cbecimat26
26º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
22 a 26 de novembro de 2026
Costão do Santinho
Florianópolis-SC

# PLATAFORMAS CERÂMICAS COM POROSIDADE HIERÁRQUICA, IMPREGNADAS COM NÍQUEL, APLICADAS À DESIDROGENAÇÃO E À PRODUÇÃO DE HVO

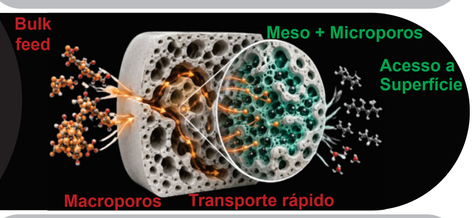
MCES104
002

Caio Carvalho dos Santos*[1], Álvaro Guimarães Braz[1], Rodolfo Debone Piazza[1], Gabriel C. Pinto[2], João M. Costa[2], Joana F. Soeiro[2], Nuno J. O. Silva[2], Sandra Helena Pulcinelli[1], Celso Valentim Santilli[1]. [1]Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM), Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo (UNESP), Araraquara, SP, Brasil. [2]Departamento de Física e CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro Universidade de Aveiro
e-mail: caio.c.santos@unesp.br

## INTRODUÇÃO

Por que porosidade hierarquica ?

O hidrotratamento de biomassa associa moléculas grandes a reações que ocorrem na superfície.




Uma SSA elevada, por si só, é insuficiente quando a difusão interna restringe o acesso aos sítios ativos.

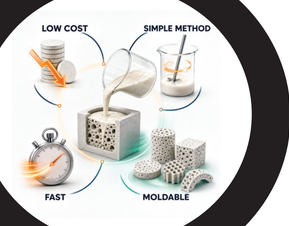
## OBJETIVOS

Obtenção de monolitos com porosidade hierarquica.

Avaliação das propriedades texturais dos catalisadores de Ni.

## METODOLOGIA

SOL-GEL MOLDÁVEL FORMA O MONOLITO




**Al alcóxido**

40°C

**PVP ou PVP + Ni**
1 ou5 wt.% Ni

40°C

**Gel Moldavável**

60°C / 48h

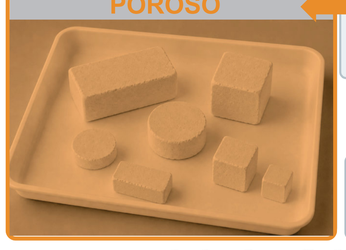
**Secagem**
Monolito

120°C / 1h
175°C / 1h
450°C / 2h

**Tratamento térmico**
Remoção do PVP

$_yNi_{IWI}/_xNi_{SG}-Al_2O_3$ onde x e y representam os teores nominais de Ni (% em peso, com base no Ni metálico) introduzidos durante a síntese sol-gel (SG) e por impregnação por umedecimento incipiente (IWI), respectivamente.

MONOLITO POROSO



**Imersão por técnica de molhabilidade de poros em monólitos de $Al_2O_3$**




Princípio chave: volume de solução ≈ volume de poros acessíveis × massa de monólito seco

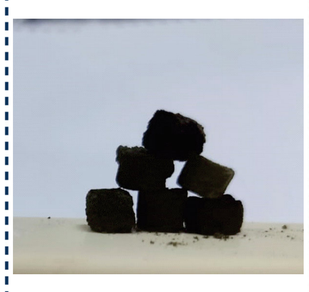
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

