

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS PARA A PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Pedro Lucas Saraiva Freitas<sup>1</sup>, Rita Karolinny Chaves de Lima<sup>2</sup>, Mona Lisa Moura de Oliveira<sup>3</sup>

**Resumo:** Diante da constante busca por novas tecnologias que permitam aumentar a participação da biomassa residual como matéria-prima para obtenção de energia e produtos sustentáveis, tais como os biocombustíveis, neste trabalho foram preparados, conforme o método convencional do citrato, materiais adsorventes com aplicação na purificação de biogás, constituídos à base de óxidos mistos com estrutura perovskita, contendo lantânio e ferro, substituído parcialmente por átomos de cobre, cobalto ou níquel. Amostras com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$  ( $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$  e  $x = 0; 0,3$  e/ou  $0,4$ ) foram preparadas partindo-se de soluções aquosas precursoras metálicas, contendo sais de nitrato de lantânio hex hidratado, nitrato de ferro II nona hidratado, nitrato de cobre II tri hidratado, nitrato de cobalto II hexa hidratado e nitrato de níquel II hexa hidratado. A caracterização dos sólidos obtidos foi realizada através de análises de difração de raios X, pelo método do pó, e medidas de adsorção/desorção de  $\text{N}_2$ , usando os métodos BET e BJH para determinação da área superficial específica e da distribuição de tamanho de poros, respectivamente. Os resultados mostraram que o método de síntese utilizado foi eficiente na produção de amostras com estrutura perovskita bem definida, de alta cristalinidade e pureza, que apresentaram áreas superficiais específicas condizentes com os valores reportados na literatura. Os materiais sintetizados têm aplicação promissora como adsorventes na purificação de biogás e deverão ser testados em etapas futuras que darão continuidade ao presente trabalho.

**Palavras-chave:** Energia. Biogás. Purificação. Adsorventes. Perovskitas.

### INTRODUÇÃO

O biogás é um biocombustível composto basicamente por uma mistura  $\text{CH}_4/\text{CO}$  produzido mediante digestão anaeróbica de biomassa residual (COELHO et al., 2016). No entanto, durante a produção do biogás algumas substâncias indesejadas (sobretudo  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ ), que devem ser posteriormente removidas para garantir um uso eficiente e reduzir a emissão de poluentes, são também formadas na corrente gasosa. Uma solução viável é a purificação do biogás por adsorção utilizando-se óxidos mistos de estrutura perovskita. Sólidos com tais características são materiais minerais cristalinos, facilmente

<sup>1</sup>Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, e-mail: luks.pedro@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, e-mail: karolinny@unilab.edu.br

<sup>3</sup>Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologias, e-mail: mona.lisa@uece.br

obtidos em laboratório, que apresentam fórmula geral do tipo  $ABO_3$ . Neste caso, A é um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara; B é um metal de transição e O representa o átomo de oxigênio. Uma das grandes vantagens das perovskitas é a possibilidade de se produzir uma grande variedade de composições, uma vez que substituições parciais dos sítios A e B, gerando óxidos complexos, são permitidas preservando a estrutura. Além disso, estes materiais apresentam baixo custo e elevada estabilidade térmica.

Na estrutura perovskita o cátion maior A está dodecacoordenado. Já o cátion menor B encontra-se hexacoordenado (SOARES, 2007). Geometricamente, a perovskita é formada quando se obedece a uma faixa do limite de tolerância ente o cálculo da razão dos raios dos átomos de A, B e O. Portanto, a estrutura física da perovskita torna-a capaz de se adaptar aos mais diversos fins, vislumbrando aplicações como materiais catalíticos, adsorventes, ferroelétricos, supercondutores e sensores. (SOARES, 2007). No caso da purificação do biogás, a perovskita assumirá papel adsorvente, reduzindo as impurezas desse biocombustível, de modo a torná-lo menos corrosivo para sua utilização e armazenamento, bem como, diminuindo as emissões atmosféricas de poluentes geradas durante a queima e aumentando sua eficiência energética, em termos da quantidade de energia gerada por volume de gás utilizado.

## **METODOLOGIA**

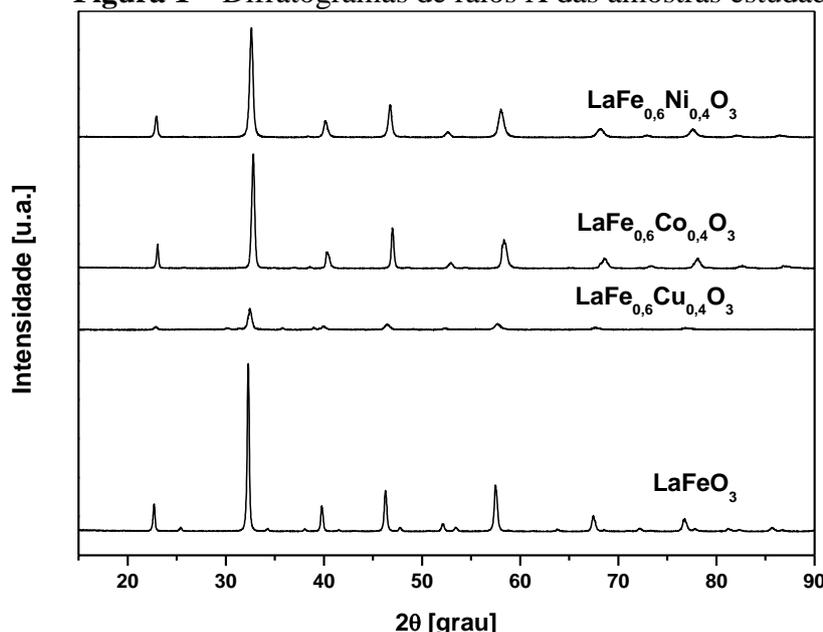
Óxidos mistos com estrutura perovskita, de composição nominal  $LaFe_{1-x}B_xO_3$  (B = Cu, Co ou Ni e  $x = 0; 0,3$  e/ou  $0,4$ ), foram preparados, convencionalmente, de acordo com a metodologia estabelecida no consolidado método citrato (TAKEHIRA et al., 1995). Inicialmente, soluções aquosas contendo sais de nitrato dos respectivos metais foram preparadas. Sais de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foram utilizados como precursores metálicos. Ácido cítrico e etilenoglicol foram, então, acrescentados em quantidades equimolares. Em seguida, a solução final foi agitada em temperatura ambiente por alguns minutos e o excesso de água foi evaporado em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , por aproximadamente 24 h. Ao final do processo obteve-se um material com aspecto esponjoso, que depois de desaglomerado foi submetido a tratamento térmico sob fluxo de ar em duas etapas:  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h e  $800\text{ }^\circ\text{C}$

