

SÍNTSESE POR **BALL-MILLING** DE PRECURSORES ÓXIDOS ESPINÉLIO La_2NiO_4 COMO ALTERNATIVA VERDE À ROTA CITRATO PARA APLICAÇÃO NA REFORMA A SECO DO METANO

Igor R. Neves^{1,*}, Vitor S. Queiroz¹, Anna C. M. C. de Sousa¹, Tahyana M. C. Valverde¹, Soraia T. Brandão¹

¹ Grupo de Pesquisa em Catálise e Polímeros, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador-BA, 40170-115.

* igor.rdneves@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Óxidos mistos espinélio de fórmula teórica La_2NiO_4 foram sintetizados por dois diferentes métodos de síntese, o método citrato e método de moagem ou *ball-milling*. Diferentes precursores foram utilizados nas sínteses por moagem para avaliar o efeito do precursor metálico – óxido de níquel ou nitrato de níquel – e da adição de auxiliar de moagem em analogia à rota citrato – ácido cítrico. Por meio de caracterizações tais quais difratometria de raio X (DRX), redução termoprogramada (TPR) e avaliação catalítica foi possível perceber a influência da escolha de precursores e adição de auxiliar de moagem na síntese. Os materiais foram avaliados cataliticamente ao longo de vinte horas. O material referência, derivado do método citrato, e os materiais derivados de precursores nitratos não mostraram desativação significativa ao longo de vinte horas. Assim, os catalisadores produzidos foram efetivos em manter estabilidade, expressar atividade catalítica similar ao material referência e melhor seletividade a H_2 expresso por maior razão H_2/CO no gás de síntese e, além disso, economizando até 70% da água de síntese da rota citrato.

Palavras-chave: Reforma seca do metano; Método de óxidos mistos; Síntese verde.

ABSTRACT – Mixed oxides spinells La_2NiO_4 were synthesized as precursors using two different synthesis methods: 1. The citrate method and 2. Ball-milling method. Different precursors were used for milling synthesis to evaluate the effect of metallic precursor – nickel oxide and nickel nitrate hexahydrate – and the addition of citric acid as auxiliar milling solid in analogy to citrate route. The materials were evaluated regarding its catalytic performance for twenty hours. The reference material, derived from citrate method, and the derived materials from nitrate precursor did not show significative deactivation for twenty hours. Therefore, the synthesized catalysts were effective in keeping their stability, expressing catalytic activities similar to the reference material and better H_2 selectivity expressed by higher H_2/CO ratio in the syngas produced and, besides that, it saved up to 70 % of water synthesis compared to citrate route.

Keywords: Dry Reforming of Methane; Mixed oxides method; Green synthesis.

Introdução

O desenvolvimento industrial e crescimento populacional levaram a um aumento na demanda energética mundial. E essa produção ainda é majoritariamente derivada de combustíveis fósseis, fonte não renovável e contribuinte para emissão de gases de efeito estufa como metano (CH_4) e o monóxido de carbono (CO) (1-3).

Utilizar esses gases é, portanto, de interesse ambiental e industrial. Uma estratégia possível é convertê-lo a *syngas*, um intermediário da conversão de hidrocarbonetos em produtos de maior valor agregado. Dentre as várias formas possíveis a reforma seca se destaca por produzir *syngas* com razão $\text{H}_2:\text{CO} \sim 1:1$, mais apropriada para utilização subsequente que a razão $\sim 3:1$, caso da reforma a vapor industrial (1-4).

Para a efetiva ocorrência dessas reações é necessário, entretanto, o uso de catalisadores. Diversas estratégias

podem ser usadas, mas estratégias com óxidos de lantâno foram sugeridas para evitar a deposição de coque em catalisadores devido a sua alta estabilidade térmica. É o caso de abordagens de precursores óxidos mistos, como perovskitas e espinélios La_2NiO_4 reduzidos *in-situ* a $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ (5-6).

Embora perovkistas sejam materiais mais comuns, é ainda possível pensar na utilização de materiais derivados de outros óxidos mistos, inclusive sendo os espinélios materiais com maior atividade por massa de níquel (Neves 2024, Cao 2024).

