

“PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS LAMELARES PARA UTILIZAÇÃO NA REAÇÃO DE REFORMA DE ETANOL

¹NASCIMENTO, U., P; ²NUNES, L., M.

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CEP 74001-970

uaita.eng.quimica@gmail.com; liliane@quimica.ufg.br.

Palavras-chave: Nanopartículas, Tetratitanato, Impregnação, Óxido de Magnésio, Óxido de Níquel.

INTRODUÇÃO

Para garantir a sustentabilidade do desenvolvimento mundial, o mundo futuro está preocupado em praticar políticas eficazes de proteção ao meio ambiente. Com isso, existe um grande interesse na pesquisa de tecnologias de fontes renováveis de energia para a substituição da energia gerada pela queima de combustíveis fósseis (BURANI et al, 2003).

Uma dessas novas fontes de energia é a utilização de hidrogênio em células combustíveis. Sendo este, sem dúvida, um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para geração de energia elétrica. A geração de energia com o hidrogênio obtido a partir do etanol anuncia grandes perspectivas para o mercado brasileiro de combustíveis. Utilizar o etanol extraído da cana-de-açúcar e aproveitar a malha de distribuição já disponível para o álcool constitui um cenário economicamente animador, além de ambientalmente promissor porque há um ciclo completo de emissão e absorção de gás carbônico (CO₂), um dos principais responsáveis pelo efeito-estufa.

Entretanto para tornar-se viável a produção de hidrogênio é necessário o emprego de catalisadores, principalmente em um dos principais meios de produção que é a reação de reforma a vapor de etanol (BARATTINI et al., 2009; PROFETI et al., 2009; LEE et al., 2010).

A reforma a vapor de etanol tem sido estudada com uma variedade de catalisadores (Ni, Co, Ni-Cu, Pt, Pd, Rh) suportados, principalmente, em alumina e tem demonstrado serem adequados para a respectiva reação (COLEMAN et al., 2009; PROFETI et al., 2009).

Entre os metais de transição, o níquel exibe atividade catalítica comparável às dos metais nobres. Sua alta seletividade para a produção de hidrogênio combinado com um custo

Revisado pelo orientador

¹ORIENTANDO.

²ORIENTADORA.

relativamente baixo faz com que este metal seja exaustivamente estudado. No entanto, os catalisadores baseado em níquel sofrem desativação por coque e sinterização mais severamente que os catalisadores de metal nobre (PROFETI et al 2009). Na busca de resolver tais problemas, vários grupos vêm estudando o efeito da adição de diferentes promotores (Co, Cu, Ce, Mg, La, Pt, Zn, etc) nos catalisadores a base de níquel.

Os catalisadores de metal suportado são normalmente preparados pelo método de impregnação do suporte com solução do sal metálico (RAMIREZ et al., 2007; SIMONA et al., 2007; PROFETI et al 2009). Este método pode produzir alguma heterogeneidade na distribuição do metal sobre a superfície do suporte, levando a uma baixa dispersão da espécie metálica, favorecendo a formação do coque. Uma forma de contornar este problema é preparar suspensões coloidais em meio aquoso ou orgânico de nanopartículas metálicas e posteriormente fazer a impregnação do suporte com estas suspensões. Dessa forma, a impregnação pode resultar numa distribuição homogênea do metal na estrutura do suporte, o qual depois de calcinado e reduzido, resulta na formação de partículas estáveis altamente dispersas sobre a superfície (SZU et al., 2004).

Os materiais com estrutura lamelar são sólidos bidimensionais, que possuem átomos covalentemente ligados entre si no mesmo plano e fracamente ligados na direção perpendicular a este plano por interações de van der Waals. Dentre estes materiais lamelares encontram-se os titanatos de metais alcalinos, os quais apresentam fórmula geral $A_2Ti_nO_{2n+1}$ onde A é um metal alcalino e n pode ter valores de $1 \leq n \leq 6$ (ALBERTI, G. et al., 1996).

A estrutura destes lamelares é formada por octaedros de TiO_6 ligados pelos vértices, estas unidades são combinadas acima e abaixo, em forma de zig-zag. Os íons potássio ou sódio são acomodados no espaço interlamelar, sendo esta região responsável pelo caráter de trocador iônico (NUNES et al., 2006). Como a região interlamelar é formada por interações fracas, podem-se introduzir íons ou moléculas de diversos tamanhos com objetivo de alterar as propriedades químicas, físicas e mecânicas do composto. Em consequência disto, tais materiais tem despertado o interesse em diversas áreas de estudo, mas recentemente na área de catalise (WANG et al., 2004, GUO et al., 2005, BRASIL 2008).

