor de NiO são esperados na medida em que este fase torna-se mais cristalina com o aumento da temperatura. A quantidade de NiO deve aproximar-se do valor teórico (8% em massa) para temperaturas de calcinação mais elevadas. Os baixos valores dos índices de confiabilidade, sobretudo $S \leq 1,12$; indicam que os dados foram satisfatoriamente refinados.

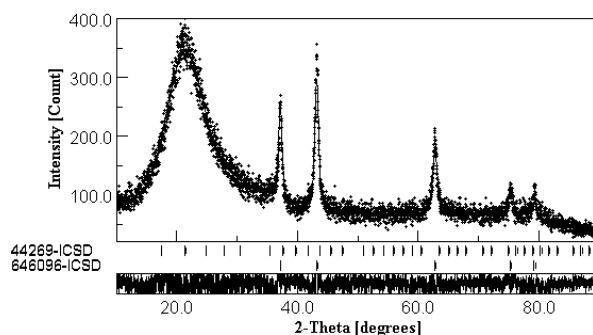


Figura 6. Gráfico refinamento Rietveld para o nanocompósito $\text{SiO}_2\text{:}8\text{NiO}$ calcinado a 900 °C por 2h.

Tabela 1. Refinamento Rietveld do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{:}8\text{NiO}$ calcinado a diferentes temperaturas.

Temperatura	Fases	Parâmetros			
		$a=b=c$ (Å)	Volume (Å ³)	Weight (%)	$R_{wp} R_{exp} X^2$
500 °C	SiO_2	7,3148	391,400	94,92±13,99	10,17 9,10 1,11
	NiO	4,1856	73,329	5,07±0,12	
600 °C	SiO_2	7,3181	391,923	93,76±15,86	10,13 9,13 1,10
	NiO	4,1873	73,419	6,23±0,14	
700 °C	SiO_2	7,2154	375,654	92,96±12,88	10,78 9,60 1,12

	NiO	4,1856	73,332	7,03±0,17	
800 °C	SiO ₂	7,3110	390,778	92,12±3,54	10,38 9,47 1,09
	NiO	4,1848	73,286	7,87±0,18	
900 °C	SiO ₂	7,1708	368,725	91,68±17,73	10,73 9,57 1,12
	NiO	4,1852	73,307	8,31±0,19	
1000 °C	SiO ₂	7,1851	370,935	94,97±5,52	10,10 9,48 1,06
	NiO	4,1854	73,318	5,02±0,11	

A morfologia das partículas/aglomerados dos pós SiO₂:1NiO, SiO₂:8NiO e SiO₂:32NiO calcinados a 500 °C obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentada na Figuras 7 a 9. Observa-se que os pós se encontram na forma de aglomerados micrométricos de nanopartículas com tamanhos na faixa de 80-90 nm.

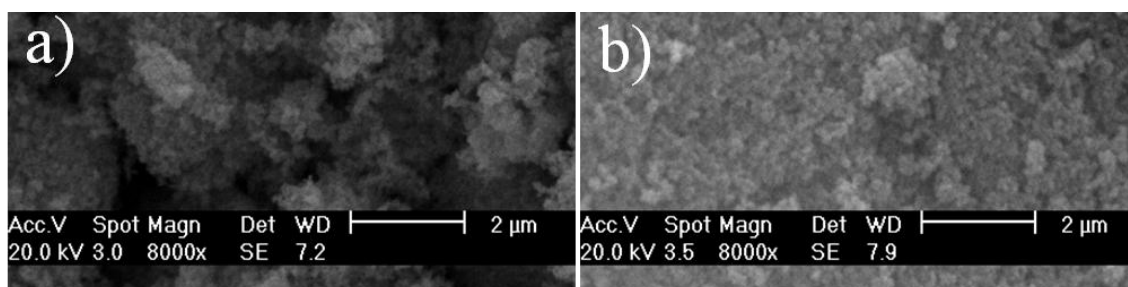


Figura 7. Microscopia dos pós calcinados a 500 °C/2h, a) SiO₂:1NiO; b) SiO₂:8NiO; 8000x.

Sabe-se que os sistemas particulados apresentam certas características como facilidade de aglomeração e como consequência disso menor área superficial, o que pode gerar algumas dificuldades durante as etapas do processo de adsorção e assim diminuir a quantidade de enxofre que o material poderia absorver do derivado de petróleo utilizado.

