

XI-400 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA PARA DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A PARTIR DE ÓXIDOS E PRECURSORES MISTOS DE NIÓBIO E TÂNTALO NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM NÍQUEL

Douglas Bezerra Costa⁽¹⁾

Estudante de Engenharia de Energia no Instituto Federal de Ciência de Tecnologia do Rio Grande do Norte.

Cleonilson Mafra Barbosa⁽²⁾

Formação: Licenciado em Química; Especialista em Docência no Ensino Superior; Mestre e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Luana Carla de Santana Silva⁽³⁾

Formação: Técnica em Mineração.

Maria Julia de Araújo Dutra⁽⁴⁾

Estudante.

Endereço⁽¹⁾: Av. Nevaldo Rocha, 2622 – Lagoa Nova - Natal – Rio Grande do Norte - CEP: 59054590 - Brasil - Tel: +55 (84) 99100-3220 - e-mail: douglas-97rn@hotmail.com

RESUMO

Essa pesquisa mostra resultados positivos encontrados a partir de experimentos com nióbio e tântalo dopados com níquel, onde foi analisado que se fazem bons agentes oxidantes quando tratados na temperatura correta e quando comparados a o agente catalisador de ouro, desempenha muito bem e se faz muito útil.

PALAVRAS-CHAVE: Nióbio, tântalo, níquel, agente oxidante.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com maior diversidade de riquezas minerais, destacando-se a nível mundial, na exploração de alguns destes minerais, tais como o ferro, o nióbio e o tântalo. No que se refere a produção mundial de nióbio e tântalo, o Brasil ocupa atualmente a posição de maior produtor, atingindo 98% da produção mundial. Parte dessa produção é proveniente da extração do mineral columbita-tantalita. As reservas desse mineral totalizam 842.460.000 toneladas com um teor médio de 0,73% de Nb₂O₅ (RODRIGUES, 2009).

O Rio Grande do Norte, estado localizado do nordeste do Brasil, possui reservas de ferro, ouro, columbita, tantalita, diatomita, petróleo, gás natural, calcário, feldspato, sal marinho, quartzo, caulim, rochas ornamentais, água mineral, scheelita e pedras preciosas, motivo pelo qual vem sendo alvo da avaliação de mineradoras do mundo todo, principalmente o nicho de alguns minérios de grande valor de mercado, como os que contém a scheelita, a columbita e a tantalita, minérios de metais refratários (W, Nb, Ta) e outros minerais contendo terras raras e pedras semipreciosas. Todavia, essa riqueza natural do estado, que o coloca entre os cinco maiores produtores de minerais do país, não tem sido revertida em progresso e desenvolvimento para a região, principalmente devido à falta de agregação tecnológica à matéria-prima local (BARBOSA, 2017).

O nióbio e o tântalo são metais empregados em diversas áreas de alta tecnologia devido as propriedades inerentes ao material, tais como atividade catalítica, resistência e condutividade. Com isso, é crescente o número de estudos que vem sendo realizados no desenvolvimento de novos materiais que utilizem como matéria prima, tanto o nióbio, quanto o tântalo, a fim de selecionar as propriedades de interesse para aplicações específicas. Dentre essas possibilidades, destaca-se para este estudo a produção de catalisadores que podem ser empregados em células a combustível.

As células a combustível são uma inovação na geração de energia, que se mostra como uma alternativa promissora na geração de energia limpa com alta eficiência e possibilidade de cogeração. O funcionamento desses dispositivos consiste na conversão contínua de energia química de um combustível e um oxidante em energia elétrica (SUN; STIMMING, 2007).

O níquel é um metal que se assemelha em muitos aspectos ao ferro, contudo, diferentemente deste, o níquel possui uma boa resistência a oxidação e a corrosão, podendo ser citado também sua boa condutividade térmica e elétrica, sendo aplicado principalmente na melhoria de resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à corrosão e outras propriedades, para uma ampla faixa de ligas ferrosas e não-ferrosas (BARBOSA, 2017).

OBJETIVOS

Com base nesses aspectos, tem-se por objetivo desse estudo a síntese de eletrocatalisadores para reação de oxidação do metanol e etanol à base de precursores e óxidos mistos de nióbio e tântalo dopados com níquel a partir do mineral de base columbita/tantalita extraída da região seridó do estado do Rio Grande do Norte no Brasil.