A possibilidade e viabilidade de utilização de sólidos lamelares como suporte vem sendo estudada com diferentes naturezas de suporte (SHI et al., 2009; BARBOSA, 2008; VIZCAÍNO et al., 2008; AUPRETRE et al., 2005). A utilização do tetratitanato como matriz é bastante interessante, uma vez que encontra-se poucos estudos com este material.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores de níquel suportado em tetratitanato de potássio com óxido de magnésio como promotor, para utilização de em reforma a vapor de etanol, visando a obtenção de hidrogênio.

METODOLOGIA

Síntese do Tetratitanato de Potássio

O Tetratitanato de potássio, $K_2Ti_4O_9$, foi obtido via uma reação de estado sólido, utilizando quantidades estequiométricas do óxido de titânio e de carbonato de potássio em um cadinho de platina. A mistura estequiométrica foi aquecida à temperatura de 1073K por 20 horas em uma mufla com rampa de aquecimento de 15°C/min, após este período o sólido foi homogeneizado e resubmetido a outro ciclo de aquecimento nas mesmas condições de tempo e temperatura (NUNES *et al*, 2006), em ambas as etapas foi mantido em um outro cadinho dentro da mufla um cadinho contendo carbonato de potássio com o objetivo de promover uma saturação na atmosfera, evitando a alta taxa de volatilização do carbonato no cadinho de platina.

Síntese de nanopartículas de Óxido de Magnésio

As nanopartículas foram preparadas pelo método de precipitação a temperatura ambiente utilizando-se solução de nitrato de magnésio 0,5mol/L em pH ácido (utilizando ácido nítrico até chegar em um pH aproximadamente de 3) e solução de hidróxido de potássio (KOH) 4,0mol/L, gotejada lentamente sob agitação vigorosa e constante por 60min. As nanopartículas foram lavadas até começar a peptizar (onde o pH encontrava-se aproximadamente 8 e calcinadas a 873K, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min durante 4 horas, para eliminação do nitrato e dos íons potássio restantes das lavagens.

Síntese das nanopartículas de Óxido de Níquel

A síntese das nanopartículas foram realizadas, adicionando-se, lentamente 250mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,5mol/L a 25mL de solução de nitrato de níquel 1,39mol/L, sob agitação constante até obtenção do precipitado de hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$). O precipitado foi lavado com água destilada até atingir o pH neutro, centrifugado e seco em estufa a 353K por 24 horas e posteriormente calcinado a 523k por 3 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção de partículas de óxido de níquel (NiO).

Impregnação das nanopartículas de óxido de magnésio

Em 20mL de água deionizada foram adicionados 2,0g de titanato alcalino puro (TiK) ou titanato impregnado com níquel (Ni/TiK) com quantidade de massa do óxido proporcional aos percentuais desejados (0,6 e 3%) formando suspensões, as quais foram agitadas em um banho termostatizado a 303 K durante 3 horas. Após este tempo foi adicionado 20mL de etanol para auxiliar na evaporação do solvente, seguido de calcinação a 573K por 4 horas. Os sólidos resultantes foram nomeados: Mg1/TiK e Mg3/TiK (TiK impregnado com 0,6% ou 3% de MgO); Mg1/Ni/TiK e Mg3/Ni/TiK (Ni/TiK impregnado com 0,6% ou 3% de MgO).

Impregnação das nanopartículas de óxido de níquel

Aproximadamente 2,0g do titanato alcalino puro (TiK) ou do titanato impregnado com óxido de magnésio (Mg1/TiK e Mg3/TiK) foi adicionada à dispersão das nanopartículas de NiO na proporção de 8%, deixada sob agitação mecânica tipo tombamento durante 24 horas, e posteriormente adicionado etanol para auxiliar na evaporação do solvente, seguido de calcinação a 573K por 4 horas. Os sólidos resultantes foram nomeados: Ni/TiK (TiK impregnado com 8% NiO); Ni/Mg1/TiK e Ni/Mg3/TiK (Mg1/TiK ou Mg3/TiK impregnado com 8% de NiO).

