SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu/SiO_2 E $CuZnO/SiO_2$ PARA A REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Sofia de Campos Ausech (PIC/UEM), Ana Sofia de Mello Fernandes, Lígia Valquíria Ribeiro Salomão, Pedro Henrique Viana Pichitelli Vitor, Fernando Alves da Silva, Isabela Dancini Pontes (Coorientadora), Marcos de Souza (Orientador). E-mail: ra135656@uem.br

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

Área e subárea do conhecimento: Engenharias / Engenharia Química (Tecnologia Química – Processos Catalíticos).

Palavras-chave: Síntese de catalisador; Caracterização de catalisadores; Produção de hidrogênio.

RESUMO

A crescente demanda por fontes renováveis de energia impulsiona o desenvolvimento de rotas catalíticas para a produção de hidrogênio. Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de catalisadores Cu/SiO_2 e $CuZnO/SiO_2$ para aplicação na reforma a vapor d'água do etanol, preparados pelo método de deposição-precipitação com hidróxido de amônio seguido de calcinação a 350 °C, utilizando sílica Aerosil 200 como suporte. A caracterização por Difração de Raios X (DRX) confirmou o caráter amorfo do suporte SiO_2 e revelou picos de CuO com baixa cristalinidade no Cu/SiO_2, indicando elevada dispersão da fase ativa. No $CuZnO/SiO_2$, identificou-se a coexistência de CuO com maior cristalinidade e da fase ZnO. A Fluorescência de Raios X (FRX) quantificou teores de 17,00% CuO no catalisador monometálico e de 12,50% CuO e 10,16% ZnO no bimetálico, compatíveis com as cargas nominais planejadas. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) evidenciaram nanopartículas de CuO com dimensões predominantemente inferiores a 15 nm no Cu/SiO_2. Os resultados demonstram que ambos os catalisadores foram sintetizados com sucesso, com características estruturais adequadas para investigações catalíticas voltadas à produção sustentável de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a modernização de diversos setores elevaram a demanda por energia, cenário que tende a se agravar com a intensificação do consumo de fontes não renováveis e o consequente aumento das emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de alternativas energéticas renováveis, entre as quais se destaca a produção de hidrogênio por reforma do etanol, processo que utiliza matéria-prima de caráter sustentável e é considerado neutro em relação ao ciclo do carbono (MATTOS et al., 2012).

A reforma do etanol com vapor d'água converte etanol e vapor d'água, na presença de catalisador, em hidrogênio e subprodutos como dióxido de carbono. Trata-se, porém, de um sistema reacional complexo, no qual ocorrem reações paralelas indesejáveis, como desidratação, decomposição do acetaldeído e formação de coque, dependentes da temperatura, da razão molar etanol/água e, principalmente, do catalisador empregado (MATTOS et al., 2012; OGO; SEKINE, 2020). Para favorecer a rota desejada, busca-se um catalisador com alta dispersão da fase ativa e capacidade de suprimir reações paralelas. Catalisadores à base de cobre suportados em sílica têm se mostrado promissores, sendo o zinco frequentemente adicionado como promotor estrutural e eletrônico (OGO; SEKINE, 2020). O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar os catalisadores Cu/SiO_2 e $CuZnO/SiO_2$, avaliando o efeito da adição de zinco sobre suas propriedades estruturais e texturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores foram sintetizados pelo método de deposição-precipitação com hidróxido de amônio, utilizando sílica Aerosil 200 como suporte. Para o Cu/SiO_2, foram utilizados 3,8019 g de nitrato de cobre e 9,0 g de sílica; para o $CuZnO/SiO_2$, 2,276 g de nitrato de cobre, 2,284 g de nitrato de zinco e 5,0 g de sílica. O suporte foi seco em estufa a 110 °C por 2 horas e os precursores metálicos mantidos em dessecador a vácuo (≥ 300 mmHg) pelo mesmo período. Os precursores foram dissolvidos em água destilada e titulados com NH_4OH até pH 10,5–11 (Cu/SiO_2) e 10,0–10,5 ($CuZnO/SiO_2$). O suporte foi adicionado e a suspensão agitada por 2 horas, seguida de evaporação em evaporador rotativo até obtenção de pasta seca. O material foi calcinado em mufla com patamares a 100 °C, 200 °C e 350 °C, com tempo total de aproximadamente 6 horas. A caracterização estrutural foi realizada por DRX (Bruker D8 Advance, CuKα, 40 kV, 30 mA, 2θ de 10° a 80° a 2°/min) na COMCAP/UEM, e por FRX por dispersão de energia (EDXRF, Epsilon 1, Malvern Panalytical) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *campus* de Apucarana. A morfologia foi investigada por MET a 80 kV, com ampliações de 15.000× e 20.000×.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os precursores dos catalisadores Cu/SiO_2 e $CuZnO/SiO_2$ obtidos após a etapa de secagem encontram-se apresentados na Figura 1.

