

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CATALÍTICA DE TUNGSTATO DE NÍQUEL (NiWO_4) PELO MÉTODO DE COMBINAÇÃO COMPLEXA EDTA ÁCIDO/CITRATO

AUTORES:

Lucas Franklin de Lima, Thiago Winicio Rocha Lima, Ila Gabriele Diniz Dias de Azevedo, Karen Giovanna Duarte Magalhães, Carlson Pereira de Souza, Camila Pacelly Brandão de Araújo.

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CATALÍTICA DE TUNGSTATO DE NÍQUEL (NiWO_4) PELO MÉTODO DE COMBINAÇÃO COMPLEXA EDTA ÁCIDO/CITRATO

Resumo

O hidrogênio é um gás amplamente utilizado em escala industrial, e a reação de reforma do metano tem se destacado como uma das principais rotas para sua produção de maneira ambientalmente amigável. O uso de reatores de membrana cerâmica mostra-se promissor em processos catalíticos como a oxidação parcial do metano, devido a sua capacidade de promover a remoção seletiva do hidrogênio da zona de reação, permitindo alcançar novos patamares de conversão. Entretanto, devido à alta estabilidade do metano é necessário desenvolver materiais catalíticos mais eficientes para uso nesse processo. Os catalisadores de metais de transição apresentam elevada atividade nos processos de reforma, a utilização de níquel promove um menor custo quando comparados com os de metais nobres, enquanto o tungstênio se destaca em virtude das suas boas propriedades químicas e físicas, como sua refratariedade. Neste trabalho o tungstato de níquel (NiWO_4), uma membrana cerâmica potencialmente interessante para essa aplicação, foi sintetizado através do método de complexação EDTA/CITRATO. Nesse método, uma reação de complexação, promove a organização espacial dos íons metálicos em uma matriz orgânica formada a partir do EDTA ácido e do ácido cítrico. O gel complexo, produto da primeira etapa de síntese, foi calcinado a 1000°C com diferentes tempos de calcinação, 5 e 10 horas. Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS). A análise permitiu constatar a presença de duas fases ao longo da faixa 2θ , referentes ao NiWO_4 e óxido de tungstênio (WO_3). Para o precursor calcinado durante 5 horas, 87% dos picos eram referentes à formação do NiWO_4 . No tempo de calcinação a 10 horas, esse percentual correspondia a 89% do tungstato de níquel. Apresentando tamanho de cristaltos de 96,78 nm e 95,14 nm, respectivamente, obtidos através da equação de Scherrer. Em relação à morfologia, os resultados revelam a heterogeneidade do tamanho dos cristais e a estrutura cristalina do tipo monoclínica, já apontada na literatura.

Palavras-chave: tungstato de níquel, complexação, hidrogênio, oxidação parcial do metano.

Abstract

Hydrogen is a widely used gas for industrial applications, and the methane reforming reaction has stood out as one of the main routes for its production in an environmentally friendly manner. The use of ceramic membrane reactors is promising in catalytic processes such as the partial oxidation of methane due to their ability to promote the selective removal of hydrogen from the reaction zone, allowing new conversion levels to be reached. However, due to the high stability of methane, it is necessary to develop more efficient catalytic materials for use in this process. Transition metal catalysts show high activity in reforming processes. The use of nickel promotes a lower cost when compared to noble metals, while tungsten stands out due to its good chemical and physical properties, such as its refractoriness. This work synthesized nickel tungstate (NiWO_4), a potentially interesting ceramic membrane for this application, through the combined EDTA/CITRATE complexation method. In this method, a complexation reaction promotes the spatial organization of metal ions in an organic matrix formed from the acid EDTA and citric acid. The complex gel, the product of the first synthesis stage, was calcined at 1000°C with different calcination times, 5 and 10 hours. The materials obtained were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The analysis revealed the presence of two phases along the 2θ range, corresponding to NiWO_4 and tungsten oxide (WO_3). For the precursor calcined for 5 hours, 87% of the peaks were related to the formation of NiWO_4 . At the calcination time of 10 hours, this percentage

corresponded to 89% of nickel tungstate. The crystallite sizes were 96.78 nm and 95.14 nm, respectively, obtained through the Scherrer equation. Regarding morphology, the results reveal the heterogeneity of crystal size and the monoclinic crystal structure, which is already mentioned in the literature.