METODOLOGIA

Após o preparo da matéria prima, seguido por sua caracterização, apresentando resultados favoráveis, foi realizado o tratamento do mineral de base a columbita/tantalita, sendo realizado nesta etapa dois ciclos de fundição e lavagem, para uma melhor obtenção dos resultados. Nesta etapa foi possível obter o óxido misto de nióbio e tântalo totalmente purificado, sendo este o material de partida para a síntese do precursor oxálico tris(oxalato)oxinióbio-tantalato de amônio hidratado $[(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

O material resultante do tratamento mineral foi dissolvido e precipitado em água deionizada quente (65°C – 80°C) sob agitação durante um período de 100 minutos. A solução foi então mantida em repouso por 24h para melhor aglomeração das partículas, obtendo-se o óxido de nióbio monohidratado ($\text{NbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o óxido de tântalo ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

A etapa seguinte se deu por meio da filtração da solução que posteriormente foi dissolvida em solução de ácido oxálico de amônio sob placa aquecedora com a temperatura variando entre 65°C e 80°C. A solução complexante foi obtida por evaporação lenta na estufa sob condições controladas, chegando-se ao precursor oxálico $(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Após a síntese do precursor, foi realizada a dopagem do material por via úmida com o nitrato de níquel. A solução dopante foi preparada em um volume de 30 mL contendo 10% em massa, sob agitação e aquecimento. Em seguida, foi adicionado o precursor e esperou-se até que todo o líquido houvesse evaporado. O produto desta etapa foi seco em estufa a 80 °C por 24h.

De modo semelhante ao precursor, o óxido obtido por meio de um eficiente processo de purificação do mineral, foi dopado com nitrato de níquel por via úmida. A solução dopante foi preparada considerando-se 10% em massa de um volume total de 30 mL sob aquecimento e agitação. Posteriormente, foi adicionado o óxido e esperou-se até a completa evaporação do líquido. O material foi então seco em estufa a 80°C por 24h.

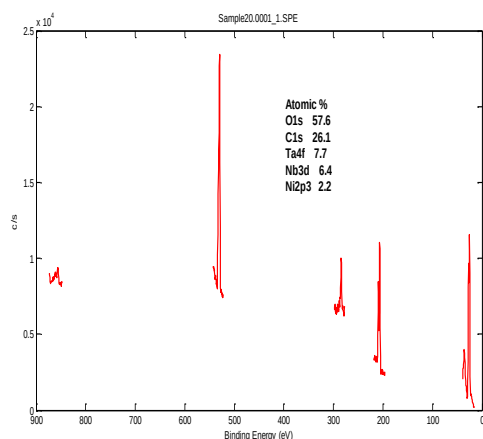
O tratamento térmico tanto do óxido quanto do precursor foi realizado em três diferentes temperaturas (110°C, 400°C e 600°C) por 120 minutos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Sendo deixado o material a 50°C por 10 minutos antes e depois do tratamento térmico para estabilizar a amostra no início e evitar sua oxidação com o meio externo ao fim do procedimento. Essas temperaturas foram determinadas com base em reações modelos de compostos de nióbio para oxidação de álcoois (SILVA, 2010).

Ao final do tratamento térmico as amostras foram caracterizadas através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e voltametria de pulso diferencial (DPV).

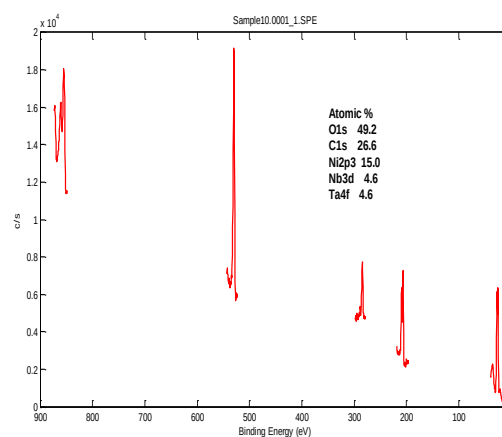
RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada para as amostras do óxido e do precursor, ambos dopados com níquel, por um período variando de 10 segundos a 24 horas, visando avaliar o potencial de redução dessas amostras. Para os dois materiais notou-se que eles reduziam a partir de 51 segundos, motivo pelo qual não foram realizadas melhores resoluções. Os resultados obtidos apontam uma eficiência no método de dopagem utilizado, que pode ser observado por meio das porcentagens atômicas dos materiais presentes nas amostras (Figura 1). Com isso, tem-se que o óxido e o

precursor dopados com níquel apresentam excelentes desempenhos como catalisadores em reações de oxidação.



