

DEPOSIÇÃO DE Cu SUPORTADO NA CORDIERITA POR ELECTROLESS PLATING PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR DE REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA.

Hideji Carvalho Ohira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Aline Domingues Gomes, Camila Pereira Giroto, Marcos de Souza (Orientador). E-mail: msouza2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Maringá, PR.

Engenharia Química/Processos Industriais de Engenharia Química.

Palavras-chave: electroless plating; bioetanol; catalisador estruturado.

RESUMO

As crescentes emissões de gases de efeito estufa e o aquecimento global estão diretamente relacionados ao consumo de combustíveis fósseis. Para neutralizar essas questões ambientais, esforços globais estão sendo feitos para a obtenção e utilização de combustíveis mais limpos. O hidrogênio supera diversos biocombustíveis devido ao seu alto conteúdo de energia e não emissão de gases de efeito estufa. Visando auxiliar no desenvolvimento de processos para produção de H₂ via reação de reforma do etanol com vapor d'água, a qual se destaca como uma rota limpa e renovável, este trabalho teve por objetivo avaliar a metodologia de *Electroless Plating* para a deposição da fase ativa em estrutura monolítica cerâmica. A partir de relatos da literatura, o cobre metálico foi selecionado como a fase ativa. A técnica *Electroless Plating* promove a redução do metal no suporte sem a necessidade de eletrodos. Para avaliar a utilização do método *Electroless Plating* foram realizados dois processos de deposição de cobre; o primeiro com porcentagem de 1% e a segundo de 5%. Os resultados mostraram que a deposição de cobre pela técnica utilizada não foi efetiva, pois, o mesmo apresentou sinais de oxidação e, no quesito visual, não se mostrou fiel à literatura. Além disso, a conversão do etanol ficou bem abaixo do esperado.

INTRODUÇÃO

A crescente procura de hidrogênio como vetor energético levou os pesquisadores nas últimas duas décadas a buscar formas eficientes de produzir hidrogênio a partir de diferentes matérias-primas. No que diz respeito aos métodos de produção do H₂, as preocupações crescentes relacionadas à utilização de tecnologias ambientalmente amigáveis, apontaram a utilização do etanol como matéria-prima, uma vez que pode ser facilmente obtido a partir de fontes renováveis. Além disso, a sua utilização conduz a um ciclo quase fechado de dióxido de carbono, diminuindo fortemente as emissões líquidas para a atmosfera. O etanol também é de fácil manuseio e armazenamento e apresenta baixa toxicidade. A reforma do etanol com

vapor d'água (ESR – *Ethanol Steam Reforming*) surge como uma solução muito atrativa para o fornecimento de hidrogênio quando se pretende utilizá-lo na alimentação de células de combustível, evitando problemas de segurança, de transporte e de armazenamento, quando comparado com outros combustíveis gasosos ou líquidos. A alimentação direta do etanol diluído em água ao reformador evita os custos associados à extensa concentração de etanol. Além disso, a ESR pressupõe a maximização do rendimento de hidrogênio, uma vez que o hidrogênio não é apenas obtido a partir do etanol, mas também o hidrogênio da água é capturado. Numerosos catalisadores foram relatados para ESR, a maioria deles baseados em níquel, cobre e metais nobres. Sendo assim, este artigo faz uso da reforma do etanol com os catalisadores de Cu/cordierita e, tem como objetivo sintetizar os monólitos de cordierita revestidos com cobre pela técnica de *Electroless Plating*, o qual consiste em um processo não galvânico que envolve inúmeras reações em soluções aquosas que ocorrem sem o uso de corrente elétrica e realizar testes catalíticos para a avaliação dos catalisadores produzidos (LÓPEZ, E. *et al.*, 2013).