por 5 h (taxa de aquecimento de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). A caracterização dos sólidos obtidos, para identificação de fases, verificação da cristalinidade e determinação de propriedades texturais, foi realizada através de análises de difração de raios X pelo método do pó e medidas de adsorção/desorção de  $\text{N}_2$ , obtidas a 77 K, usando os métodos BET e BJH para determinação da área superficial específica e da distribuição de tamanho de poros, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras com composição nominal  $\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$  ( $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$  e  $x = 0$  ou  $0,4$ ) preparadas de modo convencional pelo método citrato. Como se pode observar, todos os sólidos apresentaram a estrutura típica de perovskitas (JCPDS, 1994), com alta cristalinidade e simetria bem definida. É possível constatar também que em todas as amostras a estrutura perovskita foi identificada como fase cristalina única, sem a presença de óxidos segregados. No entanto, devido aos limites de detecção da técnica de raios X, a existência de quantidades muito pequenas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e/ou  $\text{NiO}$  não pode ser completamente descartadas.

Figura 1 – Difratogramas de raios X das amostras estudadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### Medidas de Adsorção/Desorção de N<sub>2</sub>

A área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e o volume de poros ( $V_p$ ) obtidos para os óxidos mistos com composição nominal  $LaFe_{1-x}B_xO_3$  ( $B = Cu, Co$  ou  $Ni$  e  $x = 0$  ou  $0,4$ ), sintetizados convencionalmente pelo método citrato, são listados na Tabela 1. Como se pode observar os sólidos apresentaram áreas  $S_{BET}$  variando entre 2,5 e 5,8  $m^2/g$ . Os baixos valores verificados são típicos de óxidos mistos com estrutura perovskita e são condizentes com os encontrados na literatura para amostras com composição similares obtidas pelo método citrato (CARONNA et al., 2009; PECCHI et al., 2008).

**Tabela 1** – Propriedades texturais das amostras estudadas.

Amostra	Método de Preparação	$^1S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$^2V_p$ ( $cm^3/g$ )
$LaFeO_3$	Citrato	5,8	0,022
$LaFe_{0,6}Cu_{0,4}O_3$	Convencional	3,1	0,017
$LaFe_{0,6}Co_{0,4}O_3$	Convencional	3,7	0,019
$LaFe_{0,6}Ni_{0,4}O_3$	Convencional	2,5	0,012

$^1S_{BET}$  = Área superficial específica calculada pelo método BET;

$^2V_p$  = Volume de poros.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas de adsorção/desorção de N<sub>2</sub> resultaram em dados que levaram a obtenção de isotermas classificadas entre os tipos I e III, corroborando com o fato de que óxidos mistos com estrutura perovskita são sólidos tipicamente não porosos. Os baixos volumes de poros apresentados na Tabela 1 confirmam também esta realidade.

### CONCLUSÕES

O método convencional citrato foi altamente eficiente na obtenção de óxidos mistos com estrutura perovskita, à base de La, Fe, Cu, Co e/ou Ni, de alta cristalinidade, simetria bem definida, considerável pureza e excelente potencial para aplicação na adsorção de impurezas comumente presentes no biogás produzido a partir de biomassas residuais.

## AGRADECIMENTOS

À UNILAB, UECE e UFES por disponibilizarem a infraestrutura que permitiu a realização dos experimentos e à FUNCAP pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

CARONNA, T.; FONTANA, F.; SORA, I. N.; PELOSATO, R. **Chemical synthesis and structural characterization of the substitution compound  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.4$ ).** Mater. Chem. Phys., v. 116, p. 645-648, 2009.

COELHO, S. T.; VELAZQUEZ, S. M. S. G.; PECORA, V.; ABREU, F. C. **Energy generation with landfill biogas.** Proceedings of RIO6, World Climate & Energy Event. November, p. 17-18, 2006.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS, International Center of Diffraction Data, Pensilvania, USA, 1994.

LIMA, R. K. C. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalizadores na redução de NO com CO,** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

PECCHI, G.; REYESA, P.; ZAMORA, R.; CADÚS, L. E.; FIERRO, J. L. G. **Surface properties and performance for VOCs combustion of  $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$  perovskite oxides.** J. Solid State Chem., v. 181, p. 905-912, 2008.

SOARES, A. B; SILVA, R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. **Estudos da Oxidação Total do Etanol Usando Óxidos Tipo Perovskita  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Ni, Fe}$ ).** Quím. Nova, n. 5, v. 30, p. 1061-1066, 2007.

TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A. G.; SUZUKI, K.; SHIMIZU, M. **Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca,Sr) (Ti,Ni) oxides.** Catal. Today, v. 24, p. 237-242, 1995.