Sínteses de diversas ordens existem para esses materiais com precursores que envolvem química em solução (rota citrato, sol-gel, pechini), mas há também as que envolvem termoquímica como síntese por spray-pyrolysis, por fusão de sais, autocombustão ou mecanoquímica, como moagem

de bolas, *ball-milling* [Bhattar e colaboradores (2021) e Assirey (2019)].

Uma grande vantagem de sínteses não-solucionais é a economia em relação à água usada como meio que muitas vezes não pode ser facilmente recuperável, mas, especialmente materiais derivados de moagem de bolas, são ainda pouco explorados talvez devidos às propriedades indesejadas facilitadas por esses métodos, como formação de fases densas e ocluídas.

Nesse trabalho tenta-se sintetizar materiais análogos ao advindo de rota citrato, por método mecanoquímica diminuindo o uso de água do processo.

Experimental

Síntese de material catalítico de referência La_2NiO_4 (ref-LaNiSp)

O material foi sintetizado por rota de precursor nitrato adaptada a fim de formar material em proporção de espinélio La_2NiO_4 por rota citrato de forma análoga à literatura por adição de nitrato de níquel (P.A., Sigma-Aldrich) e lantânia (P.A., Sigma-Aldrich), em proporção molar adequada (1, 2). Esse material é chamado Ref-LaNiSp.

Síntese de materiais por síntese mecanoquímica

Os quatro materiais foram sintetizados através de rotas secas avaliando diferentes precursores. Os materiais foram pensados baseados na presença ou não de auxiliar de moagem e no precursor de níquel utilizado (Tabela 1)

Tabela 1. Códigos de amostra baseado no precursor de níquel utilizado e adição de ácido cítrico.

Código da amostra:	Precursor de níquel (o/v):	Ácido cítrico (κ):
o-LaNiSp	Óxido de níquel (o)	Sem
ok-LaNiSp		Com
v-LaNiSp	Nitrato de níquel hexahidratado (v)	Sem
vk-LaNiSp		Com

A síntese de cada um desses materiais foi feita adicionando massas de óxido de lantânia e o respectivo precursor de níquel em proporção estequiométrica 2:1 de La:Ni tal que a massa de produto La_2NiO_4 teórica fosse 5 g (sem ácido cítrico) e 3 g (com ácido cítrico). A diferença entre produto desejado se dá a fim de manter próxima a razão mássica entre reagentes e esferas e garantir a segurança de funcionamento do reator de moagem.

Os reagentes utilizados foram: ácido cítrico (P.A., Sigma-Aldrich), nitrato de níquel hexahidratado (P.A., Sigma-Aldrich), óxido de lantânia (P.A., Sigma-Aldrich), óxido de níquel (Puríssimo, VETEC).

A síntese consistiu em adicionar os precursores conforme Tabela 1 ao reator de moagem de aço com bolas de aço de 5g cada. A proporção entre massa total de material

e massa das bolas foi de 1:10. Esse material foi submetido à moagem num moinho de bolas planetário Retsch™ PM-100 a 500 rpm por 2h de seção, com 5 minutos de rotação seguidos de 5 minutos de descanso (Figura 1).

Os materiais foram recolhidos e levados à calcinação a 1000 °C por 1h sob 20 ml/min de ar sintético e curva de aquecimento conduzida a 10 °C/min. Os materiais vk-LaNiSp e v-LaNiSp tiveram um patamar adicional a 300 °C por 1 h para garantir a expulsão dos nitratos submetido à pré-calcinação (1, 2).

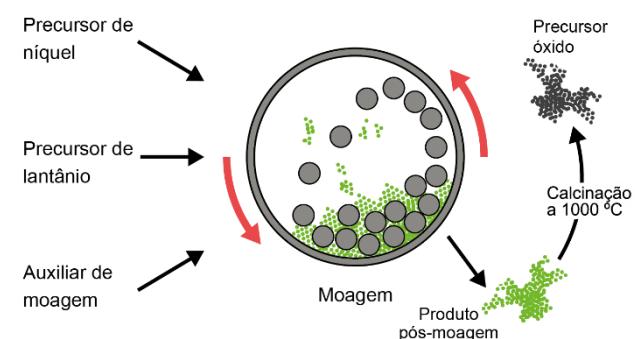


Figura 1. Esquema de síntese de materiais *ball-milled*.