MATERIAIS E MÉTODOS

O monólito de cordierita foi pesado e armazenado num recipiente de plástico limpo para evitar impurezas. Posteriormente, deu-se sequência à preparação de sensibilização e ativação. Estas, eram compostas de cloreto de estanho (SnCl_2) e nitrato de prata (AgNO_3), respectivamente. O catalisador foi imerso cinco vezes, por 10 minutos, em cada uma dessas soluções para prepará-lo. A solução de deposição de cobre foi preparada pesando-se 0,3 g de CuSO_4 em um recipiente de plástico, 1,25 g de tartarato de sódio e potássio em um béquer e 0,25 g de NaOH em outro béquer. Foi adicionado um pouco de água deionizada em cada um dos recipientes para dissolvê-los. O volume total de água acrescentado era de 25 mL. Colocou-se a solução de cobre em agitação magnética e foi adicionado, vagarosamente, a solução de tartarato de sódio, com auxílio de um conta-gotas. Finalmente, foi introduzida a solução de NaOH, também com um auxílio de um conta-gotas. Com a solução de cobre pronta, o monólito foi imerso na mesma, dando-se então início a deposição em temperatura ambiente. Foi cronometrado 1 h de reação de deposição. Passado-se este tempo, o monólito com o cobre incorporado foi limpo com água deionizada, guardado em um recipiente de teflon e armazenado no dessecador. No dia seguinte, o catalisador monolítico já seco foi pesado e definiu-se a quantidade de cobre incorporado. O produto gasoso foi analisado em cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan conectado ao condensador e equipado com um detector de condutividade térmica e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira molecular 13X e PORAPAK N. Os produtos líquidos foram analisados por cromatógrafo a gás Agilent 7890A, equipado com detector de condutividade térmica, com as colunas HP-PLOT/U e HP-Molesieve (Gomes, A.D., 2019). O teste reacional foi conduzido em temperatura de 450°C, a velocidade espacial horária mássica é de 40 L/(h.g_{cat}) e a razão molar água-etanol de 10:1. A avaliação dos catalisadores quanto ao seu desempenho na produção de hidrogênio e conversão de etanol, foi

considerada a conversão do etanol (Equação 1) e a seletividades dos produtos em base seca (excluindo a água) (Equação 2).

$$\text{Conversão}_{\text{etanol}} = \left(\frac{F_{\text{entra etanol}} - F_{\text{sai etanol}}}{F_{\text{entra etanol}}} \right) 100\% \quad (1)$$

$$\text{Seletividade}_{\text{produto}} = \left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{\text{total}}} \right) 100\% \quad (2)$$

nas quais:

F : Vazão molar;

\dot{n}_i : Vazão molar média do produto;

i : Componente da mistura;

\dot{n}_{total} : Vazão molar média dos produtos sem a água.

O módulo reacional encontra-se esquematizado na Figura 1.

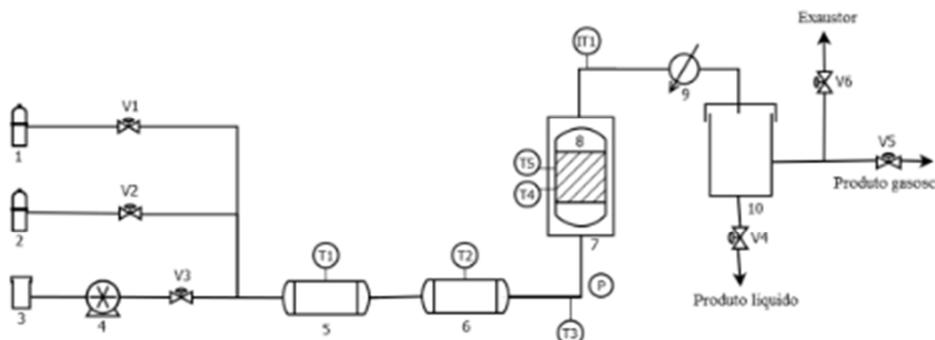


Figura 1 - Módulo reacional (Gomes, A.D., 2019).

em que :

- 1 - Cilindro de Nitrogênio;
- 2 - Cilindro de Hidrogênio;
- 3 - Mistura do reagente;
- 4 - Bomba Peristáltica;
- 5 - Pré-Aquecedor;
- 6 - Evaporador

