

## CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES QUE FAVOREÇAM ROTA SELETIVA A H<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub> DE REFORMA DE ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA

Tiago Ryan Barguena Quinalia (PIC/UEM), Julia Giacomelli (PIC/UEM), Pedro Henrique Viana Pichitelli (PIBIC/CNPq/UEM), Fernanda Ukuma (PIC/UEM), Matheus Henrique Bornia (PIC/UEM), Isabela Dancini Pontes (Orientadora), Marcos de Souza (Coorientador).

E-mail: idpontes@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

**Palavras-chave:** Catalisadores; Combustível; Sustentabilidade.

### RESUMO

O estudo das fontes de energia sustentáveis é crucial para reduzir o impacto ambiental. O hidrogênio é um combustível renovável promissor devido à sua leveza e capacidade de armazenar muita energia. A produção de hidrogênio pode ser feita por reforma do etanol com vapor d'água, utilizando catalisadores. Essa reação pode seguir diferentes caminhos, dependendo do catalisador, e geralmente passa pela formação de acetaldeído, que depois se decompõe em CO, CH<sub>4</sub> e por reação de água-gás podem chegar a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar catalisadores que são seletivos para a produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, entendendo suas propriedades que influenciam essa seletividade.

### INTRODUÇÃO

A reforma do etanol com vapor d'água é um método amplamente estudado para a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que são essenciais em diversas aplicações energéticas e industriais. Este processo envolve uma complexa série de reações químicas que ocorrem simultaneamente e em diferentes velocidades, levando à formação de intermediários e produtos finais. A eficiência e a seletividade do processo dependem significativamente do tipo de catalisador utilizado, já que diferentes catalisadores podem direcionar as reações para caminhos distintos, influenciando a quantidade e a qualidade dos produtos obtidos.

O estudo busca caracterizar catalisadores que sejam seletivos na produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, minimizando a formação de subprodutos indesejados, como eteno, etano e acetona (OGO; SEKINE, 2020). Entender os mecanismos de reação e os fatores que afetam a seletividade dos catalisadores é crucial para otimizar o processo e melhorar a eficiência da produção de hidrogênio a partir do etanol.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidos quatro catalisadores com as composições 5%Cu/95%SnO<sub>2</sub>; 1%Cu/5%Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,1%Na<sub>2</sub>O; 13%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10%Ni/CeO<sub>2</sub>, chamados de catalisadores 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os reagentes utilizados foram nitrato de níquel, nitrato de cobre, cloreto de alumínio, ácido nióbbico, óxido de cério e cloreto de estanho.

Para o catalisador 1, calcinou-se o Cloreto de Estanho para se obter Óxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>), a 500 °C por 4h, seguido da adição de água deionizada com Nitrato de Cobre e SnO<sub>2</sub>, que foram ao rotaevaporador para secagem. Depois foi colocado na estufa e seco a 100°C por 24h, e calcinado a 500°C. Para o catalisador 2, o ácido nióbbico foi calcinado a 500°C por 5h. O nitrato de níquel, nitrato de sódio e nitrato de cobre foram dissolvidos em água deionizada e acrescentados ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e foram ao rotaevaporador, secos em estufa a 100°C por 24h e calcinados a 500 °C.

O catalisador 3 foi preparado de modo que o cloreto de alumínio suspenso em água deionizada fosse neutralizado com solução de NH<sub>4</sub>OH até atingir pH 7. Após intervalo de 24h, foi lavado com água deionizada, e filtrado a vácuo. Após um intervalo de 24h em estufa, foi calcinado por 4h a 400°C. Desta forma, o suporte gama alumina foi sintetizado. Por fim, foi realizada a impregnação úmida com nitrato de Ni sobre gama alumina, como nos outros catalisadores.

Para o catalisador 4, o nitrato de níquel foi impregnado em CeO<sub>2</sub> e calcinado a 500°C. Assim, obteve-se o catalisador 4 (10%Ni/CeO<sub>2</sub>).

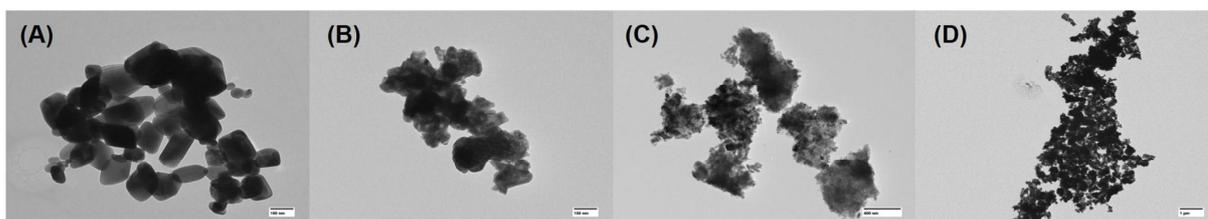
A caracterização foi realizada por Difração de Raios X, da COMCAP. Com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, 30 mA de corrente e varredura de 10° a 80° (2 $\theta$ ). Para analisar o DRX, foi utilizado os ângulos (2 $\theta$ ) principais, pois estão relacionados com a fase e composição de cada componente dentro dos catalisadores. Os picos foram identificados e comparados com os padrões existentes na literatura.