Os difratogramas de raios X (Figura 2) exibem o halo largo centrado em torno de 2θ ≈ 22°, característico da sílica no estado amorfo (Aerosil 200). No Cu/SiO_2, observam-se picos de baixa intensidade e alargados entre 35° e 39°, atribuídos à fase CuO monoclínica (2θ ≈ 35,5° e 38,7°), indicando elevado grau de dispersão da fase ativa sobre o suporte, consistente com o método de deposição-precipitação utilizado (CULLITY; STOCK, 2001; LOPES et al., 2012). No $CuZnO/SiO_2$, os picos de CuO apresentam maior intensidade e definição, sugerindo cristalitos maiores, possivelmente devido à influência do ZnO sobre a nucleação do cobre durante a

coprecipitação (OGO; SEKINE, 2020). Múltiplos picos bem definidos em 2θ ≈ 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6°, 62,8°, 66,3°, 67,9° e 69,0° são atribuídos à fase ZnO com estrutura hexagonal wurtzita (JCPDS #36-1451), confirmando sua cristalização efetiva a 350 °C.



Figura 1 – Precursores dos catalisadores Cu/SiO_2 (a) e $CuZnO/SiO_2$ (b) após secagem. Fonte: Autoria própria, 2026.

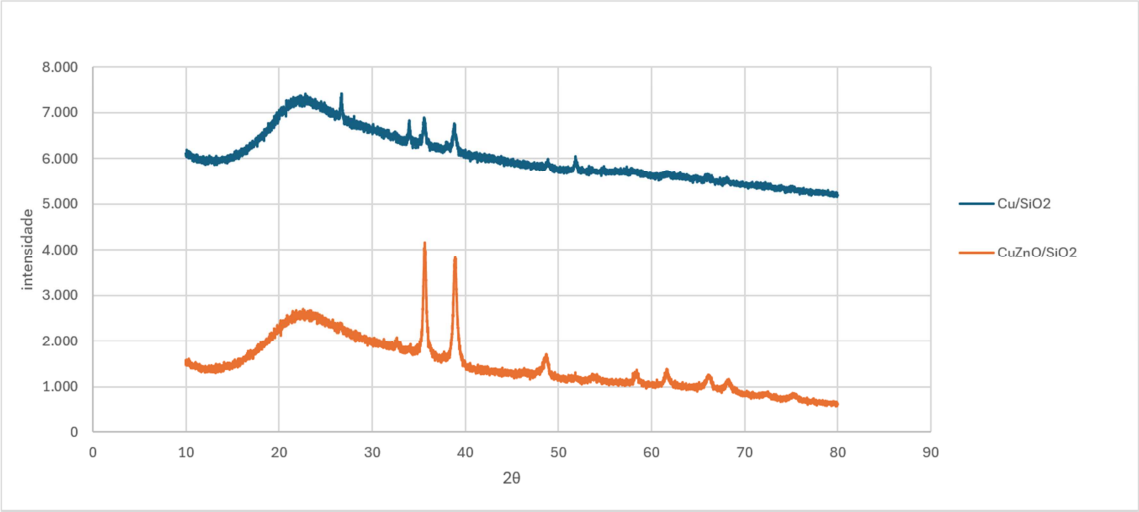


Figura 2 – Difratogramas de raios X dos catalisadores Cu/SiO_2 e $CuZnO/SiO_2$ após calcinação. Fonte: Autoria própria, 2026.