Keywords: nickel tungstate, complexation, hydrogen, partial oxidation of methane.

Introdução

Desde muito tempo, a competitividade econômica das nações, assim como a qualidade de vida dos cidadãos têm sido diretamente influenciados pela energia. No contexto atual, frente às preocupações com o meio ambiente assim como a alta demanda mundial energética, os países têm se posicionado no desenvolvimento de novas tecnologias que visam o acesso de recursos energéticos de baixo custo e com baixo impacto ambiental.

De acordo com a *International Energy Agency* (IEA), a produção de gás natural em 2020 atingiu 4,014 trilhões de metros cúbicos, o que corresponde a aproximadamente 6300 TWh de energia elétrica. Isso representa cerca de 24% do consumo total de energia no mundo (SHAH, 2020). O gás natural é composto, majoritariamente, por metano, que possui grande estabilidade, porém pode ser convertido em hidrogênio e gás carbônico, através de tecnologias como a reforma a vapor, a oxidação parcial, a oxidação parcial catalítica, a reforma auto-térmica e a reforma com membrana catalítica, sendo este último a tecnologia mais recente estudada (CORKE, 1998).

O uso de reator a membrana torna possível realizar as reações de reforma à vapor em temperaturas mais moderadas através da retirada contínua de hidrogênio. Esse sistema permite eliminar a planta de separação de oxigênio dos processos convencionais de geração de gás de síntese, promovendo então a redução de custos do processo (RENOVATO *et al.*, 2016). O desenvolvimento de membranas permeáveis ao oxigênio possibilitou o aprimoramento do processo de oxidação parcial do metano. Dessa forma, a estrutura e material das membranas catalíticas vêm sendo estudadas para que possibilite uma maior seletividade dos componentes. Os metais de transição do grupo VIII apresentam atividade nos processos de reforma. O Ru e Rh são sugeridos como os metais mais ativos, seguido por Ni, Ir, Pt, Pd e Co (JONES *et al.*, 2008). O Co, Cu e Ni são utilizados como alternativas devido à sua abundante disponibilidade, o que proporciona melhorias na viabilidade econômica.

Os catalisadores à base de tungstênio se destacam devido a algumas de suas características físicas e químicas inerentes, como ponto de fusão elevado, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, inércia química, resistência à oxidação e uma excelente condutividade elétrica. A reação de reforma é caracterizada por ser altamente endotérmica, necessitando de temperaturas superiores a 800°C para altas conversões (ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014). Devido a alta estabilidade térmica do tungstênio, é notável o seu uso no processo de produção de hidrogênio através da reforma do metano.

Os catalisadores mais usados em reações industriais para produção de gás de síntese são aqueles baseados em níquel. Pesquisadores têm estudado maneiras de melhorar a atividade e estabilidade de catalisadores de Ni, como: alterar a natureza do suporte, escolher o método adequado de preparo e adicionar promotores que modifiquem as propriedades dos materiais (BELLIDO e ASSAF, 2009). Dessa forma, o tungstato de níquel (NiWO₄), pertencente à família das wolframitas, possui características promissoras para o processo de produção de gás de síntese, aliando as propriedades do tungstênio e do níquel, em uma membrana sintetizada em um processo de complexação destes metais.

O método de síntese de complexação combinado EDTA-Citrato é uma rota simples e econômica de produção. Consiste na utilização de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) como agente complexante combinado com o ácido cítrico (citrato). Essa técnica é pertencente à categoria sol-gel.