Caracterização dos materiais

Medidas de difração de raios X (DRX), foram efetuadas com o objetivo de investigar a estrutura cristalina dos materiais. As análises foram conduzidas de acordo com o reportado em trabalhos anteriores (1, 2).

Ademais, foi realizado o DRX pré-calcinação da amostra o-LaNiSp e vk-LaNiSp, nomeados respectivamente o-Fresh e vk-Fresh.

A redutibilidade dos materiais e a quantificação da área metálica foi investigada por redução termoprogamada com H_2 (TPR- H_2) sob 30 mL/min de $\text{H}_2:\text{He}$ 5:95 e aquecimento 10 °C/min. Os equipamentos estão apresentados em trabalhos anteriores (1, 2).

Avaliação catalítica

Os testes catalíticos na DRM em condições de baixa temperatura foram efetuados seguindo a metodologia apresentada em trabalhos anteriores (1, 2). Os experimentos foram conduzidos em uma unidade reacional PID da ENG & TEC acoplado a um cromatógrafo gasoso GC-2014 Shimadzu.

As condições de operação foram: temperatura de 700°C, WHSV = 200.000 $\text{mLh}^{-1}\text{g}^{-1}$ e proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$ igual a 1:1:2. Os dados obtidos foram analisados utilizando as expressões abaixo, em que X_n e Y_n representam, respectivamente conversão e rendimento para a espécie n.

$$X_n(\%) = \frac{f(n, \text{in}) - f(n, \text{out})}{f(n, \text{in})} \times 100\% \quad (\text{I})$$

Resultados e Discussão

Resultado de Difração de Raio X

—Materiais precursores foram sintetizados com sucesso e assim calcinados. A influência da moagem foi estudada com a difração dos materiais pré-calcinação (Figura 1).

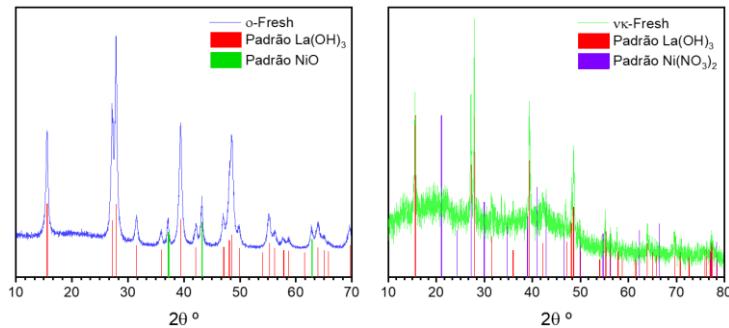


Figura 1. Perfil de difração de amostras pré-calcinação com padrões de fase sobrepostos. Em azul *o-Fresh* e verde *vk-Fresh*.

No material com precursor óxido é possível observar no DRX pós-moagem, mas pré-calcinação, a presença ainda de fases óxido de níquel e hidróxido de lantânia. Já no material derivado de nitrato é possível notar que não são identificados apesar de moagem nenhuma dos dois precursores.

A moagem aparentemente converte o óxido de lantânia (La_2O_3) em hidróxido de lantânia ($\text{La}(\text{OH})_3$) e no caso de nitrato de níquel parece dispersar o material finamente pela fase de hidróxido, resultando na presença de um halo amorfó que pode ser atribuído a espécies de níquel. De modo que é possível concluir que a moagem afeta a estrutura de forma não apenas física – facilitando a interação entre materiais –, mas também em ordem mecanoquímica.

Já na caracterização dos materiais sintetizados pós-calcinação (Figura 2) é possível notar o processo de moagem pode favorecer adequada formação de fase pura dada a escolha de precursores.