Para a análise de Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEOL - JEM 1400, os catalisadores foram dispersos em etanol e agitados lentamente para homogeneizar, garantindo uma dispersão homogênea das partículas. Em seguida, 5  $\mu$ L da suspensão foi depositada sobre a grade e deixada secar, tampados, em temperatura ambiente por 1h antes da análise. A análise das imagens foi feita de forma subjetiva.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as imagens de MET. A Figura 1 (A) mostra que as partículas apresentam morfologia bem definida, com bordas delineadas. Elas parecem ser cristais com formas prismáticas. Em relação ao tamanho, elas são relativamente grandes, considerando a escala fornecida de 100 nm. No parâmetro

de agregação, pode-se analisar a existência de uma leve agregação, mas as partículas ainda são claramente distinguíveis umas das outras. Na Figura 1(B) verifica-se que as partículas apresentam morfologia mais irregular e menos definida em comparação com (A). Elas apresentam características amorfas ou semi-cristalinas. Sendo menores do que as observadas na Figura 1(A), apresentando agregação considerável, com as partículas formando conglomerados mais densos.



**Figura 1** – Imagens de MET dos 4 catalisadores. (A) 5%Cu/SnO<sub>2</sub>. (B) 1%Cu/5%Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,1%Na<sub>2</sub>O. (C) 13%Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (D) 10%Ni/CeO<sub>2</sub>.

Na Figura 1(C), as partículas são ainda menores e mais irregulares. Elas parecem ser nanopartículas com morfologia indefinida, o que sugere uma natureza altamente fragmentada. Elas possuem um tamanho menor, com uma escala de 1 μm, indicando que são nanopartículas dispersas. Há uma alta tendência à agregação, formando uma estrutura semi contínua, sugerindo uma forte interação entre as partículas. Por último, a Figura 1(D) apresenta partículas com uma morfologia irregular, mas com uma forma menos definida, sugerindo que têm uma superfície rugosa e complexa. Considerando a escala fornecida de 400 nm, elas parecem ser maiores do que em (C), mas menores do que (B). É possível analisar que existe uma agregação significativa das partículas, formando aglomerados densos. As partículas estão fortemente conectadas, criando uma estrutura compacta e menos dispersa.

Na análise de DRX, observou-se que o composto CuO tem picos próximos de 36°, 39° e 49°. SnO<sub>2</sub> em 26,6°; 36,6°; 37,4°; 51,7°; 54,7°; 57,9°; 64,7°; 65,8° e 71,5°. Para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 22,6°, 28,6°, 37°, 43°, 46°, 51°, 55°, 56°, 59°, 64° e 71°. O NiO apresenta picos principais em 2θ próximos de 37°, 43° e 63°. A γ-alumina encontra-se em 2θ, 37,68°, 45,84° e 66,84°. Para Na<sub>2</sub>O: 25,4°, 42,03° e 54,3°. CeO<sub>2</sub> nos ângulos de 28,5°, 33°, 47°, 56°, 59° e 69°. (GONÇALVES, 2018; LD, 2018; LIMA, 2021; DANCINI PONTES 2017). Em todas as amostras de catalisadores os picos foram semelhantes com os encontrados na literatura.

Nos Catalisadores 1, 2 e 3 pode-se observar que alguns picos coincidem, fazendo com que a intensidade do maior prevaleça, escondendo o com menor intensidade. Entretanto, ambos compostos estão presentes na amostra devido aos demais picos que evidenciam a caracterização de seus cristalinos nos catalisadores.

## CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos, foi possível concluir que a caracterização dos quatro catalisadores é semelhante ao previsto na literatura quanto aos dados de DRX, comprovando a formação dos cristalinos. Quanto ao MET, foi possível analisar então as características morfológicas dos catalisadores e assim analisar a formação dos cristalitos.

## AGRADECIMENTOS

Ao COMCAP, DEQ-UEM e ao LSPQ-UEM.

## REFERÊNCIAS

DANCINI-PONTES, Isabela. Influência de parâmetros no mecanismo das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol. 2017. 178 f. **Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá**, 2017, Maringá, PR.

GONÇALVES, C. L. et al. **Síntese e caracterização de catalisadores SnO<sub>2</sub>.Nb suportado em argila maranhense**. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.

LD, SILVA et al. **Preparação e caracterização de catalisadores suportados em alumina para síntese da acrilonitrila**.

LIMA, Ramoni Renan Silva de. **Produção do biodiesel de óleo de soja utilizando catalisador heterogêneo da cinza da casca da tangerina 'Ponkan'(Citrus reticulata Blanco)**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. November 2019, p. 106238, 2020.