

Efeito das condições de síntese na formação de estruturas de hidróxidos duplos lamelares contendo Ni na produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol

Victor L. Dejani¹* Alessandra F. Lucrédio¹ Elisabete M. Assaf¹

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

*e-mail: victordejani@usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Parte da energia mundial é gerada a partir de fontes não renováveis, as quais são poluentes e limitadas. Diante disso, o interesse por alternativas sustentáveis vem aumentando, como a produção de H₂ via reforma a vapor do etanol (RVE) gerando H₂ e CO₂. Catalisadores à base de níquel são promissores devido ao seu baixo custo e alta atividade. A incorporação em estruturas mistas com Mg e Al, como as hidrotalcitas, favorece a dispersão do metal ativo, estabilidade térmica e resistência à deposição de coque. Este trabalho estuda a RVE usando catalisadores de Ni embebidos em estruturas HDL de NiMgAl, sintetizados em pH 8 e 10, com e sem envelhecimento. Os catalisadores preparados em pH 8 apresentaram melhor desempenho, com alta conversão e seletividade para H₂, resultado atribuído à maior dispersão do níquel e presença de espécies redutíveis, o que favoreceu a atividade catalítica e ampliou a área metálica ativa.

Palavras-chave: Hidrogênio, reforma a vapor de etanol, hidróxidos duplos lamelares, catalisadores heterogêneos.

Abstract – Part of the world's energy is generated from non-renewable sources, which are pollutant and limited. Therefore, interest in sustainable alternatives has increased, such as hydrogen production via ethanol steam reforming (ESR), generating H₂ and CO₂. Nickel-based catalysts are promising due to their low cost and high activity. Incorporation into mixed structures with Mg and Al, such as hydrotalcites, enhances active metal dispersion, thermal stability, and resistance to coke deposition. This work studies ESR using Ni catalysts embedded in NiMgAl hydrotalcite structures synthesized at pH 8 and 10, with and without aging. Catalysts prepared at pH 8 showed better performance, with high conversion and selectivity for H₂, attributed to higher nickel dispersion and the presence of reducible species, which favored catalytic activity and increased the active metal surface area.

Keywords: Hydrogen, Ethanol steam reforming, Layered double hydroxide, Heterogeneous catalysts.

Introdução

A crescente demanda energética impulsionada pelo aumento populacional tem intensificado o uso de fontes não renováveis, que são limitadas e poluentes. Nesse contexto, torna-se essencial buscar alternativas sustentáveis, como a produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol (RVE: $C_2H_5OH + 3H_2O \rightleftharpoons 6H_2 + 2CO_2$) (1). Apesar da alta eficiência dos catalisadores de metais nobres, seu elevado custo e baixa disponibilidade, inviabiliza o uso em larga escala. O níquel surge como alternativa promissora por ser ativo, abundante e acessível, embora ocorra desativação por coque e sinterização. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de Mg-Al têm se mostrado promissores como suportes, por oferecerem boa dispersão e estabilidade ao metal. Este trabalho tem como foco a síntese de catalisadores NiMgAl derivados de HDLs, sob diferentes condições de síntese, visando sua aplicação na RVE e a avaliação do desempenho catalítico.

Experimental

Materiais e métodos: Catalisadores de NiMgAl foram preparados a partir de hidrotalcitas usando a composição molar teórica Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al₁, via coprecipitação. Os nitratos

metálicos foram pesados na proporção adequada e dissolvidos em água Milli-Q. Em paralelo, preparou-se uma solução de Na₂CO₃ em quantidade suficiente para a formação da intercâmara e NaOH 2mol·L⁻¹ usado como agente precipitante. A síntese foi realizada em diferentes valores de pH (8 e 10) com adição simultânea e controlada das soluções sob agitação constante, com (CE) e sem (SE) o processo de envelhecimento de 16 h. O material foi lavado até pH neutro, filtrado, seco a 80 °C por 24 h e calcinado a 600 °C por 3 h. A caracterização foi feita por Difração de Raios X (DRX), Redução a temperatura programada (RTP) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX), além de testes catalíticos em reator de leito fixo a 600 °C.

Resultados e Discussão

Por meio da análise de EDX, observou-se que as amostras sintetizadas em pH 8 apresentaram menor incorporação de Mg²⁺ em relação às obtidas em pH 10 e aos valores teóricos. Isso pode ser explicado pela diferença na cinética de precipitação dos íons metálicos: enquanto o Ni²⁺ precipita quase completamente em pH 8, o Mg²⁺ requer condições de pH mais elevadas para precipitar eficientemente. Portanto, a menor incorporação de Mg nas amostras em pH 8 não está

relacionada a perdas durante a lavagem e filtração, pois essas etapas não removem seletivamente o magnésio após a formação do sólido. Estudos indicam que a formação inicial da estrutura lamelar ocorre com a precipitação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), seguida pela incorporação gradual dos metais divalentes (Ni^{2+} e Mg^{2+}) durante o envelhecimento. (2) Essa dinâmica é consistente com os resultados de DRX, que mostraram presença da fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ nas amostras sem envelhecimento e sua ausência nas amostras envelhecidas.