Materiais derivados do óxido (*o-* e *ok-*) apresentaram grande tendência a formação da fase espinélio La_2NiO_4 (ICOD 01-089-0129), inclusive tendo o material derivado da moagem direta dos óxidos *o-LaNiSp* tendo favorecido a formação da fase espinélio mais que a rota aquosa (*ref-LaNiSp*).

O material *ref-LaNiSp* apresenta picos claros de óxido de lantânia segregado (COD 96-403-1382). Isso pode ser possivelmente atribuído à alta hidrofobicidade dos materiais óxidos precursores da rota de moagem *o-LaNiSp* levando a uma síntese com maior controle na proporção entre La e Ni adicionados, enquanto os materiais nitrato tendem a capturar água do ambiente para além da sua esfera imediata de hidratação.

Ademais, nesse material, há também uma alteração na proporção entre os dois principais picos da fase espinélio La_2NiO_4 (ICOD 01-089-0129) que usualmente têm intensidade muito similares, mas aparecem com intensidades diferentes no perfil da *ref-LaNiSp* e *ok-LaNiSp*, podendo indicar um desvio da sua simetria ortorrômbica $\text{Fdd}2$.

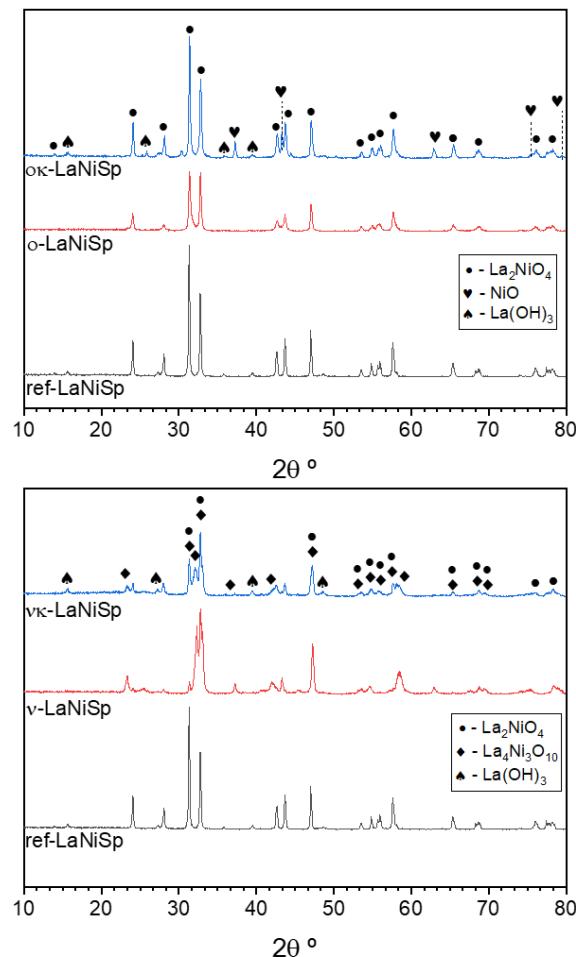


Figura 2. Perfis de difração de raio-X das amostras calcinadas.

Essa hipótese é, entretanto, insuficiente para explicar todos os resultados, visto que mesmo com esse controle fino o material derivado de óxidos com adição de ácido cítrico, *ok-LaNiSp*, apresenta fases segregadas NiO (ICOD 00-047-1049) e $\text{La}(\text{OH})_3$. Isso indica que a adição de ácido cítrico como auxiliar de moagem influencia na estrutura cristalina das fases formadas.

A troca de precursor óxido por precursor nitrato também é relevante em termos de direcionamento de estrutura. Os materiais derivados de nitrato formam uma mistura de fases La_2NiO_4 (ICOD 01-089-0129), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (ICOD 01-089-0129) e $\text{La}(\text{OH})_3$ (COD 96-403-1382). Em termos de proporção mássica isso sugere haver mais níquel que programado na síntese, em torno de 19 - 21 %, em

comparação com os 17 % esperado de uma fase La_2NiO_4 pura. Isso pode se dever ao método de síntese, bem como uma facilidade de perda do lantânia no material proveniente de nitratos de níquel e citrato, ou uma dificuldade de incorporar o óxido de lantânia ou mesmo a formação de cristalitos muito pequenos de óxido de lantânia que não foram detectados pela análise de DRX.

