



Estudo de sistemas catalíticos para o desenvolvimento de reformador para conversão de bioetanol a H₂

Palavras-Chave: Hidrogênio, reforma de etanol a vapor, catalisadores suportados

Autores:

ENZO ROBERTO STRUTENSKEY ORSI, FEQ – UNICAMP

Prof^(a). Dr. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO (orientador), FEQ – UNICAMP

Dra. SILVIA FERNANDA MOYA (coorientadora), FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Em face da crescente demanda energética mundial, do futuro esgotamento de fontes não-renováveis de energia, como petróleo e gás natural, bem como o estado crítico das crises enfrentadas atualmente, surge a busca por alternativas de geração de energia que sejam eficientes e sustentáveis. Uma tecnologia que cumpre esta função são as células de combustível a hidrogênio. Entretanto, o hidrogênio, peça essencial para esta nova fonte de energia, ainda é majoritariamente produzido a partir de fontes não renováveis, como metano advindo de gás natural.

A reforma a vapor de etanol surge então como alternativa para a produção mais sustentável de hidrogênio (HOTZA e COSTA, 2008); (BALL e WEEDA, 2015). Este processo tem como matéria prima o etanol, fonte renovável de energia, que é facilmente obtido a partir do processamento da cana-de-açúcar, uma cultura de plantio vastamente praticada, principalmente tratando-se do contexto brasileiro.

Portanto, este estudo apresenta como objetivo a síntese e a caracterização de catalisadores suportados de níquel em γ -alumina em diferentes proporções mássicas para a futura aplicação destes em sistemas catalíticos e comparação do efeito da variação desta proporção mássica. Estes catalisadores são o componente essencial para a execução da rota de conversão e é de suma importância conhecer profundamente a natureza estrutural e morfológica destes sólidos a fim de entender os mecanismos de reação da reforma a vapor.

METODOLOGIA:

Para alcançar o objetivo de estudo deste projeto, é necessário abordar os métodos de síntese e caracterização dos materiais estudados. Dessa forma, foi explorado o método de impregnação úmida para a síntese dos catalisadores, a calcinação para o tratamento térmico do material sintetizado e os métodos de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e fisissorção de nitrogênio para analisar as propriedades texturais, estruturais e a composição química do catalisador.

O método de impregnação úmida utilizado baseia-se na metodologia de (SUPPINO et al., 2013), que, em suma, consiste em suspender o suporte desejado em solução aquosa contendo o sal precursor do metal de interesse que irá compor a fase ativa do material e, a partir do aquecimento e alteração do pH do meio, proporcionar a adsorção do metal na superfície do suporte. A literatura sugere que este método de preparação leva a catalisadores com maior dispersão metálica e, portanto, maior atividade catalítica (SUPPINO et al., 2013).

A análise de DRX foi realizada para determinar a cristalinidade da γ -alumina e do catalisador de 15% Ni/Al₂O₃. As amostras foram analisadas para ângulos de incidência 2θ entre 20° e 80° a um passo de 0,1°, cada passo com tempo de incidência de 2 segundos. Esta técnica permite avaliar a cristalinidade dos materiais e investigar eventuais mudanças na estrutura após a impregnação do níquel no suporte.

A técnica de FRX visou a caracterização de amostras de suporte e de catalisadores com proporções mássicas de níquel em 5% e 15%. Esta análise tem como objetivo identificar os diferentes óxidos presentes na amostra e confirmar as composições esperadas de níquel para as sínteses realizadas.

As caracterizações por TG e DSC têm como propósito avaliar a resistência termoquímica do suporte e dos catalisadores por meio da medição da perda de massa em eventos térmicos com a variação da temperatura. Estes fenômenos devem ser interpretados e podem indicar a eliminação de componentes adsorvidos na estrutura do material ou uma mudança da estrutura e, possivelmente, da cristalinidade do material. Amostras de alumina e catalisadores em diferentes proporções mássicas de fase ativa foram analisados por este método.