(1.1)



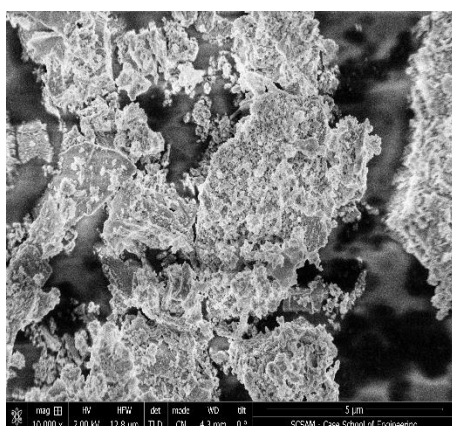
(1.2)

Figura 1 – XPS do óxido (1.1) e precursor (1.2) dopados com Ni

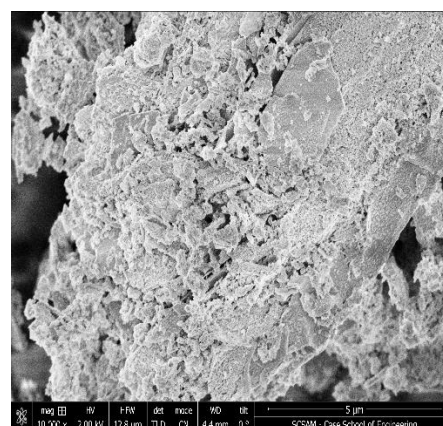
Fonte: Elaborado pelo autor

Visando avaliar a morfologia dos materiais produzidos, foi realizado a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras tratadas com diferentes temperaturas. Para as análises realizadas com as amostras dos óxidos e dos precursores dopados, adotou-se uma aproximação de 10 000X.

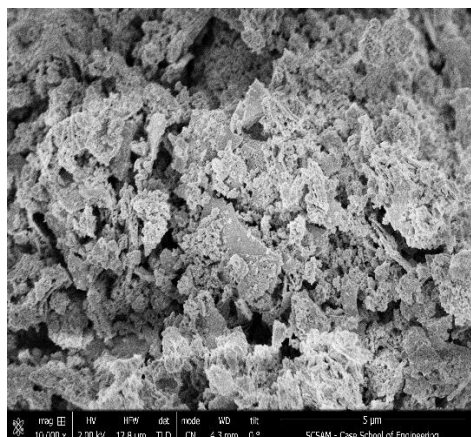
Os óxidos dopados com níquel nas temperaturas de 110 °C, 400 °C e 600 °C se apresentam na forma de pós com partículas nanométricas (Figura 2). Nota-se uma estrutura porosa com distribuição irregular e aglomerados de partículas.



(2.1)



(2.2)

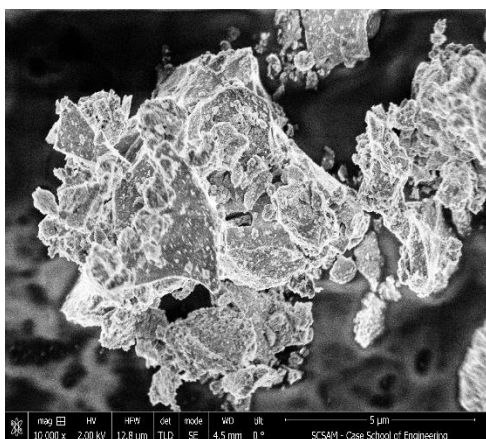


(2.3)