Entretanto, é preciso ressaltar que o material derivado apenas de nitrato de níquel e óxido de lantânia, v-LaNiSp, apresenta ampla contaminação por fase $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (COD 96-152-1523) de até 30% por análise semiquantitativa.

Redutibilidade dos materiais

Os materiais apresentam redutibilidade compatível com o reportado na literatura em várias etapas correspondendo a redução de espécies de níquel em diferentes estados de oxidação (Figura 3) (1, 2, 5). Materiais com fases espinélio La_2NiO_4 mais abundantes mostraram-se com sítios a mais altas temperaturas, o que pode indicar maior interação entre metal e suporte, mas também maior dificuldade de acesso aos sítios.

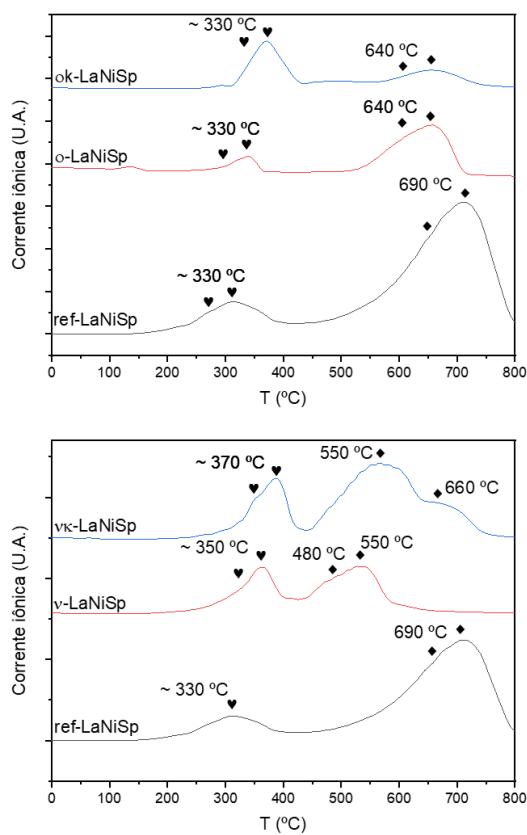


Figura 3. Perfis de redução das amostras.

É possível notar que em relação ao material derivado apenas de óxidos, o-LaNiSp, o material com adição de ácido cítrico, ok-LaNiSp, mudou a distribuição de sítios, tendo

mais sítios a baixa temperatura e menos a alta, frente a comportamento contrário do outro material.

Já no material derivado de nitrato, a adição de ácido cítrico pareceu efetiva em elevar as temperaturas de redução dos sítios de níquel (Figura 3). Isso pode corroborar que nesse caso, a presença de ácido favorece a formação de sítios em que há melhor interação entre o níquel e o suporte de óxido de lantânia.

Atividade catalítica

Na Figura 4 podem ser encontrados os resultados dos testes de longa duração. É possível notar que todos os materiais são mais ativos em converter CO que CH₄. Isso pode indicar que a adsorção de CO e fragilização da ligação CO é mais facilitada por esse tipo de estrutura que a da ligação CH.

Os materiais derivados de óxidos apresentam baixa atividade se comparado aos materiais derivados de nitratos. Isso indica que a formação da estrutura espinélio não é o único determinante de atividade para esse tipo de material, fato que já foi notado na literatura anteriormente no contexto de formação de fases puras em óxidos mistos (1, 2).

A grande diferença de atividade pode, por exemplo, ser atribuída a formação de defeitos e porosidades durante a expulsão dos nitratos que não ocorre por um exemplo, nos materiais óxidos.