- 7 - Forno;
- 8 - Reator Leito Empacotado;
- 9 - Condesador;
- 10 - Coletor/Separador de Fase;
- 11 - T_i Indicador de Temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A conversão do etanol à Hidrogênio obtida no teste reacional foi relativamente baixa quando comparada com os resultados de experimentos que utilizam outras técnicas de síntese para o sistema catalítico. Durante o desenvolvimento do procedimento reacional, na saída do reator, a vazão da corrente gasosa foi muito baixa, indicando que houve a formação de poucos produtos gasosos. Da mesma forma, na corrente dos líquidos, na saída do reator, foram encontradas quantidades ínfimas de produtos intermediários da reação de reforma, como o acetaldeído. A conversão de etanol e a seletividade de cada um dos produtos obtidos foram calculadas a partir das

Equações 1 e 2, e os resultados obtidos estão apresentados nos gráficos das Figuras 1 e 2.

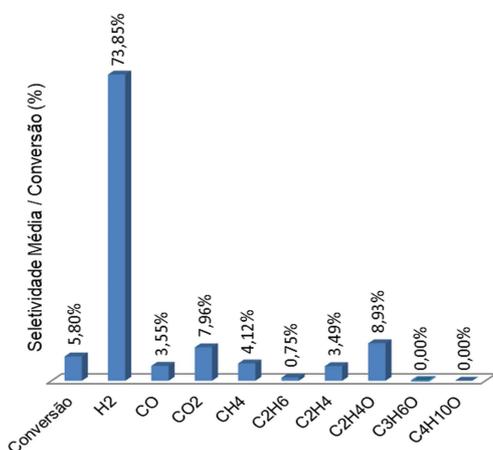


Figura 1 – Conversão e seletividades médias.

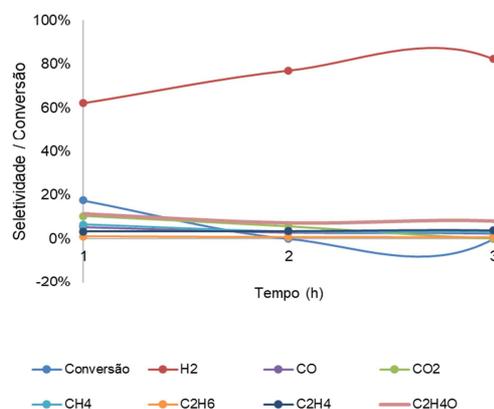


Figura 2 – Conversão e seletividade em função do tempo reacional

CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos, observou-se que o catalisador preparado por *electroless plating* não apresentou resultados satisfatórios, pois, apesar de fornecer uma boa seletividade aos produtos desejados, a conversão do etanol à hidrogênio foi muito baixa, quando comparada com os trabalhos do grupo de pesquisa que utilizaram outras técnicas de incorporação do metal no monólito de cordierita. Isso pode ter sido causado devido à uma oxidação do cobre depositado na estrutura monolítica ou ao pouco cobre depositado na mesma, indicando que a metodologia utilizada para a incorporação do cobre no monólito cerâmico não é apropriada para a obtenção um sistema catalítico estruturado para a reação de reforma do etanol com vapor d'água, ou que a técnica precisa ser aprimorada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, à Fundação Araucária e à CAPES por proporcionar os recursos financeiros para a viabilização da pesquisa; e aos meus orientadores, em especial à Doutoranda Aline Domingues Gomes, pela paciência, instrução e direcionamento para o projeto.

REFERÊNCIAS

Gomes, A.D. **Reforma do etanol com vapor d'água em monólito cerâmico revestido com catalisador de CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

32º Encontro Anual de Iniciação Científica
12º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



23 e 24 de Novembro de 2023

LÓPEZ, E. *et al.* **Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts.** *International Journal Of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 38, p. 4418-28, 2013.