



## Obtenção de um catalisador com estrutura do tipo Perovskita utilizando Hidróxido de Amônio através do método de co-precipitação

### Obtaining a catalyst with a Perovskite structure using Ammonium Hydroxide through the co-precipitation method

Jeferson Rocha Queiroz<sup>1</sup>, Felipe Antônio Dela Rosa<sup>2</sup>, Fernando Alves da Silva<sup>3</sup>

#### RESUMO

A pesquisa voltada para a criação de materiais catalíticos destinados para a melhoria de reações de reforma a vapor do etanol para produzir hidrogênio, com o objetivo de aprimorar a eficiência de sistemas já em uso, desempenha um papel fundamental na construção de um futuro cada vez mais sustentável. O presente trabalho parte da hipótese da formação de estruturas cristalinas do tipo perovskita e a presença de mesoporos em um catalisador de óxidos mistos de cobre e níquel, sendo o nióbio empregado como suporte, utilizando o método de coprecipitação. A caracterização do catalisador foi feita através da análise de DRX e Fisissorção de N<sub>2</sub>, e confirmaram a formação da estrutura perovskita e mesoporos. Os resultados obtidos utilizando o hidróxido de amônio como agente precipitante forneceu uma estrutura e morfologia que podem ser mais adequadas para a utilização deste material na reação de reforma de vapor do etanol para produção de hidrogênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Catalisador; coprecipitação; mesoporos; reforma a vapor, hidrogênio.

#### ABSTRACT

Research aimed at creating catalytic materials aimed at improving ethanol steam reforming reactions to produce hydrogen, with the aim of improving the efficiency of systems already in use, plays a fundamental role in building an increasingly sustainable future. The present work is based on the hypothesis of the formation of perovskite-type crystalline structures and the presence of mesopores in a catalyst of mixed copper and nickel oxides, with niobium used as support, using the coprecipitation method. The characterization of the catalyst was done through XRD and N<sub>2</sub> Physisorption analysis, and confirmed the formation of the perovskite structure and mesopores. The results obtained using ammonium hydroxide as a precipitating agent provided a structure and morphology that may be more suitable for the use of this material in the ethanol vapor reforming reaction to produce hydrogen.

**KEYWORDS:** Catalyst; coprecipitation; mesopores; steam reforming of ethanol, hydrogen.

## INTRODUÇÃO

Uma alternativa amplamente discutida e difundida nos dias atuais para a produção de energia limpa é a utilização do hidrogênio (H<sub>2</sub>) como vetor energético. O hidrogênio já é apontado como “combustível do futuro”, por possuir uma combustão sem emissão de gases poluentes e é uma fonte renovável e inesgotável, sendo o elemento mais abundante no universo.

A investigação sobre a síntese de materiais catalisadores que auxiliam nas reações químicas de reforma de vapor do etanol, que visam aumentar a eficiência de sistemas já

<sup>1</sup> Voluntário de Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: jefersonqueiroz@alunos.utfpr.edu.br ID Lattes: 0214620995806404.

<sup>2</sup> Voluntário de Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: felos@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9828598156726505.

<sup>3</sup> Docente no Programa de Mestrado em Engenharia Química (PPGEQ-AP). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: fernandoa@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4913976138341762.



estabelecidos, é de extrema importância para um futuro cada vez menos agressivo com o meio ambiente (ARMOR, 1999).

A reforma a vapor envolve a decomposição do etanol na presença de vapor de água em alta temperatura. Esse processo resulta na produção de uma mistura de gases, incluindo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Todo o CO<sub>2</sub> gerado no processo de reforma do etanol é absorvido pelas plantações de cana de açúcar, em um ciclo fechado de produção e consumo de CO<sub>2</sub>, resultando em balanço nulo de emissão de CO<sub>2</sub> novo na atmosfera.