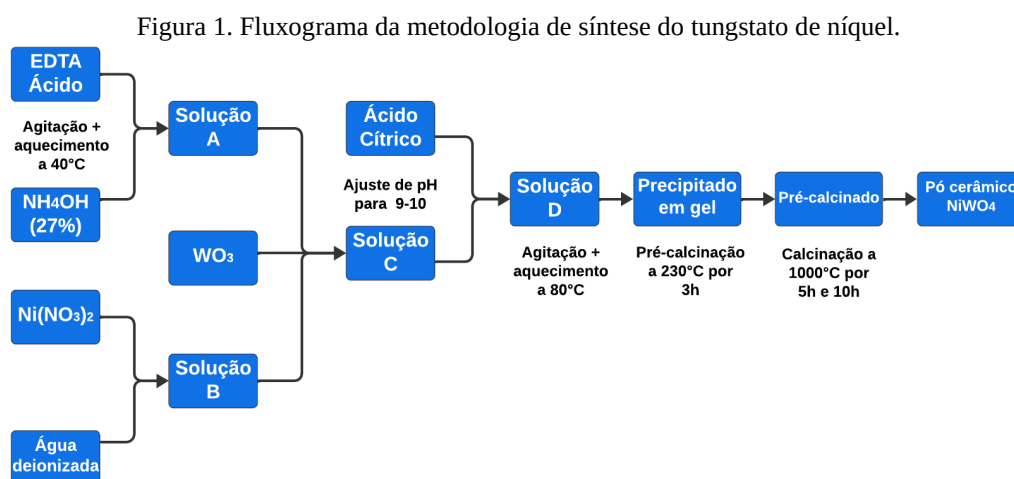
Nessa reação, o EDTA é utilizado como agente complexante, formando complexos solúveis que contêm os íons metálicos em solução aquosa. A combinação do EDTA com o ácido cítrico resulta em um complexo quelante mais estável que os obtidos em método de complexação utilizando apenas EDTA ou ácido cítrico (WANG & ZHANG, 2008).

O objetivo deste trabalho é sintetizar o tungstato de níquel (NiWO_4) através da metodologia de complexação EDTA-Citrato. E para avaliar o resultado da síntese, assim como a morfologia e composição elementar da membrana, o NiWO_4 foi também caracterizado através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS).

Metodologia

Síntese do tungstato de níquel (NiWO_4)

A metodologia de complexação combinada EDTA-Citrato de acordo com os parâmetros sugeridos por Passos (2018) e Patra et.al. (2011) foi utilizada para a síntese do tungstato de níquel. A Figura 1 apresenta o procedimento experimental realizado.



Fonte: Autor, 2024.

A preparação da membrana de tungstato de níquel seguiu o procedimento descrito no trabalho de Arab et. al. (2013), consistindo em preparar uma solução de EDTA dissolvido em hidróxido de amônio, uma solução com fonte de íons metálicos em forma de nitrato e óxido, e uma solução de ácido cítrico, com uma razão estequiométrica de 1:1:1,5, respectivamente. A membrana a base de tungstato é formada após a calcinação do gel formado resultante da síntese.

A solução A foi preparada usando uma massa definida de EDTA ácido, que foi diluída em hidróxido de amônia (teor de NH_4OH de 27%) com uma razão de 1:10 g:mL. Em seguida, para garantir a solubilização do EDTA, a mistura foi levada a aquecimento (40°C) e em agitação com barra magnética, até completa solubilização do ácido etilenodiaminotetracético.

A solução B, por sua vez, foi preparada diluindo o nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ contendo a quantidade molar desejada do íon níquel em 30 mL de água deionizada. A solução B foi, então, adicionada à solução A, juntamente com a fonte de tungstênio (óxido de tungstênio, WO_3), o qual foi adicionado na forma de pó, devido à sua insolubilidade em água. A solução formada (C), foi mantida em agitação constante por aproximadamente 20 minutos para garantir sua homogeneidade.