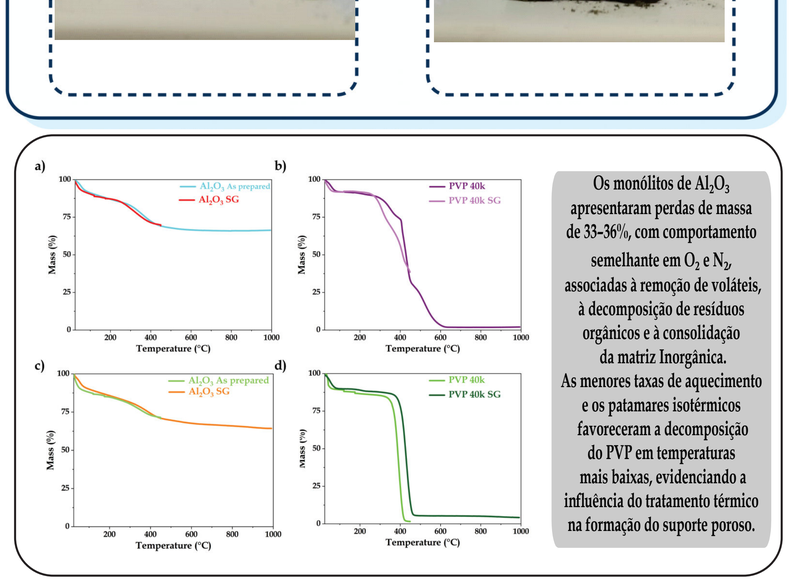
### Monolitos de Aluminia

**Antes da Impregnação**



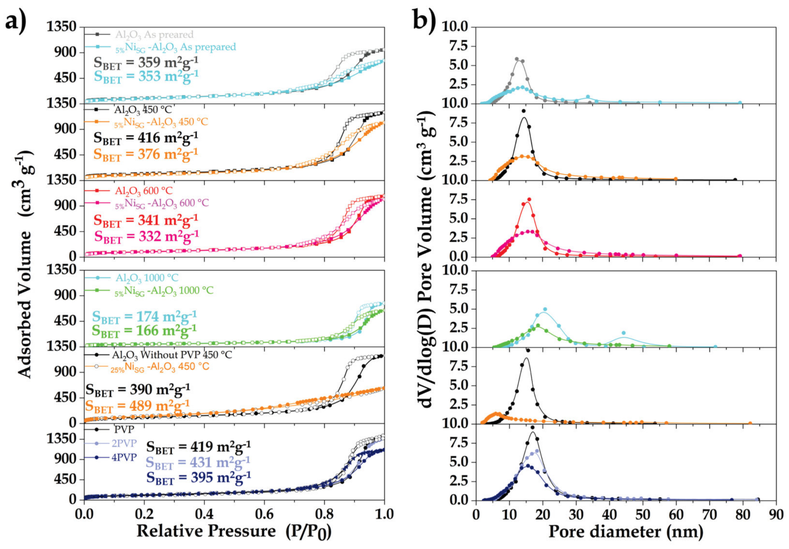
**Após da Impregnação**



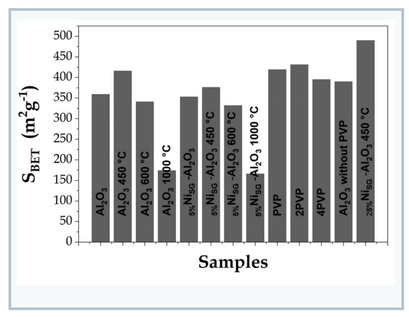



Os monólitos de $Al_2O_3$ apresentaram perdas de massa de 33–36%, com comportamento semelhante em $O_2$ e $N_2$, associadas à remoção de voláteis, à decomposição de resíduos orgânicos e à consolidação da matriz Inorgânica. As menores taxas de aquecimento e os patamares isotérmicos favoreceram a decomposição do PVP em temperaturas mais baixas, evidenciando a influência do tratamento térmico na formação do suporte poroso.

**5% em peso de Ni preserva a mesoporosidade multiescala, enquanto 1000 °C torna a rede de poros mais grosseira.**




Evolução da arquitetura porosa de monólitos de alumina em função da temperatura e da composição.



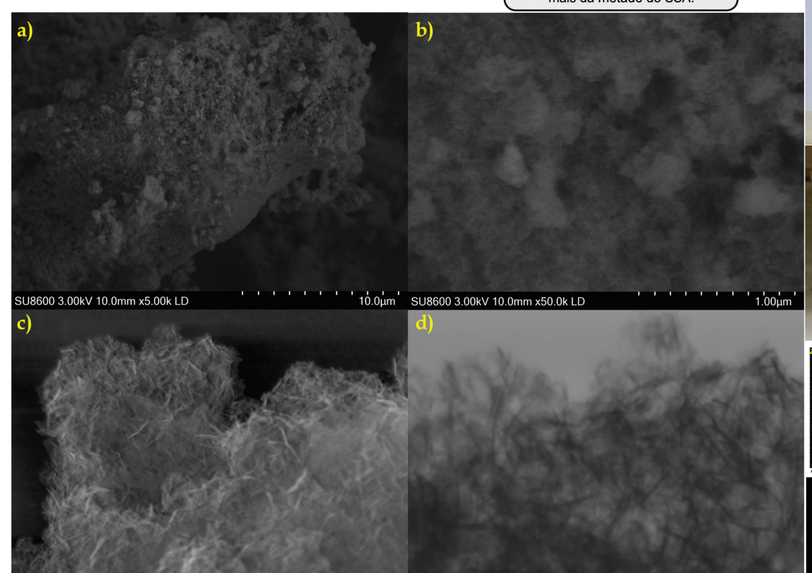

**Evolução Térmica**

**Como preparado**
Rede de PVP
SSA ≈ 359 m² g⁻¹

↓ Remoção de PVP a 450 °C

Superfície altamente acessível
SSA ≈ 416 m² g⁻¹

**A calcinação promove a evolução textural dos monólitos:**
A remoção do PVP gera uma superfície altamente acessível a 450 °C, enquanto a ordenação estrutural e a sinterização ocorrem apenas acima de 1000 °C, eliminando mais da metade do SSA.