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar um catalisador, obtido pelo método de coprecipitação utilizando o hidróxido de amônio, como agente precursor, produzido com Cobre (Cu) e Níquel (Ni), utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como suporte, com a proporção de 1% de cobre, 5% de níquel e 94% de nióbio (Nb), para ser utilizado na reação de reforma de vapor do etanol, além de descrever o método de preparo do catalisador, uma vez que o método de preparo influi no desempenho do catalisador sintetizado.

Com a caracterização do catalisador obtido é possível avaliar a estrutura e fazer uma previsão de sua atividade, seletividade e resistência à desativação.

A avaliação do catalisador foi feita através de área superficial específica (BET) através da análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e difração de raios X (DRX).

## METODOLOGIA

### MATERIAIS

- HY-340 Precursor de nióbio - Companhia Brasileira de Metal e Metalurgia, CBMM).
- Ácido oxálico PA, P.M=126,07g.mol<sup>-1</sup>
- Nitrato de Cobre: (BIOTEC) Cu(NO<sub>3</sub>).3H<sub>2</sub>O P.M=241,60 g.mol<sup>-1</sup>, 98%.
- Nitrato de Níquel: (DINÂMICA) Ni(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O P.M=290,81 g.mol<sup>-1</sup>, 97%.

### MÉTODOS

Foi preparada uma solução de 9,46g de ácido oxálico diluída em 150 mL de água. Com a solução preparada, 97 mL dessa solução foi transferida para um béquer com 2,83g de Nióbio (Nb) e levada a uma placa de aquecimento, mantida em 75 °C com agitação constante. Após 25 horas de aquecimento e agitação, foi adicionado 10 mL da solução mãe de ácido oxálico nessa solução. Transcorridas 20 horas da última adição de ácido, houve um acréscimo de 20 mL, totalizando 137 mL. A solução ficou descansando por 24 horas e ganhou um aspecto translúcido.

Posteriormente, foi adicionado 0,1190g de Cu e 0,7643g de Ni a essa solução para serem precipitadas com o auxílio do Hidróxido de Amônio. O cobre e o níquel foram previamente submetidos em um dessecador com bomba a vácuo por uma hora, com o objetivo de eliminar a umidade presente nos reagentes.

A precipitação ocorreu com a adição lenta de Hidróxido de Amônio com agitação constante. A quantidade de Hidróxido de Amônio total adicionada foi de 350 mL.

Após esse procedimento, a amostra foi levada para uma estufa onde ficou por 24 horas para secagem. Por fim, calcinou-se a amostra em uma mufla. A mufla seguiu um



padrão de programação de temperatura com taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 500°C, mantido por 5 horas.

## CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

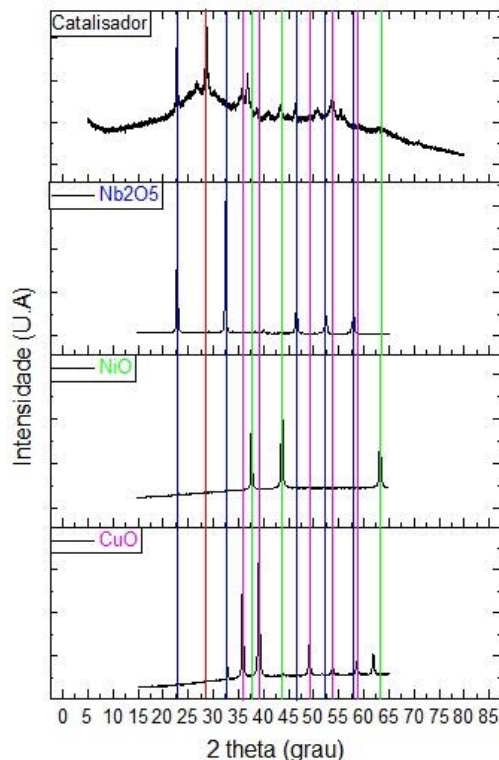
A amostra de catalisador foi submetida à adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K para caracterização textural em equipamento NOVA 1200 séries da Quatachrome. A amostra foi previamente ativada em vácuo para remoção de possíveis adsorbatos, a 300 °C durante 4 horas. A isoterma foi utilizada para determinação da distribuição de tamanho de poros, tamanho médio, área específica e volume de poros pelo método DFT (Density Function Theory).