Tabela 1. Composição elementar obtida por análise de EDX.

Materiais	Fração molar dos metais (mol)			
	Ni	Mg	Al	Razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$
Ni-pH8CE	0,5	0,3	1	0,8:1
Ni-pH8SE	0,5	0,5	1	1,0:1
Ni-pH10CE	0,7	2,1	1	2,8:1
Ni-pH10SE	0,6	2,2	1	2,8:1
Teórico	0,5	2,5	1	3:1

A análise por DRX, apresentada na Figura 1, mostrou que todos os materiais apresentam picos característicos da estrutura tipo hidrotalcita, evidenciando boa organização lamelar, especialmente nas amostras envelhecidas (Ni-pH8CE e Ni-pH10CE), que exibiram maior cristalinidade e ordenação. O envelhecimento favoreceu o crescimento de cristalitos, a distribuição homogênea dos cátions e a estabilidade estrutural. Já as amostras sem envelhecimento (Ni-pH8SE e Ni-pH10SE) apresentaram picos mais largos e de baixa intensidade, indicando menor ordenação. A amostra Ni-pH8SE apresentou a fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ juntamente com a estrutura hidrotalcita. Isto se deve à baixa incorporação de Mg^{2+} que afeta negativamente a formação da estrutura tipo hidrotalcita, a qual depende do equilíbrio entre cátions M^{2+} e M^{3+} levando à segregação da fase $\text{Al}(\text{OH})_3$. (3,4)

Reações paralelas à RVE (craqueamento, desidratação, desidrogenação, entre outras) reduzem a seletividade para H_2 e favorecem a formação de subprodutos indesejados, como CO , CH_4 e coque. Todos os catalisadores testados apresentaram conversões elevadas, com exceção do Ni-pH10-CE. As amostras apresentaram seletividade para H_2 abaixo dos 6 mols esperados, sugerindo ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). A formação de CH_4 foi mais pronunciada em Ni-pH10-SE. A maior redutibilidade (Tabela 2) das amostras em pH 8 pode ter favorecido a conversão de CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$). A baixa conversão do catalisador Ni-pH10-CE sugere que o processo de envelhecimento pode ter favorecido o aumento no tamanho do cristalito de Ni,

diminuindo a dispersão da fase ativa. Análises adicionais como área de superfície específica, área metálica e acidez/basicidade podem ser empregadas para elucidar as diferenças. (1)

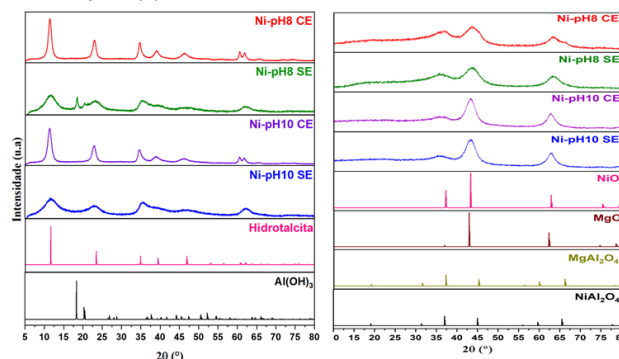


Figura 1. Difrátogramas dos materiais antes e após o processo de calcinação.

Tabela 2. Seletividade média de gases; Conversão (X) de etanol e Redutibilidade (%) dos materiais calcinados.

Materiais	Mol produzido / Mol de Etanol convertido				X (%)	Red. (%)
	Produtos gasosos					
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂		
Ni-pH8CE	0,7	1,3	0,0	4,3	99,7	70
Ni-pH8SE	0,7	1,5	0,0	4,7	99,4	67
Ni-pH10CE	0,4	0,9	0,0	2,7	90,1	51
Ni-pH10SE	0,6	1,4	0,1	4,4	99,5	51

Conclusões

As amostras obtidas em pH 8 apresentaram melhor desempenho catalítico, que pode ser atribuído à maior dispersão do Ni e maior grau de redução. Análises de EDX revelaram maior teor de Ni e Al em pH 8, o que pode ter favorecido a redutibilidade. DRX confirmou a estrutura lamelar, sendo que o envelhecimento aumentou a cristalinidade e a ordenação.

Agradecimentos

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo 132245/2025-6) e à Fapesp (Processo 2022/10615-1).

Referências

- X. Feng, Y. Zhao, Y. Zhao, H. Wang, H. Liu, Q. Zhang, *A RSC Adv.* **13** (2023) 23991–24002.
- A. I. Vogel, *Química Analítica Quantitativa*, 1ª ed., MESTRE JOU: São Paulo, 1981; p. 95.
- Q. Wang, H. Huang, Z. Guo, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, *Appl. Clay Sci.* **55** (2012) 18–26.
- L.D. Silva Neto, C.G. Anchieta, J.L.S. Duarte, L. Meili, J.T. Freire, *ACS Omega* **6** (2021) 21819–21829.