**Morfologia e incorporação de Ni nos monólitos de $Al_2O_3$**

**$Al_2O_3$ calcinada a 450 °C**
(a,b) MEV; (c,d) MEV e BF-STEM
Partículas e agregados com organização lamelar

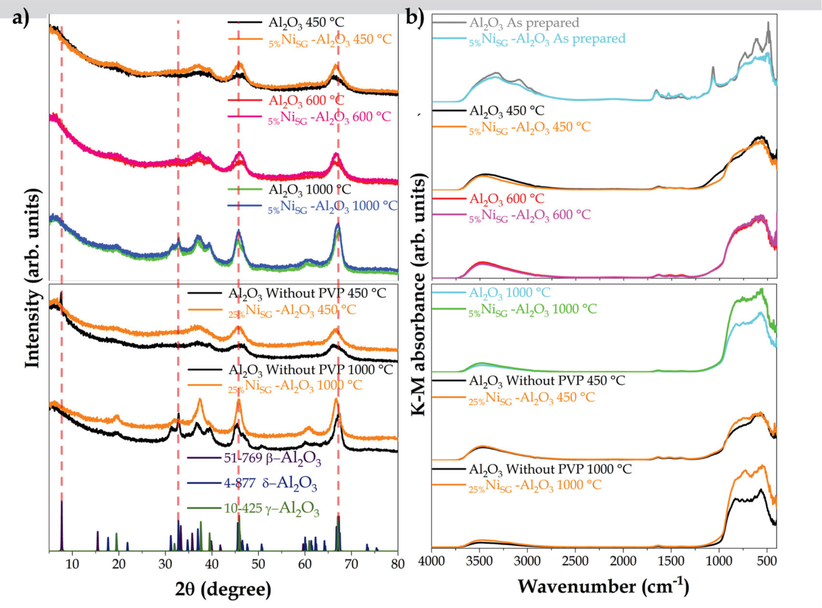
↓

**$Al_2O_3$ com Ni incorporado por sol–gel**
(e,f) 1%NiSG – $Al_2O_3$; (g,h) 5%NiSG – $Al_2O_3$
Morfologia semelhante, mantendo a estrutura lamelar

↓

**Distribuição elementar (5%NiSG – $Al_2O_3$)**
(i,j) MEV e mapeamento por XEDS; (k) espectro e quantificação
Ni distribuído homogeneamente na matriz de $Al_2O_3$

**A incorporação de Ni durante a síntese sol–gel mantém a morfologia lamelar da $Al_2O_3$ e resulta em uma distribuição elementar homogênea.**




**A** Evolução da cristalinidade da $Al_2O_3$ com a temperatura de calcinação

| $Al_2O_3$ (450 °C) | $Al_2O_3$ (600 °C) temperaturas intermediárias | $Al_2O_3$ (1000 °C) |
|---|---|---|
| Cristalinidade muito baixa | Cristalinidade baixa | Formação de domínios de transição da alumina |

Os sinais de difração largos em 450–600 °C indicam ordem de longo alcance limitada. A calcinação a 1000 °C promove a formação de domínios de transição da alumina, resultando em maior cristalinidade.

**B** Evolução dos grupos superficiais da $Al_2O_3$ durante a calcinação

| Estiramento O–H (3600–3000 cm⁻¹) | Deformação H–O–H (~1630 cm⁻¹) | Região 1000–400 cm⁻¹ |
|---|---|---|
| Água adsorvida e grupos hidroxila | Vibrações de água adsorvida | Reorganização da estrutura Al–O e contribuições Ni–O–Al |

