

ESTUDO DA SELETIVIDADE DE UM CATALISADOR PARA A QUEBRA DE LIGAÇÃO C-C DA MOLÉCULA DE ACETALDEÍDO

Gustavo Cesar Xavier Santana (PIBIC/FA/UEM), Marcos de Souza, Jhuan Carlos De Livio De Almeida, Claudinei Thomaz Junior, Isabela Dancini-Pontes, Júlia Giacomelli, Lúcio Cardozo Filho (Orientador). E-mail: lcfilho@uem.br

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

Engenharia Química e Processos Industriais de Engenharia Química

Palavras-chave: Reforma do etanol; Seletividade catalítica; Ruptura de ligação química; Mecanismo catalítico

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas a síntese, caracterização e seletividade de catalisadores à base de níquel e cobre, suportado em Nb_2O_5 , com foco na quebra da ligação C–C da molécula de acetaldeído, intermediário fundamental no processo de reforma a vapor do etanol. A análise buscou compreender como a natureza do suporte influencia na atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores, favorecendo a formação de hidrogênio e reduzindo reações paralelas indesejadas, como a deposição de coque ou a geração de subprodutos. O teste catalítico foi realizado a 550 °C em corrente contendo acetaldeído, H_2O e N_2 . Os resultados obtidos demonstram que, o catalisador favorece alta conversão e atende à sua finalidade da quebra de ligação C - C.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes energéticas limpas e sustentáveis tem impulsionado o interesse na produção de hidrogênio a partir de matérias-primas renováveis. A reforma a vapor do etanol surge como uma alternativa promissora, especialmente em países produtores de etanol, pois combina viabilidade econômica com menor impacto ambiental (NI *et al.*, 2007).

Durante a reação, o etanol é inicialmente convertido em acetaldeído, intermediário cuja subsequente quebra da ligação C–C é determinante para a formação de hidrogênio. No entanto, esse processo compete com reações paralelas que geram subprodutos indesejados comprometendo a seletividade e a estabilidade catalítica.

Os estudos de Gomes *et al.*, (2023), se mostraram compatíveis para a quebra da ligação C-C da molécula de acetaldeído, favorecendo o caminho reacional que leva à formação de gás hidrogênio (H_2). Catalisadores à base de níquel se destacam por sua elevada atividade na quebra da ligação C–C, embora apresentem limitações quanto à sinterização e à deposição de carbono. Nesse cenário, o suporte exerce papel crucial, uma vez que suas propriedades estruturais e ácido-básicas

influenciam diretamente a atividade e a resistência do catalisador (FRUSTERI *et al.*, 2004).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

O ácido nióbico foi inicialmente submetido a tratamento térmico, resultando na formação de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), empregado como suporte catalítico. Posteriormente, soluções aquosas dos precursores de níquel, cobre e sódio, devidamente desumidificadas em vácuo, foram adicionadas ao suporte. A mistura resultante foi concentrada em evaporador rotativo, originando um sólido de coloração esverdeada. Esse material foi submetido à secagem em estufa a 100 °C por 24h e, na sequência, calcinado a 500°C por 5h, obtendo-se o catalisador final com composição nominal de 5% Ni / 1% Cu / 0,1% Na_2O / 93,9% Nb_2O_5 .

Caracterização

As caracterizações realizadas foram de Difração de Raios -X, Dessorção a Temperatura Programada de NH_3 e Redução a Temperatura Programada.

Ativação in situ e reação

Previamente aos testes catalíticos, o catalisador é ativado in situ sob fluxo de mistura redutora $\text{N}_2\text{-H}_2$ (40% vol. H_2) até 500°C. As reações foram conduzidas durante 4 horas, com coleta de amostras a cada intervalo de 1 hora, possibilitando a determinação da vazão dos produtos líquidos e gasosos a análise da composição das fases líquida e gasosa por meio de cromatografia gasosa. A reação foi realizada a 550°C, empregando uma razão molar acetaldeído/água (1/10), a pressão ambiente, vazão espacial de 40 $\text{dm}^3/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ e 5g de catalisador (5% Ni / 1% Cu / 0,1% Na_2O / 93,9% Nb_2O_5).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações revelaram linhas difratográficas de Nb_2O_5 e NiO , baixa acidez e picos de redução associados a Ni e Cu. No difratograma (Figura 1), os picos de Nb_2O_5 foram bem definidos, enquanto os de NiO apresentaram baixa intensidade devido ao pequeno tamanho e à boa dispersão das partículas. O cobre não foi detectado por, provavelmente, também estar bem disperso em forma de pequenos cristais não detectados.