Com o objetivo de identificar o estado cristalino na estrutura do catalisador, foram utilizadas análises de DRX (difração de raios X) pelo método do pó. Os difratogramas das amostras calcinadas (alumina pura, óxido de níquel e catalisador) foram obtidos em equipamento Bruker, modelo D8 Advanced equipado com forno XRK 900, com 2θ variando entre 5° e 65°, com passo de 0,019°, 0,58 °/min de velocidade do goniômetro, e fonte de radiação Cu-Kα (40 kV e 35 mA).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, CuO e catalisadora foram submetidas a uma análise de DRX para a determinação da estrutura do catalisador, e estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Padrões de difração de raio X das amostras de CuO, NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e comparadas com o catalisador sintetizado.



Fonte: Autoria própria (2023).



Os picos alargados do catalisador demonstram que o agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) não contribui para a formação de uma rede cristalina bem definida, como pode ser observada para os padrões de óxidos puro. Uma boa cristalinidade não indica necessariamente que o catalisador será seletivo.

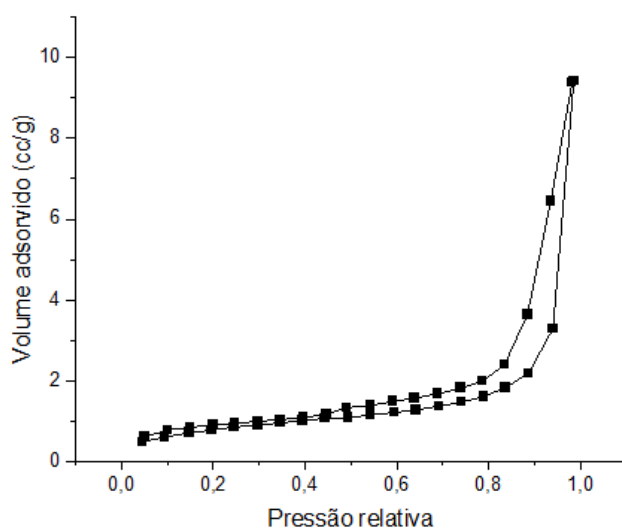
O pico onde não há coincidência com os padrões, sugere a formação de uma fase mista, característica da estrutura cristalina do tipo perovskita.

A estrutura do catalisador tem característica que indica a formação da estrutura do tipo perovskita, devido a formação de novos picos que não coincidem com cobre, níquel ou suporte puros; há também regiões onde ocorreu apenas dispersão de cobre ou níquel cristalinos na superfície do nióbio.

O cobre e o níquel que se encontram na superfície do catalisador favorecem a atividade catalítica quando estão bem dispersos. Essa dispersão é confirmada com a análise da porosidade do catalisador.

A isoterma de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  para o catalisador é apresentada na Figura 2. Neste método a quantidade total do  $\text{N}_2$  fisissorvida é medida em função da pressão relativa do gás exercida sobre a amostra, permitindo que a monocamada seja estimada e o volume total de poros.

Figura 2 – Isoterma de Adsorção-Dessorção de nitrogênio.



Fonte: Autoria própria (2023).

A isoterma possui características de material mesoporoso, com um patamar a baixos valores de pressão relativa, associados a adsorção de nitrogênio em poros de menores tamanho, seguido do aumento do volume adsorvido em pressões relativas maiores, referente a região mesoporosa da amostra. A saturação dos poros, observado no final da isoterma, indica o preenchimento completo dos poros; neste ponto, o volume total de poros pode ser estimado em função do volume total de gás adsorvido.