Após o tempo de homogeneização da solução C, inicia-se o processo de complexação com a adição do ácido cítrico. Nesse momento, o pH foi ajustado entre 9-10. Após a correção do pH da solução, formou-se então a solução D, que foi mantida sob agitação com barra magnética e em temperatura de 80°C, com o intuito de evaporar as substâncias mais voláteis. Após, a solução D reduziu bastante o volume formando uma espécie de gel, que indica a finalização da complexação.

O gel-complexado foi levado para o forno mufla para o tratamento térmico: pré-calcinação e calcinação. A pré-calcinação foi realizada em uma temperatura de 230°C durante 3h a uma taxa de aquecimento fixada em 5°C.min⁻¹ com o objetivo de eliminar os líquidos restantes e para a formação do precursor. Através da literatura foi identificado que em temperaturas a partir de 900°C é observado a estabilidade mássica nas curvas TGA/DTA sendo assim possível visualizar, em um difratograma, os picos cristalinos referentes aos tungstatos e em 1000°C, os picos secundários são eliminados (KODAIRA, 2003; LOPES-MORIYAMA, 2011; PASSOS, 2018). Dessa forma, para a membrana de tungstato de níquel, a temperatura de calcinação foi fixada em 1000°C, com taxa de aquecimento fixada em 5°C.min⁻¹, sendo avaliada em 5 e 10 horas.

Caracterização do tungstato de níquel (NiWO₄)

Após a calcinação, o material em pó foi submetido a uma análise de DRX com o objetivo de identificar a composição do material formado. Os dados da difração de raios-X para o NiWO₄ foram obtidos no Instituto de Química da UFRN, com o difratômetro Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye. A medida de 2θ foi de 10° a 80°, passo 0,02° com tempo de 0,1 s.

Para a estimativa do tamanho de cristalito, foi utilizada a equação de Scherrer (Eq.1).

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

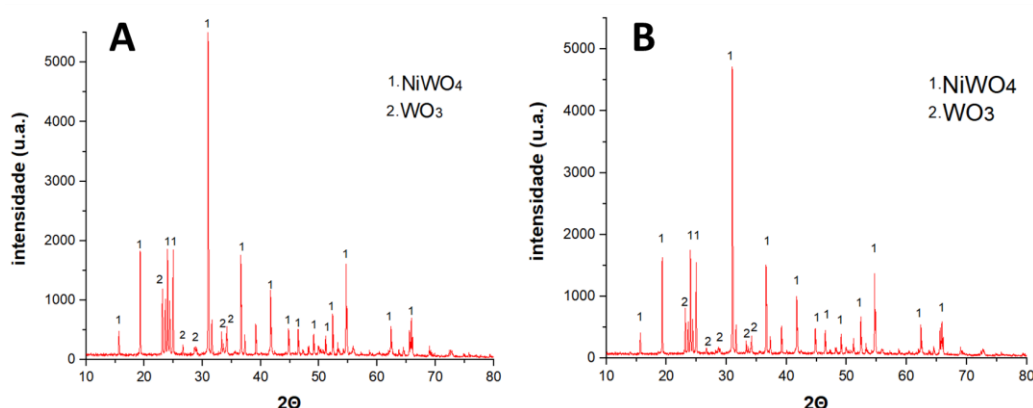
Onde θ é o ângulo de difração, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β a largura na metade da altura do pico de difração e L o tamanho do cristalito.

Uma prensa manual uniaxial da marca Parr foi utilizada para moldar pequenos discos do tungstato de níquel. Foi utilizado 2 gotas de glicerol como agente ligante, misturado aos pós para ajudar no adensamento e facilitar a retirada das pastilhas formadas. Em seguida, foi levado à mufla para a sinterização, na mesma temperatura de calcinação, porém durante 3 horas. O objetivo dessa etapa é compactar os grãos e o tratamento térmico para a retirada do material orgânico.

Com o objetivo de estudar a morfologia e a composição química da pastilha de NiWO₄, o material em pó e no formato de pastilha, foram analisados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (modelo auriga fabricante Carl Zeiss) acoplada com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (xflash detector 410-M, fabricante Bruker). Dessa forma, podemos visualizar imagens ampliadas do material sintetizado assim como a sua composição química.