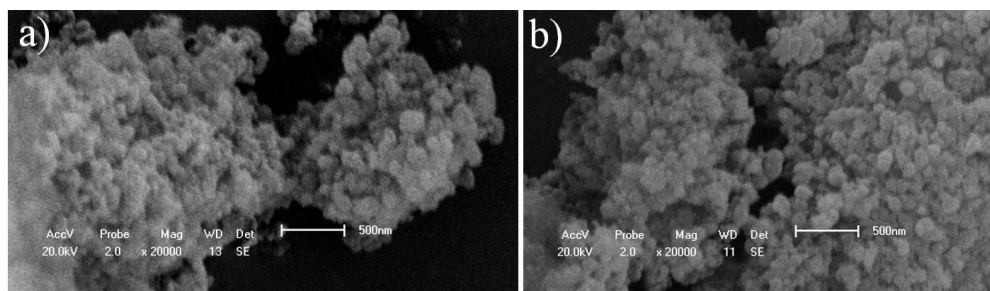


Figura 8. Microscopia dos pós calcinados a 500 °C/2h, a) SiO₂:1NiO; b) SiO₂:8NiO; 20.000x.

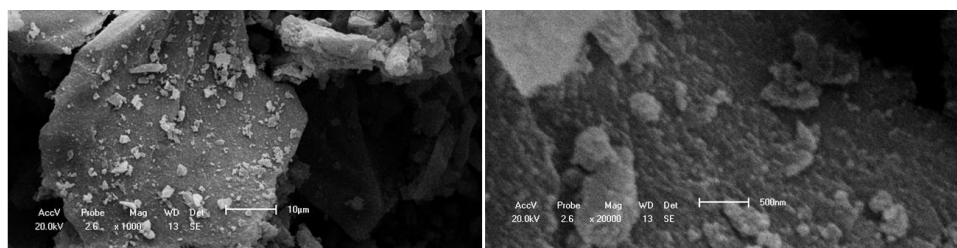


Figura 9. Microscopia do pó calcinado a 500 °C/2h, SiO₂:32NiO; 1000x e 20.000x.

Esses aglomerados aparecem em decorrência de sua elevada área superficial por unidade de volume principalmente na amostra com 32% em massa de óxido de níquel por ser derivada de um precursor com maior área superficial ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), e esses sistemas são bastante influenciados por forças superficiais entre as partículas, dentre as quais se destaca a força atrativa de van der Waals.

Conclusões

O processo de síntese adotado foi satisfatório para obtenção das fases óxido de silício e óxido de níquel distintas sem formação de fases secundárias e sem ocorrer reação entre as fases formadas. O método de síntese permitiu a obtenção de níquel metálico sem a necessidade de atmosfera redutora durante o processo de calcinação. A análise termogravimétrica comprovou a formação das fases já na temperatura de 500°C , não sendo necessárias calcinações em temperaturas superiores, o que poderia aumentar o tamanho das partículas e conseqüentemente diminuir a sua área superficial. O reduzido tamanho de partícula sugere pós com elevada área superficial específica, característica fundamental para materiais adsorventes. Com base nos resultados até então obtidos, espera-se que as nanopartículas de $\text{SiO}_2:\text{nNiO}$ tenham boa atuação na remoção de enxofre de derivados de petróleo.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro dado pela ANP- prh14 e à ajuda no desenvolvimento do trabalho oferecida pelo laboratório de cerâmica e compósitos UFRN.

Referências Bibliográficas

CELA, B. et al. **NiO-CGO composite for SOFC anode: synthesis and characterization.** Journal of Materials Science and Engineering, USA. Vol. 4; No.5 (Serial No.30); 33 – 39; 2010.

GONG, Y. et al. **Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: Cu(I)- and Ag(I)-beta.** Fuel Processing Technology; Vol. 90; 122-129; 2009.

JUNIOR, G. **Processamento Primário de Petróleo / Noções de Processo de Refino** - Curso prático e objetivo. Disponível em:

http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/processamento_primario.pdf

LI, X. et al. **Preparation and characteristics of NiO-coated nano-fibriform silica.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects; Vol. 324; Issues 1-3; 171-175; 2008.

MARTÍNEZ, J. R. et al. **Rietveld refinement of amorphous SiO_2 prepared via sol-gel method.** Materials Letters Vol. 60; 3526–3529; 2006.

MELO, C. A. et al. **Estudo da remoção de enxofre da mistura propanotiol em ciclohexeno utilizando a ZnBeta – 0,5% como adsorvente.** In: 3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás; 2005; Salvador, Bahia.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor,** US Patent (1967).

TADIC, M. et al. **NiO/ SiO_2 nanostructure and the magnetic moment of NiO nanoparticles.** Materials Letters; Vol. 64; Issue 19; 2129-2131; 2010.

TOLEDO, E. C. V.; MEYER, J. F. C. A.; FILHO, R. M. **Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento.** In: 3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás; 2005; Salvador, Bahia.