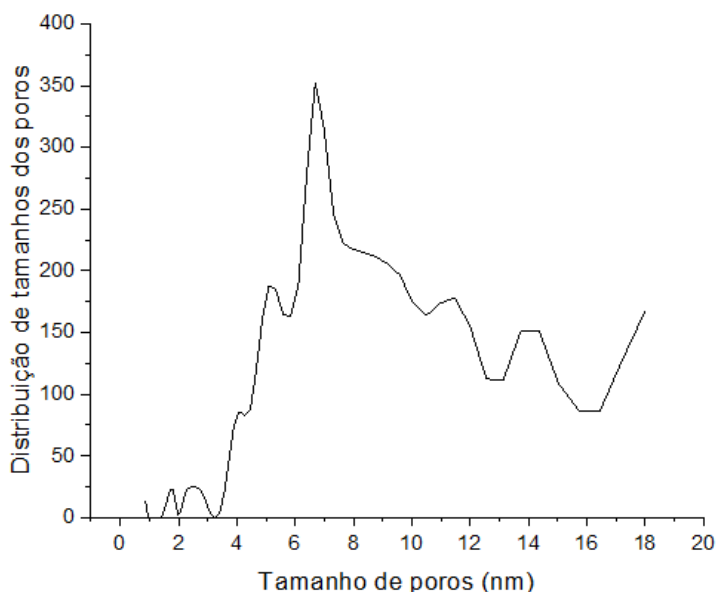
Também foi observado a formação de histerese entre as curvas, comportamento comum em mesoporos devido ao fenômeno de condensação capilar que ocorre do



nitrogênio. Em materiais microporosos, esta histerese não ocorre, o que confirma que a morfologia do material se apresenta como mesoporoso.

Para confirmar o tamanho médio de poros na faixa mesoporosa, uma distribuição de tamanho de poros foi obtida, a partir dos dados da isoterma, e é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Distribuição de tamanho de poros no catalisador



Fonte: Autoria própria (2023).

O resultado demonstra uma distribuição multimodal, indicando poros de vários tamanhos na amostra. No entanto, os valores estão compreendidos na faixa de 2 a 14 nm, que é associado à morfologia mesoporosa de sólidos porosos, de acordo com a classificação da IUPAC. Esse tamanho de poros favorece a difusão durante a reação química.

Quadro 1 – Classificação da porosidade de um sólido

Classificação (IUPAC 1985)	Diâmetro
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	2 ~ 50 nm
Macroporos	>50 nm

Fonte: Sing et. al, 1985.

A porosidade aumenta a área superficial de uma amostra, contribuindo com a distribuição dos metais em sua estrutura e essa dispersão dos metais favorece a atividade catalítica. De acordo com a análise da isoterma e da distribuição de tamanho de poros, a área específica obtida foi de 2,38 m<sup>2</sup>/g, enquanto o volume de poros foi de 0,012cm<sup>3</sup>/g; já para o tamanho médio de poros da distribuição, o valor obtido foi de 6,68 nm.



## CONCLUSÕES

Os resultados das análises tanto da estrutura do catalisador como de sua morfologia indicam que o método de coprecipitação utilizando o hidróxido de amônio forneceu uma estrutura adequada para a utilização deste material na reação de reforma de vapor do etanol. O agente orgânico utilizado na coprecipitação favoreceu a formação de um catalisador mesoporoso, com alta área específica, o que indica uma boa dispersão dos metais de sua superfície. A morfologia de materiais mesoporosos é adequada para a reação utilizando o etanol, pois favorece a difusividade da molécula alvo para dentro do catalisador. O resultado de DRX confirmou que houve a formação de uma fase mista, característica da estrutura cristalina do tipo perovskita.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao LAMAP Apucarana pela realização das caracterizações das amostras.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

ARMOR, J. N. Striving for catalytically green processes in the 21st century. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, p. 153-162, 1999.

THOMMES, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation. (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**. 2015;