Resultados e Discussão

As amostras foram calcinadas a 1000°C e avaliadas em um tempo de 5 horas e 10 horas, para determinação de sua estrutura cristalina, bem como seus parâmetros de rede. O difratograma do NiWO₄ pode ser visto na Figura 2, onde à esquerda representa a amostra submetida a um tempo de calcinação de 5 horas e à direita, a amostra submetida a um tempo de calcinação de 10 horas.

Figura 2. Difratograma do NiWO_4 calcinado a 1000°C e avaliado em 5 h (A) e 10 h (B).

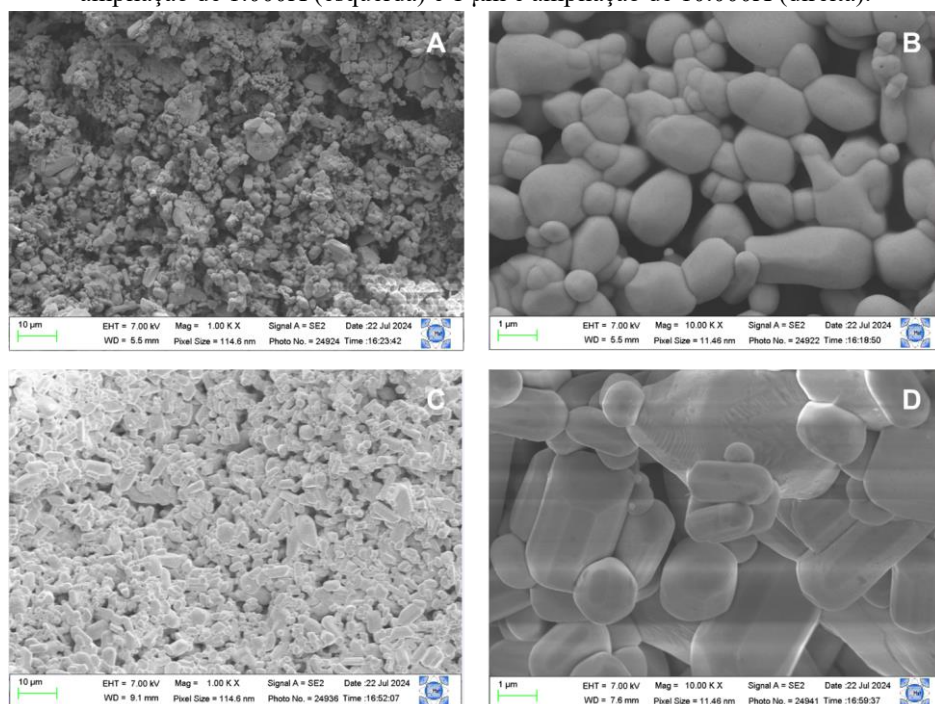
Fonte: Autor, 2024.

A análise qualitativa permitiu constatar a presença de duas fases ao longo de toda a faixa 2θ , os picos são referentes ao NiWO_4 indexados com o padrão JCPDS 72-1189, monoclinico de grupo espacial P2/c e poucos picos de óxido de tungstênio (WO_3), indexados com o padrão JCPDS 43-1035, monoclinico, com grupo espacial P21/n. O pico mais intenso do difratograma, próximo de 31° , é referente à fase NiWO_4 . Para a fase de óxido de tungstênio o pico mais intenso é próximo à 23° , que no caso das amostras é bem menos pronunciado do que os picos referentes ao tungstato de níquel. Para validar a presença maior da fase NiWO_4 um gráfico quantitativo foi gerado pelo *software* X'pert HighScore Plus, para o precursor calcinado a 5 horas, apresentando uma concordância de fase de 87% referentes ao NiWO_4 . No tempo de calcinação a 10 horas, esse percentual correspondia a 89% do tungstato de níquel.