Caracterização dos materiais

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (para acompanhar as fases formadas, em função da composição dos compósitos e tratamento térmico, em um difratômetro de raios x SHIMADZU modelo XRD, usando fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,540562\text{\AA}$), 40KV e 30mA com 2θ na faixa de 5° a 70° em uma velocidade de varredura de 2° por minuto. O diâmetro médio dos cristalitos foi estimado a partir do ângulo de difração mais intenso e sua largura à meia altura aplicados na equação de Scherrer:

$$D = (0,9\lambda) \cdot (B \cos \theta_B)^{-1}.$$

D: diâmetro médio dos cristalitos

λ : 1,540562

B: valores de largura do pico à meia altura, obtido através da relação $B^2 = B^2_{(\text{amostra})} - B^2_{(\text{padrão de silício})}$

0,9: fator de correção que leva em conta a forma das partículas

θ_B : ângulo de Bragg.

O teor de níquel e magnésio foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. A determinação foi realizada utilizando um aparelho Perkin Elmer 5000, pela FUNMINERAL (Fundo de fomento a mineração). A abertura das amostras foi obtida pela digestão das amostras (0,01g) em 2mL de água régia a 60°C por 10min. Depois de esfriadas as misturas foram transferidas e avolumadas com água destilada para 100mL.

As curvas termogravimétricas foram obtidas no equipamento de marca SHIMADZU, modelo DTA/DTG 60H, em intervalo de temperatura compreendido entre 10 a 900°C, com taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mLmin⁻¹. A termogravimetria foi usada para avaliação da perda de massa dos materiais com o aumento da temperatura.

As medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido usando-se um equipamento Micrometrics modelo ASAP 2010. Antes da análise, aproximadamente 0,3 gramas de amostra foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 120°C por 2 h. As áreas específicas dos materiais foram estimadas utilizando-se a equação de BET, e a distribuição do volume de poros foram determinados pelo método de BJH.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difratometria de Raios x

A técnica de difração de raios x mostra-se de grande importância, uma vez que possibilita o acompanhamento da síntese dos compósitos e dos efeitos dos tratamentos térmicos.

A Figura 1 ilustra os difratogramas referentes aos sólidos sintetizados TiK, NiO e MgO, os quais apresentam um conjunto de picos característicos dos mesmos conforme cartas cristalográficas JCPDF, ficha n° 130447; ficha n° 780643 e ficha n° 780430, respectivamente.

O diâmetro médio de cristalito das nanopartículas de NiO e MgO são da ordem de 4,4 nm e 23 nm, respectivamente. Tal resultado é concordante com a observação no que diz respeito ao alargamento nos picos de difração do óxido de níquel, quando comparado ao do óxido de magnésio, um indício de que o diâmetro médio dos cristalitos de níquel seja menor que os do óxido de magnésio.

Com relação aos sólidos impregnados com níquel e posteriormente com magnésio, não é observado qualquer alteração significativa no padrão de raios X quando comparado com a matriz pura.