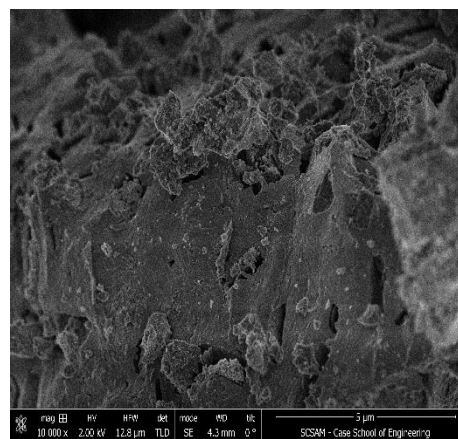
Figura 2 – MEV dos óxidos dopados com Ni tratados a 110°C (2.1), 400 °C (2.2) e 600°C (2.3)

Fonte: Elaborado pelo autor

Para os precursores dopados com níquel também foi possível a obtenção de pós com estrutura porosa e tamanho de partículas nanométricas (Figura 3). Elas apresentam-se em forma de placas com tamanhos variados e distribuição irregular. Nota-se ainda uma disposição em aglomerados de partículas.



(3.1)



(3.2)

Figura 3 – MEV dos precursores dopados com Ni tratados a 400 °C (3.1) e 600°C (3.2).

Fonte: Elaborado pelo autor

A avaliação da atividade catalítica dos eletrocatalisadores na oxidação do metanol foi realizada a partir da voltametria de pulso diferencial (DPV). Nessas análises foi adotado como catalisador de referência o catalisador à base de ouro com corrente elétrica de $1,4 \times 10^{-7}$ A e potencial de -0,1 V.

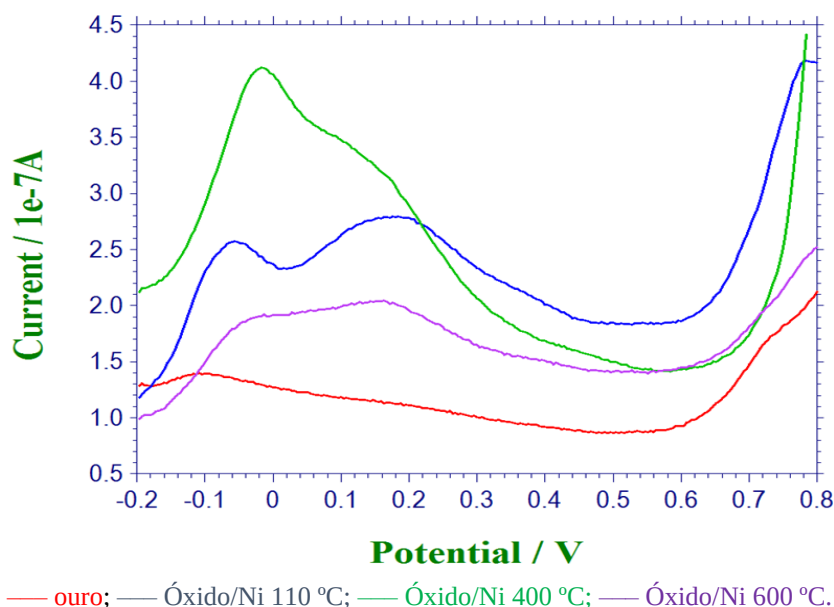


Figura 4 – Voltagrama para os óxidos dopados com Ni na oxidação do metanol

Fonte: Elaborado pelo autor

Para os óxidos dopados com níquel (Figura 4), nota-se que o melhor desempenho foi obtido pelo óxido tratado a 400 °C, atingindo uma corrente de $4,1 \times 10^{-7}$ A com um potencial de -0,01 V, seguido do que passou por 110 °C, este obteve dois picos de correntes superiores em potencial diferentes: no primeiro pico, uma corrente de $2,5 \times 10^{-7}$ A com um potencial de -0,08 V; e para o segundo, um potencial de 0,2 V não bem definido. Para o óxido a 600 °C não foi possível identificar uma curva bem definida de corrente, apresentando um desempenho abaixo do ouro.