Utilizando os dados de difração de raios-x e a equação de Scherrer foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos, sendo de 96,78 nm referente ao NiWO_4 calcinado a 5 horas e 95,14 nm para o tempo de 10 horas, mostrando que o tempo de calcinação não afetou no tamanho do cristalito. Os resultados revelam sucesso na complexação utilizando o método EDTA-Citrato, apresentando grande semelhança entre os difratogramas na formação da fase desejada. É perceptível que ao aumentar o tempo de calcinação para 10 horas, houve uma pequena redução das intensidades dos picos de WO_3 , entretanto, como o tempo era mais elevado, consumindo mais energia, foi preferido seguir os estudos apenas para as amostras calcinadas por 5 horas, que mostraram desempenho satisfatório na formação da fase almejada.

As imagens do MEV de tungstato de níquel foram realizadas para as amostras em pó e na forma de pastilha, em duas escalas, de $10\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ (Figura 3). Observou-se uma grande diferença na morfologia das partículas das amostras em pó e sinterizada na forma de pastilhas. As amostras em pó (Figura 3- A e B) apresentam partículas menores e com formas irregulares revelando uma maior heterogeneidade do tamanho da partícula. Para a morfologia observada na pastilha, as partículas apresentaram um tamanho maior com a presença de uma estrutura semelhante a bastonetes (Figura 3- C), ao aproximar a imagem, figura 3-D, é notável a presença de vértices, tornando as estruturas semelhantes a hexágonos.

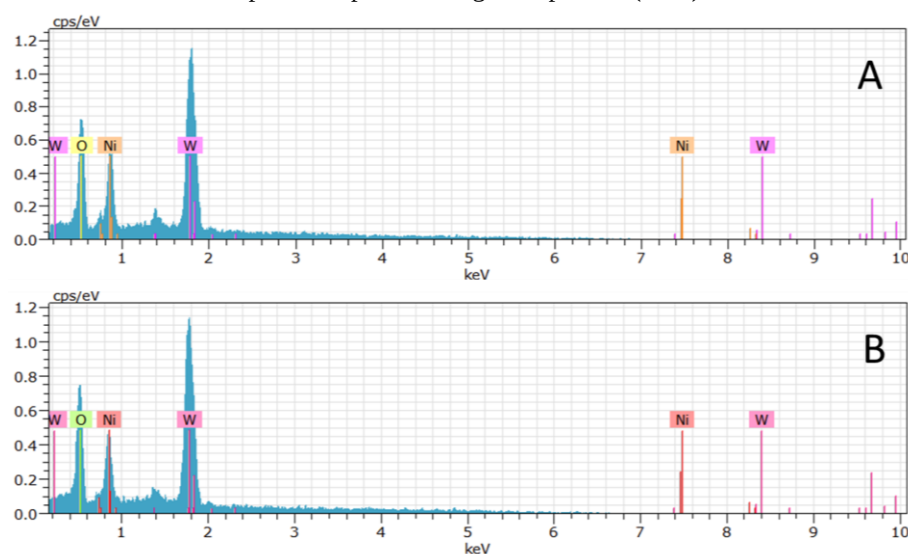
Figura 3. Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da pastilha do NiWO_4 , em escala de 10 μm e ampliação de 1.000X (esquerda) e 1 μm e ampliação de 10.000X (direita).



Fonte: Autor, 2024.

Por fim, a Figura 4 apresenta o resultado da análise EDS para a amostra de NiWO_4 , em pó (Figura 4-A) e na pastilha sinterizada (Figura 4-B). Os dados confirmam que a membrana de tungstato de níquel é composta exclusivamente por tungstênio, níquel e oxigênio, sem a presença de contaminantes. O glicerol utilizado como agente ligante na pastilha não afetou a composição, sendo totalmente eliminado após a calcinação. Assim, os resultados obtidos por MEV/EDS corroboram os dados obtidos pelos ensaios de DRX.

Figura 4. Identificação da composição química do NiWO_4 na forma de pó (A) e pastilha (B), realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).