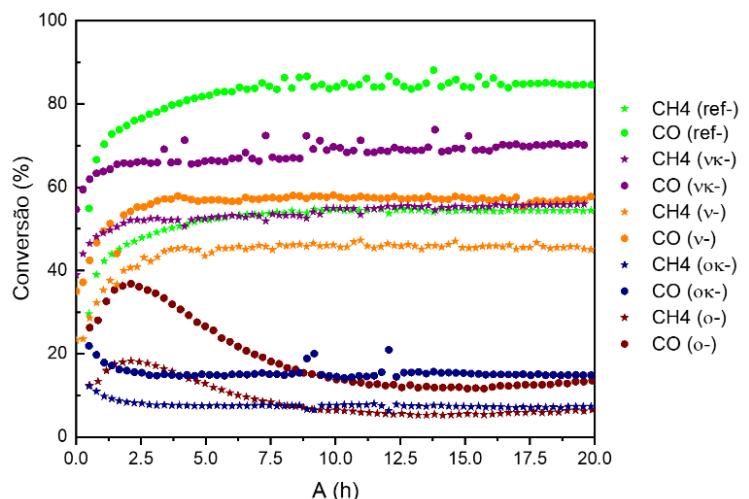


Figura 4. Avaliação catalítica em testes de longa duração para materiais

No caso dos materiais derivados de óxidos com ácido cítrico, ok-LaNiSp, os resultados foram mistos: o material demonstra um perfil muito mais estável, mas em níveis de conversão inferiores aos do material sem ácido cítrico, o-LaNiSp. Já no caso dos materiais derivados de nitratos, a adição do ácido cítrico melhorou significativamente a

atividade do material, elevando-os a patamares próximos do material de referência.

Apesar do material de referência ref-LaNiSp apresentar melhor atividade que quaisquer outros convertendo CO, ele apresenta praticamente o mesmo perfil de conversão de CH₄ que o material vk-LaNiSp. Isso indica que os sítios formados no material derivado da moagem diferenciar menos as moléculas CO e CH₄ favorecendo um mecanismo de conversão por reforma seca e não por outros caminhos reacionais.

O mesmo pode ser corroborado pela razão H₂/CO ao longo das 20 h para os diferentes materiais (Figura 5).

Isto é, apesar de mais ativo na conversão do CO, o material ref-LaNiSp produz um gás com razão H₂/CO menor que a dos materiais v- e vk-LaNiSp indicando que o material derivado de moagem é mais seletivo a H₂ e pode ser mais adequado para processos que exijam materiais com razão H₂/CO superior.

Além disso, é importante mencionar que para todos os materiais, a 20 h de duração, não foi observada desativação significativa indicando sua resistência à desativação, o que é conhecido de materiais do tipo Ni/La₂O₃ (1,2,5).

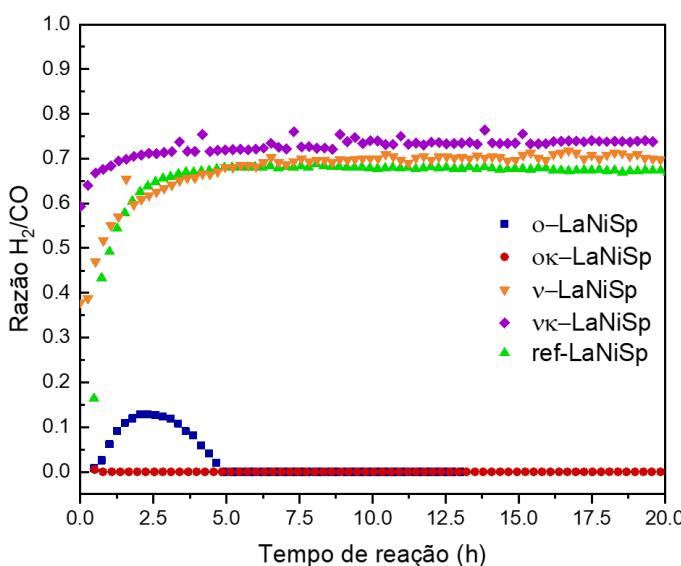


Figura 5. Razão H₂/CO do gás produzido a partir dos materiais sintetizados em teste de longa duração.