No caso dos precursores dopados com níquel (Figura 5), aquele que passou pelo tratamento térmico a 400 °C se mostrou superior ao ouro em duas ordens de grandeza, com uma corrente elétrica de $8,8 \times 10^{-5}$ A e um potencial de 0,02 V. Os demais precursores tratados a 600 °C e 110 °C alcançaram desempenhos aproximadamente iguais ao do ouro.

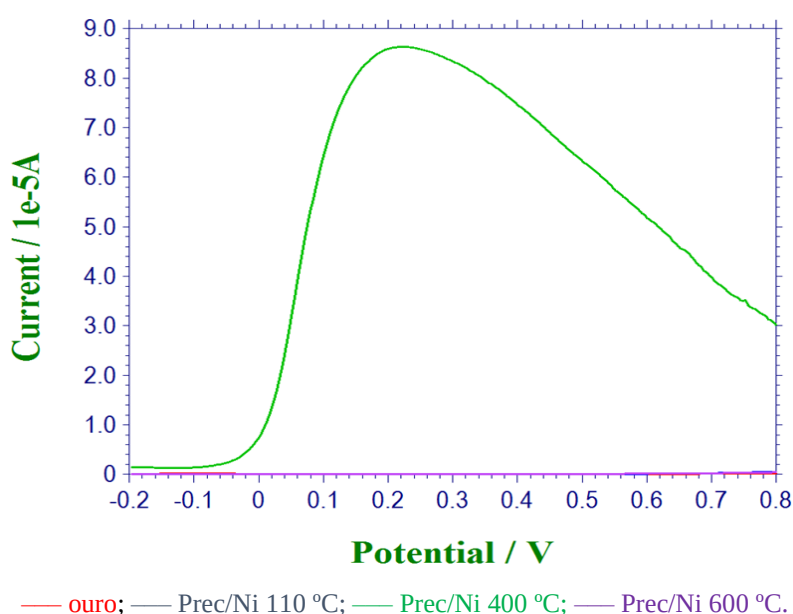


Figura 5 – Voltagrama para os precursores dopados com Ni na oxidação do metanol.

Fonte: Elaborado pelo autor

Para avaliação do desempenho dos eletrocatalisadores na oxidação do etanol, foi adotado como referência o catalisador à base de ouro com $4,0 \times 10^{-8}$ A e potencial variando entre -0,01 e 0,02 V.

Figura 6 – Voltograma para os óxidos dopados com Ni na oxidação do etanol

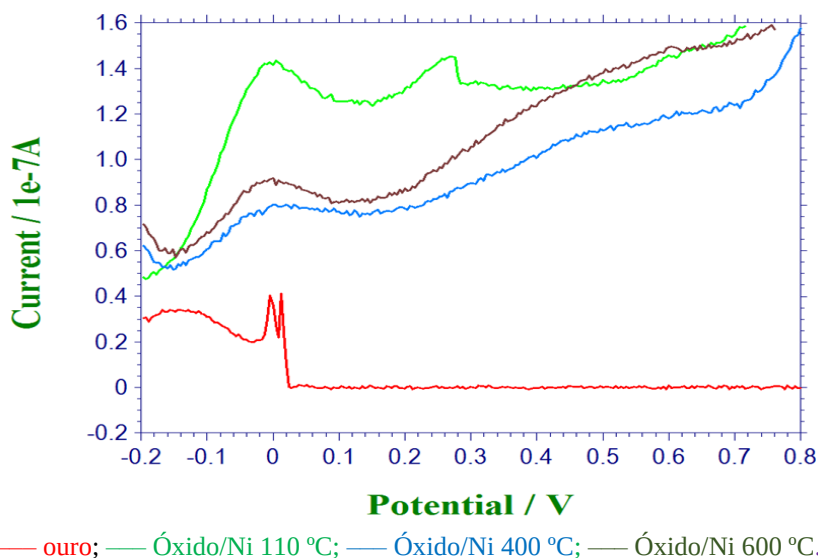


Figura 6 – Voltograma para os óxidos dopados com Ni na oxidação do etanol

Fonte: Elaborado pelo autor

O voltograma para os óxidos dopados com níquel (Figura 6) mostra que no caso da oxidação do etanol, o óxido tratado a 110 °C obteve desempenho superior ao ouro em uma ordem de grandeza, com uma corrente de $1,5 \times 10^{-7}$ A e um potencial de -0,01 V. Ele apresentou ainda um outro pico com o mesmo valor para a corrente, modificando apenas o potencial que foi de 0,25 V para o segundo pico. No caso dos óxidos tratados a 400 °C e 600 °C, não foi possível identificar picos bem definidos, não apresentando, portanto, características para oxidação.