Fonte: Autor, 2024.

Conclusões

O método de complexação combinado EDTA-Citrato se mostrou eficiente na formação do tungstato de níquel. A análise de difração de raios-x permitiu constatar a presença de duas fases, o NiWO_4 e o WO_3 , sendo o tungstato de níquel com concordância de fase superior. Apesar do aumento do tempo de calcinação reduzir um pouco a intensidade dos picos do WO_3 , o menor tempo estudado neste trabalho, 5 horas, foi suficiente para a formação da fase desejada, além disso, não interferiu no tamanho do cristalito. Entretanto, o processo sinterização, no qual a pastilha foi submetida à mesma temperatura de calcinação por mais três horas, pode afetar a forma e tamanho das partículas. Um dos obstáculos na geração de gás de síntese e hidrogênio é relativo ao catalisador, no qual deve possuir eficiência, estabilidade térmica e viabilidade econômica. O tungstato de níquel se mostrou como um ótimo candidato à fabricação de catalisadores para esse processo, principalmente devido às suas propriedades, a acessibilidade do material e rota de síntese simples e econômica. Para investigações futuras, novas temperaturas de calcinação devem ser analisadas a fim de retirar completamente a fase de óxido de tungstênio e a utilização no processo de oxidação parcial do metano.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi apoiada financeiramente pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Agradecemos a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPgEQ/UFRN) e Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC), ao Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais (LIME/UFRN) e ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL/UFRN).

Referências Bibliográficas

- ARAB, M.; LOPES-MORIYAMA, A. L.; SANTOS, T. R. DOS; SOUZA, C. P. DE; GAVARRI, J. R.; LEROUX, C. Strontium and cerium tungstate materials SrWO_4 and $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$: Methane oxidation and mixed conduction. *Catalysis Today*, v. 208, n. 0, p. 35– 41, 2013.
- BELLIDO JDA. ASSAF EM. Effect of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. *Appl. Catal. A*, v. 352, p. 179-187, 2009.
- CORKE, M. J. GTL “Technologies Focus On Lowering Costs”. *Oil & Gas Journal*, Sept. 21, 1998.
- JONES, G., et al. "First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts." *Journal of Catalysis* 259.1 (2008): 147-160.
- KODAIRA, C. A.. Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstatos e íons Terras Raras. Tese de doutorado, USP, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil. 2003.
- LOPES-MORIYAMA, A. L. - Síntese e caracterização de tungstatos de cério e estrôncio para fins catalíticos. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de PósGraduação em Engenharia Química, Natal, RN, Brasil. 2011.

PASSOS, R. H.; Elaboração e estudo das propriedades elétricas e catalíticas dos tungstatos (Sr, Ce)WO₄: Aplicação para a conversão de metano; Tese de doutorado; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2018;

PATRA, H., ROUT, S. K., PRATIHAR, S. K., BHATTACHARYA, S.; Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite, Powder Technology 209 (2011), 98–104;

RENOVATO, T. et al. Produção de membrana cerâmica a base de tungstatos pelo método de combinação complexa edta ácido/citrato aplicada na reforma catalítica do metano. Unpublished, , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.1509.1605>>

SHAH, S. A. S.; OH, C.; PARK, H.; HWANG, Y. J.; MA, M.; PARK, J. H. Catalytic oxidation of methane to oxygenated products: recent advancements and prospects for electrocatalytic and photocatalytic conversion at low temperatures. Advanced Science, v. 7, p. 1–24, 2020.

WANG L., & ZHANG, Q. The effect of pH values on the phase formation and properties of BaFe₁₂O₁₉ prepared by citrate–EDTA complexing method. Journal of Alloys and Compounds, 454(1-2), 410–414. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.118, 2008.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C. C.; SILVA, P. R. N. DA. Study Of Nickel Catalysts Prepared From Rice Husk Ash For The Reaction Of Methane Reforming With Carbon Dioxide. Química Nova, 2014.