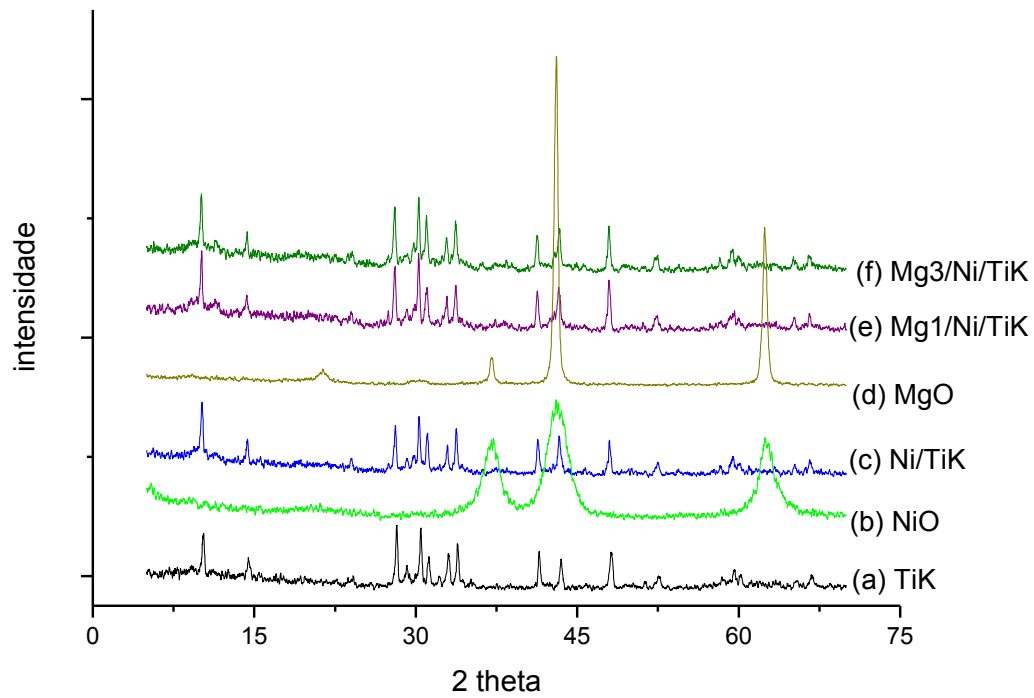


Figura 1- Difratoogramas de raios X das amostras impregnadas inicialmente com níquel

A Figura 2 apresenta os difratogramas dos sólidos impregnados na ordem inversa de impregnação, ou seja, inicialmente é impregnado magnésio e posteriormente o níquel. É possível observar também, que a impregnação não promoveu qualquer alteração no padrão de difração. Isto significa que, nestas condições, a ordem de impregnação não altera a estrutura do material.

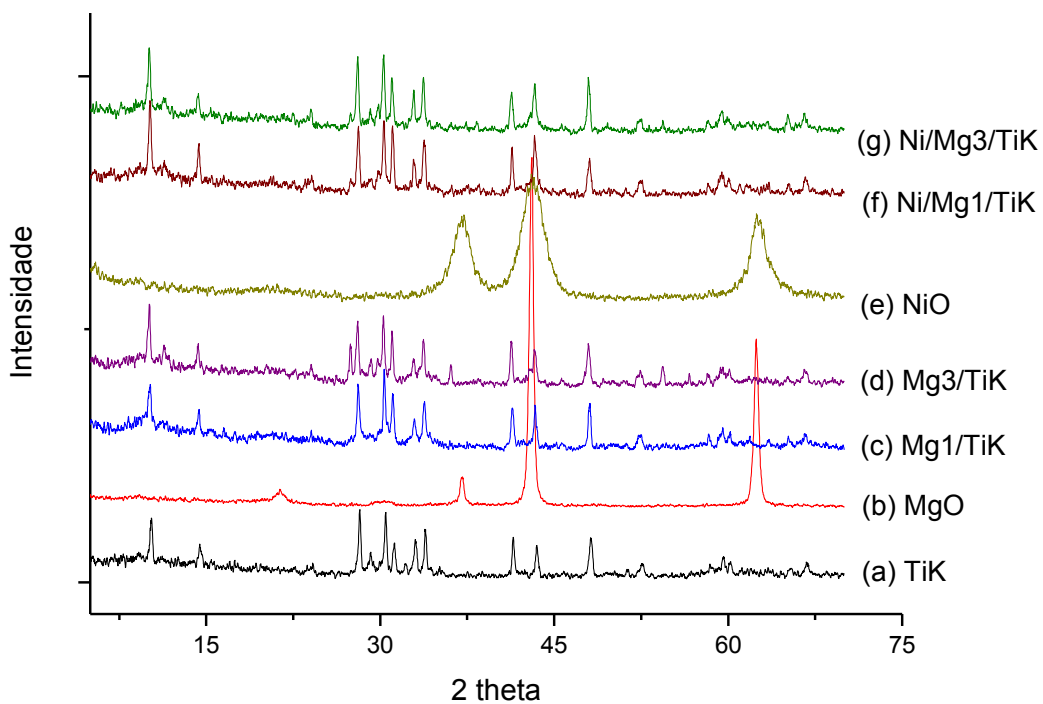


Figura 2 - Difratoogramas das amostras impregnadas inicialmente com magnésio

Análise elementar de Níquel e Magnésio

Os resultados da análise elementar de níquel e magnésio, apresentados na Tabela 1, mostram valores abaixo do esperado. Entretanto, é possível observar que os valores são mais significativos quando a impregnação inicia-se com magnésio, obtendo-se valores na faixa de 70-98% de impregnação com relação a magnésio e de 32-94% para níquel.

Tabela 1 – Percentagem de níquel e magnésio observado (% obs) e adicionado (% adic) nas amostras.