Os eletrocatalisadores produzidos a partir do precursor dopado com níquel não apresentaram comportamento reativo para a corrente na oxidação do etanol em nenhuma das temperaturas de tratamento térmico adotadas (Figura 7). O fato deles apresentarem uma corrente maior que a do ouro pode ser explicada ao considerar a condutividade do material, no entanto, não é possível notar picos que representem condutividade para esse estudo de oxidação, quando comparado ao ouro.

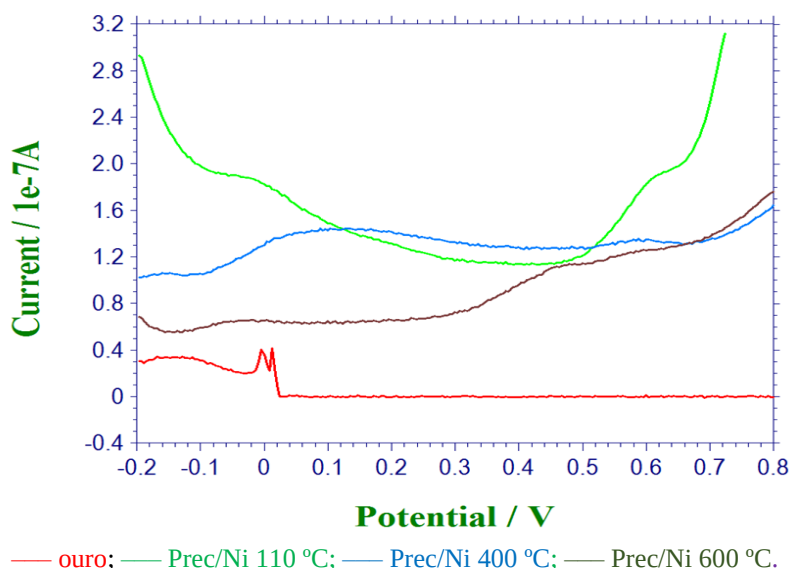


Figura 7: Voltagrama para os precursores dopados com Ni na oxidação do etanol.

Fonte: Elaborado pelo autor

CONCLUSÃO

Por meio das análises realizadas através das técnicas de XPS e MEV, pode-se inferir que os materiais produzidos foram dopados eficientemente e apresentam características que implicam na possibilidade de aplicação desses materiais como catalisadores em reações de oxidação, uma vez que os mesmos se mostraram bons agentes oxidantes.

A partir dos voltagramas fornecidos pela DPV pode-se observar que na oxidação do metanol, os óxidos dopados com níquel que apresentaram resultados positivos foram aqueles tratados a 400 °C e 110 °C. No caso dos precursores dopados com níquel, os que foram submetidos ao tratamento térmico nas temperaturas de 600 °C e 110 °C apresentaram resultados bastante semelhantes ao desempenho do catalisador à base de ouro, adotado como referência. Já o precursor tratado a 400 °C obteve resultado superior ao ouro em duas ordens de grandeza.

Na oxidação do etanol, dentre os óxidos e precursores avaliados nas diferentes temperaturas de tratamento térmico (110, 400 e 600 °C), o único material que conseguiu obter um desempenho superior ao catalisador à base de ouro tido como referência foi o óxido dopado com níquel tratado a 110 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARBOSA, C. M. *Síntese e caracterização de eletrocatalisadores mistos de nióbio e tântalo dopados com Co, Cu e Ni a partir da columbita/tantalita*. 105 f. 2017. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2017.
2. RODRIGUES, Antônio Fernando da Silva (coord.). *Economia Mineral do Brasil*. Brasília: DNPM, 2009.
3. SILVA, Janiciara Botelho. *Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalizador ácido em reação modelo*. 200 p., São José dos Campos: INPE, 2010.
4. SUN, C.; STIMMING, U. *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, v.171, p. 247-260, 2007.