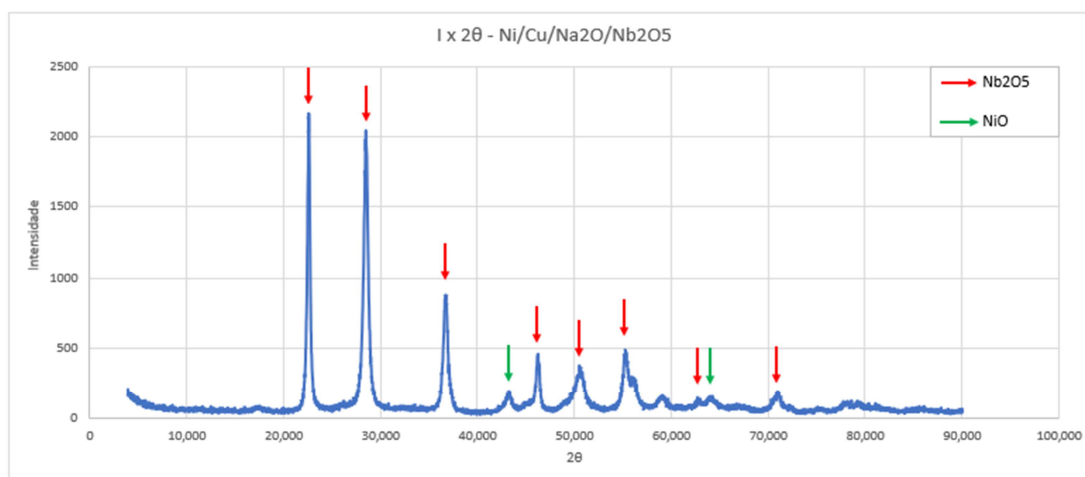


Figura 1 - Difratoograma para o catalisador estudado.

Todos os resultados obtidos foram comparados com estudos anteriores, fornecendo informações de condições ótimas para as análises dos catalisadores escolhidos. A Figura 2 apresenta os dados do teste catalítico, que apontou conversão elevada e expressiva geração de H_2 (59,49%), acompanhada pela produção de CH_4 e pela predominância de CO_2 sobre o CO. Esses resultados indicam que houve quebra da ligação C–C, promovendo maior produção de hidrogênio e deslocando o equilíbrio reacional em direção às reações de reforma a vapor.

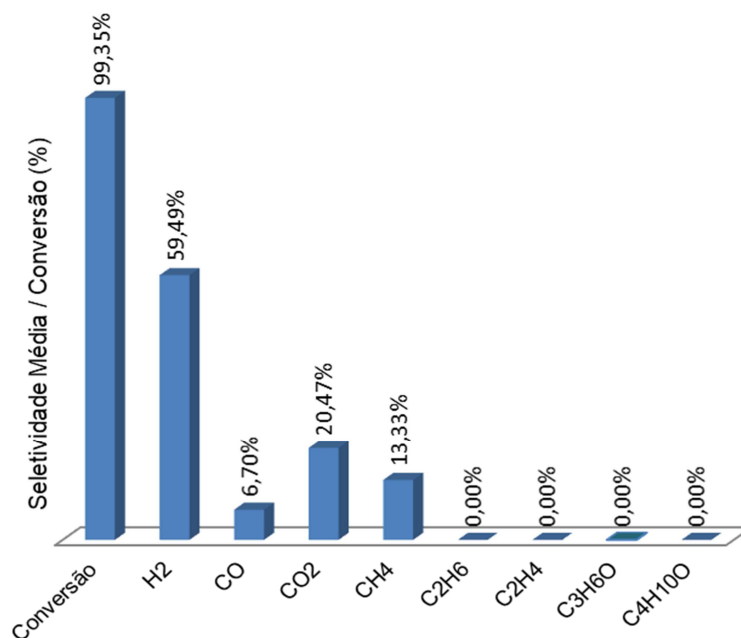


Figura 2 – Conversão e seletividade média na reforma a vapor do etanol a 550 °C

CONCLUSÕES

A análise da reação de reforma do etanol revelou que o catalisador, na temperatura de 550°C, apresentou alta conversão e boa seletividade de CO, CO₂ e CH₄. Esses produtos indicam que o catalisador, nas condições operacionais utilizadas, cumpre a sua função de quebrar a ligação C-C do acetaldeído.

AGRADECIMENTOS

Expresso minha gratidão à UEM, à Fundação Araucária, suporte financeiro concedido para a execução desta pesquisa, assim como ao apoio da Universidade Estadual de Maringá-UEM, DEQ-UEM e ao LSPQ-UEM pelo apoio.

REFERÊNCIAS

GOMES, A. D. **Reforma do etanol com vapor d'água sob ciclos de reação-regeneração utilizando catalisadores monolíticos de CuNi/CeO₂ E CuNi/Nb₂O₅-Na**. 2019. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/6175>. Acesso em: 25 ago. 2025

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; DI BLASI, O.; BONURA, G. **Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MCFC**. 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00004-6).

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3238–3247, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.038>. Acesso em 25 ago. 2025.

LEAL, G. F. et al. Design of nickel supported on water-tolerant Nb₂O₅ catalysts for the hydrotreating of lignin streams obtained from lignin-first biorefining. **ACS Catalysis**, 2014. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6532020/>. Acesso em: 31 ago. 2025.