A análise por FRX revelou teores de CuO de 17,00% no Cu/SiO_2 e de 12,50% CuO e 10,16% ZnO no $CuZnO/SiO_2$, com o balanço correspondendo ao suporte SiO_2 (82,45% e 76,88%, respectivamente). A razão mássica CuO:ZnO de aproximadamente 1,23:1 é próxima à razão molar esperada com base nos precursores utilizados, demonstrando boa reprodutibilidade do método. A convergência entre DRX e FRX fortalece a consistência da caracterização realizada. As imagens de MET (Figura 3) evidenciaram no Cu/SiO_2 nanopartículas de CuO dispersas com dimensões predominantemente inferiores a 15 nm, coexistindo com aglomerados facetados de maior escala (100–450 nm). A ancoragem das espécies metálicas nas bordas dos agregados de sílica confirmou a eficiência da rota de síntese. O $CuZnO/SiO_2$ apresentou dificuldades no preparo da amostra para MET, sendo sua caracterização morfológica indicada como perspectiva para trabalhos futuros.

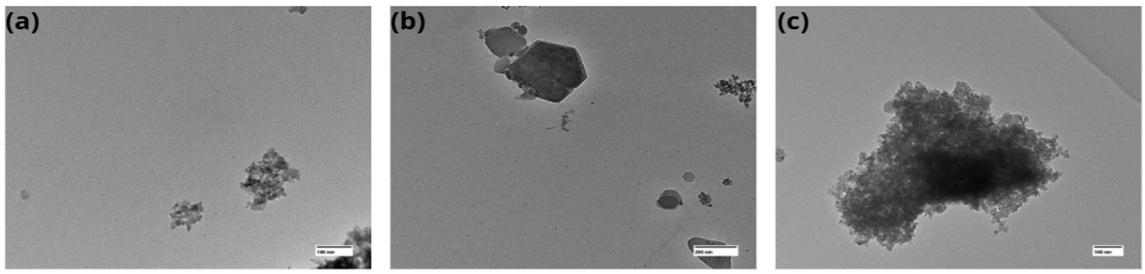


Figura 3 – Micrografias MET do catalisador Cu/SiO_2: (a) nanopartículas dispersas de CuO (100 nm); (b) aglomerados cristalinos facetados (200 nm); (c) agregado de sílica com espécies metálicas nas bordas (100 nm). Fonte: Autoria própria, 2026.

CONCLUSÕES

Os catalisadores Cu/SiO_2 e $CuZnO/SiO_2$ foram sintetizados com sucesso pelo método de deposição-precipitação, com as fases ativas efetivamente incorporadas ao suporte de sílica amorfa. O catalisador monometálico apresentou CuO com elevado grau de dispersão, enquanto o bimetálico exibiu maior cristalinidade de CuO e coexistência com a fase ZnO wurtzita bem definida. Essas diferenças estruturais são relevantes para a compreensão do desempenho catalítico esperado na reforma do etanol com vapor d'água, uma vez que dispersão da fase ativa e interações Cu–Zn são fatores determinantes de atividade, seletividade e estabilidade. O catalisador bimetálico $CuZnO/SiO_2$ constitui um candidato promissor para investigações futuras voltadas à produção sustentável de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP/UEM), pela disponibilização dos equipamentos utilizados nas análises de caracterização, e à Universidade Estadual de Maringá, pela infraestrutura e apoio à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.

LOPES, E. J. et al. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores $Cu/Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Química Nova, 2012.

MATTOS, L. V. et al. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. Chemical Reviews, v. 112, p. 4094–4123, 2012.

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