	Ni (% obs)	Ni (% adic)	Mg % real)	Mg(% adic)
Ni/TiK	4,13	8	-	-
Mg1/TiK	-	-	0,59	0,6
Mg3/TiK	-	-	2,41	3
Ni/Mg1/TiK	6,85	8	0,86	0,6
Ni/Mg3/TiK	7,36	8	4,21	3
Mg1/Ni/TiK	3,92	8	0,47	0,6
Mg3/Ni/TiK	2,5	8	2,12	3

Termogravimetria

A análise termogravimétrica é uma ferramenta importante para avaliar o comportamento dos materiais com o aumento de temperatura. Tal levantamento, na área de catálise, mostra-se extremamente relevante, dado que diversas reações são conduzidas em temperaturas mais altas e a estabilidade térmica do catalisador é um fator que pode implicar diretamente em sua eficiência.

Uma característica importante dos titanatos e outros materiais lamelares é o fato de que eles são hidratados quando expostos ao ar, apresentando estágios de decomposição relacionados com a saída de água. (Nunes et al, 2006).

A Figura 5 ilustra as curvas termogravimétricas de todas as amostras. De modo geral, todas as amostras apresentam etapas de perda de massa referente à saída de água fisissorvida até aproximadamente 393K. Em temperaturas superiores a 393 K são observadas estágios de perda de massa que podem ser proveniente da superfície das partículas dos óxidos que em função da sua alta área superficial e de sua natureza química podem ter adsorvido moléculas de água.

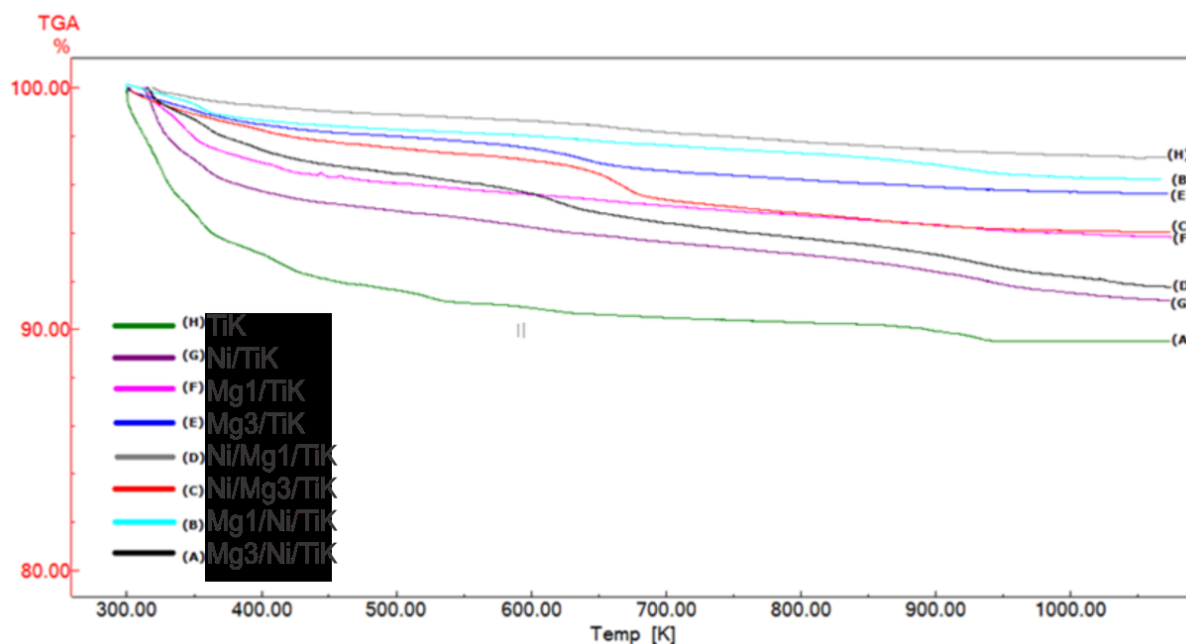


Figura 5 - Curvas termogravimétricas das amostras.

Análise de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros

Os resultados obtidos das medidas de área superficial (BET) e de volume e tamanho de poro (BJH) estão apresentados na Tabela 2. Conforme pode ser observado, os valores da área superficial específica mostram-se baixo, embora, após a impregnação dos dois óxidos ocorra um aumento significativo nesses valores, concordando com o aumento no volume de poros. Por outro lado, o diâmetro médio não sofreu qualquer variação significativa.