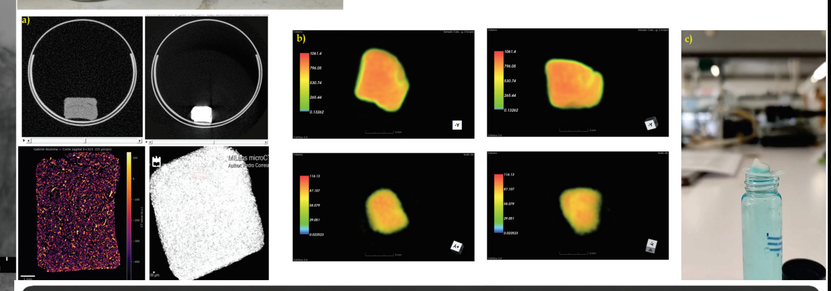
A banda larga em 3600–3000 cm⁻¹ e o sinal em ~1630 cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos O–H e à deformação H–O–H, diminuem com o aumento da temperatura de calcinação. Essa atenuação, junto com a supressão das contribuições do PVP e de precursores, está associada à desidratação, desidroxilação e condensação da rede Al–O, com possíveis contribuições Ni–O–Al em maiores teores de Ni.

A impregnação com Ni preserva a integridade do monólito, apesar da retração.




Observações qualitativas:

Nenhuma fragmentação visível nas condições testadas

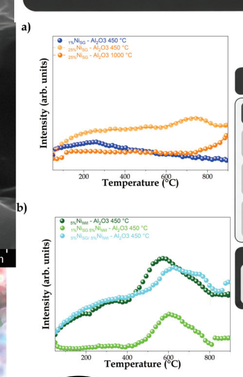



**Estrutura tridimensional e permeabilidade dos monólitos de $Al_2O_3$**

**Micro-CT**
**Estrutura tridimensional heterogênea**
Elevada porosidade com regiões de menor densidade distribuídas por todo o monólito, indicando uma rede de poros e canais interconectados.

**MRI**
**Rápida permeação de líquidos**
O fluido permeia praticamente todo o volume do monólito, sem evidência de uma frente de molhamento lenta e bem definida nas condições avaliadas.

**A combinação de micro-CT e MRI evidencia uma rede porosa tridimensional acessível ao transporte de liquidos, promissora para aplicações catalíticas na produção de HVO.**




**Redutibilidade e interação das espécies de Ni com a $Al_2O_3$ ($H_2$–TPR)**

| Ni incorporado por sol–gel (NiSG) | | Ni impregnado (IWI) e híbrido (NiSG + IWI) | |
|---|---|---|---|
| 1%NiSG | Praticamente sem sinal de redução. | 5%NiIWI | Evento de redução amplo e pronunciado, com máximo em ~605 °C. |
| 25%NiSG 450 °C | Sinal fraco e largo, com máximo em ~750 °C. | 1%NiSG 5%NiIWI | Perfil similar, com máximo na mesma região (~605 °C). |
| 25%NiSG 1000 °C | Evento deslocado para temperaturas mais altas (sem máximo até 900 °C). | 5%NiSG 5%NiIWI | Evento mais largo, estendendo-se a temperaturas mais elevadas, indicando maior interação com o suporte. |

**Principais conclusões**
- **Ausência de picos em baixas temperaturas:** não há NiO fracamente associado à superfície.
- Picos largos: espécies de Ni em diferentes ambientes, com forte interação com a $Al_2O_3$.
- A elevada área de superfície e a abundância de grupos superficiais do suporte poroso favorecem a dispersão e a ancoragem do Ni.

## CONCLUSÕES

- Suportes de $Al_2O_3$ na forma de monolitos hierarquicamente porosos, com ASE de até 430 $m^2 \cdot g^{-1}$ e elevada acessibilidade ao transporte de líquidos foram obtidos com sucesso.
- Incorporação de Ni, indicam a distribuição homogênea e forte interação metal–suporte, com potencial aplicação catalítica na produção de HVO.

## REFERENCIAS

[1] Tokudome, Y.; Fujita, K.; Nakanishi, K.; Miura, K.; Hirao, K. Synthesis of Monolithic $Al_2O_3$ with Well-Defined Macropores and Mesostructured Skeletons via the Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation. Chem Mater 2007, 19 (14), 3393–3398.

[2] Ji, L.; Lin, J.; Tan, K. L.; Zeng, H. C. Synthesis of High-Surface-Area Alumina Using Aluminum Tri-Sec-Butoxide-2,4-Pentanedione-2-Propanol-Nitric Acid Precursors. Chem Mater 2000, 12 (4), 931–939.

## AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem às agências de fomento brasileiras pelo apoio financeiro. As medições por STEM, MRI e micro-CT que foram realizadas no CICFANO (Universidade de Aveiro, Portugal), com o apoio da FCT.

Instituto de Química UNESP
Instituto de Química UNESP
CAPES
CNPq
FAPESP