Conclusões

Precursors catalíticos óxidos mistos foram sintetizados e com sucesso foi possível aplicá-los a reações de reforma do metano.

Foi possível também avaliar o efeito dos diferentes precursores na estrutura catalítica e o efeito da moagem antes e depois da calcinação, percebendo que os materiais derivados diretamente de óxidos têm tendência a formas fases espinélio pura.

A redutibilidade de materiais foi estudada e sua atividade catalítica.

Os resultados obtidos para atividade catalítica com os materiais derivados de moagem foram similares ao método de síntese por rota citrato, mas é importante sinalizar que a quantidade de água utilizada para a síntese dos materiais diverge vastamente.

No caso do material referência, para cada 1 g de material, aproximadamente 44 mL de água foi utilizado enquanto para o melhor dos materiais derivados foi de 13,1 mL (Figura 6).

Essa estimativa é realizada com a quantidade de água evaporada no processo de formação de gel, na quantidade de água necessária para produção de um grama de ácido cítrico (7) e a água de hidratação na fórmula molecular dos nitratos. Vale ainda destacar que evitar usar precursores nitroso é interessante do ponto de vista de diminuir o uso de ácido nítrico e de manuseio de reagentes – manifestamente mais simples para óxidos.

É de conhecimento dos autores que essa estimativa superestima levemente a economia, pois não compara o custo de água da produção de óxidos e nitratos. Isso não foi realizado devido à indisponibilidade de dados na literatura, mas a mera necessidade de uso de ácido nítrico como intermediário para formação de nitratos já sugere um maior consumo d'água no caso desses materiais.

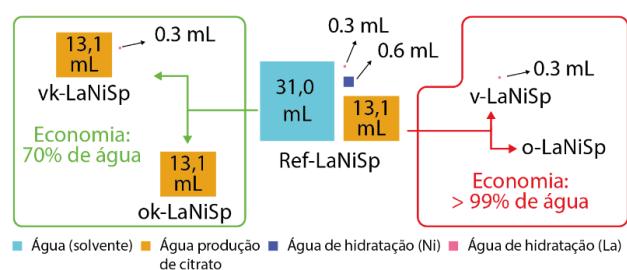


Figura 6. Esquema de quantidade de água necessária para formação de cada um dos materiais.

Assim, observou-se que a rota proposta por moagem de bolas foi bem-sucedida em formar um material ativo e seletivo, que consome menos água em sua síntese e produz gás de síntese com proporção H₂/CO mais próxima de 1.

Agradecimentos

Agradece-se ao CNPq, FAPESB e CAPES pelo financiamento que tornou possível essa pesquisa.

Agradece-se ao Labcat (IQ/UFBA) e LAPO (IF/UFBA) pelas análises realizadas em seus laboratórios multiusuário.



Referências

1. B. C. Da Silva; P. H. C. Bastos; R. B. S. Junior; N. R. Checcha; D. S. Costa; R. Fréty; S. T. Brandão, *Catal. Today.* **2021**, 369, 19-30.
2. B. C. Da Silva; P. H. C. Bastos; R. B. S. Junior; N. R. Checcha; R. Fréty; S. T. Brandão, **2020**, 381, 50-64.
3. H. Zhu; H. Chen; M. Zhang; C. Liang; L. Duan, *Cat. Sci. & Tec.*, **2024**, 14, 7, 1712-1729.
4. Y. J. O. Asencios; F. C. F. Marcos; J. M. Assaf; E. M. Assaf, *Braz. J. of Chem. Eng.* **2016**, 33, 627-636.
5. D. Cao; C. Luo; T. Luo; Z. Shi; F. WU; X. Li; Y. Zheng; L. Zhang, *Chem. Eng. Jour.* **2024**, 148701, 148701.
6. G. Escobar Cano; Y. Brinkmann; Z. Zhao; P. A. Kissling; A. Feldhoff, *Crystals.* **2022**, 12, 10, 1346.
7. M. Berovic; L. Matic, *Biotec. An. Rev.* **2007**, 13, 303-343.