Tabela 2 - Resultados da análise de área superficial específica (S_{BET}), Volume e Diâmetro médio de poros.

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{poros}(cm^3/g)$	$D_{poros}(nm)$
TiK	8,7	0,016	7,4
Ni/TiK	9,9	0,016	6,3
Mg1/TiK	8,0	0,016	7,7
Mg3/TiK	7,5	0,017	9,1
Ni/Mg1/TiK	15,2	0,032	6,9
Ni/Mg3/TiK	15,9	0,030	7,6
Mg1/Ni/TiK	12,9	0,025	7,6
Mg3/Ni/TiK	13,0	0,026	8,1

CONCLUSÃO

O tetratitanato de potássio, $K_2Ti_4O_9$, foi sintetizado e impregnado com óxido de magnésio e/ou óxido de níquel sem promover mudanças à estrutura da matriz utilizada. A alteração observada diz respeito a propriedades textural, sendo observado um aumento na área superficial específica quando a impregnação ocorreu com os dois óxidos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nossas perspectivas futuras são: avaliar a eficiência catalítica e realizar microscopia para avaliar a morfologia dessas partículas impregnadas.

REFERÊNCIAS

ALBERTI, G.; BEIN, T.; **Comprehensive Supramolecular Chemistry**, vol 7, 1st Ed., 1996.

AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D.; Ethanol steam reforming over $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$ spinel oxide-supported Rh catalysts, **Journal of Catalysis** 233 (2005) 464 – 477.

BARBOSA, E., F.; **Reforma a vapor do Etanol sobre Catalisadores Cu-Ni/ZnO**. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2008.

BARATTINI, L.; RAMISA, G.; RESINI, C.; BUSCA, G.; SISANI, M.; COSTANTINO, U.; Reaction path of ethanol and acetic acid steam reforming over Ni–Zn–Al catalysts: Flow reactor studies, **Chemical Engineering Journal** 153(2009) 43–49.

BRASIL, V. B.; **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Óxido de Ferro Suportado em Titanatos Lamelares**. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2008.

BURANI, G., F.; MARUYANA, F., M.; GALVÃO, L., C., R.; UDAETA, M., E., M.; Introdução da Produção Energética Através de Células de Combustível no Planejamento Energético. **Planejamento integrado de Recursos Energéticos na USP**, 2003.

CAUDO, S.; CENTI, G.; GENOVESE, C.; PERATHONER, S.; Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. **Applied Catalysis B: Environmental**, 70(1-4), 2007, 437-446.

COLEMAN, L.J.I.; EPLING, W.; HUDGINS, R.R.; CROISET, E.; Ni/Mg–Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol, **Applied Catalysis A: General** 363 (2009) 52.

GUO, C.X.; HOU, W.H.; YAN, Q.J.; Preparation of perovskite type lanthanum niobates catalyst with porous layers. **Chinese Journal of Catalysis**, 26(9), 2005, 785-790.

LEE Y.; KIM K.; AHN, J.; SON, I.; SHIN, W. C.; Hydrogen production from ethanol over Co/ZnO catalyst in a multi-layered reformer. **J. Hydrogen Energy** 35 (2010) 1147–1151.

LIBERATORI, J.W.C; RIBEIRO, R.U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C.; Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Appl. Catal. A** 327 (2007) 197.

NUNES, L.M.; CARDOSO, V.A.; AIROLDI, C.; Layered titanates in alkaline, acidic and intercalated with 1,8-octyldiamine forms as ion-exchangers with divalent cobalt, nickel and copper cations. **Materials Research Bulletin**, 41(6), 2006, 1089-1096.

PROFETI, L.P.R.; DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M.; ASSAF E.M.; Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals, **Journal of Power Sources** 190 (2009) 525–533.

RAMIREZ, H.J.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M.; MATA, G.; VICENTE, M. A.; ROJASCERVANTES, M.L.; LOPEZ-PEINADO, A.J.; MANTIN-ARANDA, R.M.; Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. **Applied Catalysis B: Environmental**, 71(1-2), 2007, 44-56.

SHI, Q.; LIU, C.; CHEN, W.; Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni/MgO-CeO₂. **Journal of Rare Earths** 27 (2009) 948.

WANG, Z. M.; YAMASHITA, N.; KANO, H.; Gaseous adsorption properties of a silicapillared layered manganese oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, 269(2), 2004, 283-289.