A fisissorção de N₂ é realizada a fim de determinar propriedades texturais das amostras de interesse. A partir dos dados de fisissorção, pode-se utilizar do método B.E.T. para determinar a área superficial específica baseando-se na quantidade adsorvida de N₂ na superfície do material. O perfil da dessorção de N₂ também é mensurado e fornece informações sobre o tipo superfície e porosidade encontrada nas amostras. Amostras de alumina e catalisadores, contendo diferentes proporções mássicas de fase ativa, foram analisadas por meio deste método.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Primeiramente, salienta-se que tanto o suporte quanto os catalisadores passaram pelo processo de calcinação antes do processo de caracterização, ou seja, foram aquecidos em atmosfera oxidante a 700 °C, no caso do suporte, ou a 600 °C, no caso dos catalisadores, a uma taxa de 10 °C/min e mantidos nessa temperatura por 4 horas. Adotou-se a nomenclatura “xNi/Al₂O₃” para os sólidos obtidos, sendo x o número correspondente à porcentagem de massa de níquel metálico para cada amostra.

Os difratogramas obtidos para as amostras de suporte e catalisador de 15Ni/Al₂O₃ estão apresentados na Figura 1. Este perfil de difratograma corresponde com a morfologia esperada do material, com picos largos e quantidade considerável de ruído, indicando materiais não-cristalinos, típicos da fase gamma da alumina. O difratograma obtido para o suporte foi comparado com dados cristalográficos de materiais semelhantes disponíveis na *Crystallography Open Database* (COD) sendo

estes (PDF 00-004-0880 e 00-001-1304), apresentando semelhança de estrutura aceitável, indicando boa probabilidade de o suporte realmente se tratar de alumina em sua fase gamma. Adicionalmente, o difratograma do catalisador foi também comparado ao perfil cristalográfico do óxido de níquel (NiO), (PDF 01-073-1519), de forma a confirmar a precipitação do metal no suporte, obtendo-se sucesso nesta comparação e, portanto, evidenciando o sucesso da síntese.

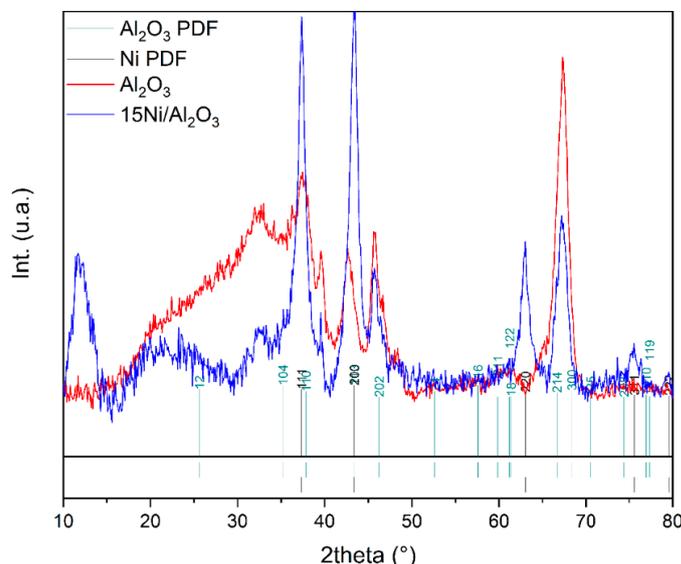


Figura 1 – Difratogramas da gamma-alumina e de amostra de catalisador 15Ni/Al₂O₃ comparados os dados do COD (Ni PDF e Al₂O₃ PDF)

Os resultados da FRX para o suporte, catalisador de 5Ni/Al₂O₃ e catalisador de 15Ni/Al₂O₃ estão apresentados na Tabela 1. As diferenças observadas (diferindo em até 1,7% do esperado) são desvios aceitáveis da realidade esperada dada a natureza semi-quantitativa da técnica. Vale ressaltar que a técnica fornece como dado a porcentagem presente de NiO, mas a porcentagem de Ni pode ser calculada a partir da proporção das massas molares de NiO e Ni.

Composto Identificado	Gamma-alumina	5Ni/Al ₂ O ₃	15Ni/Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ (%)	98,893	90,553	74,916
NiO (%)	–	6,518	21,421
Ni (%)	–	5,122	16,833
Ruídos e Impurezas (%)	1,107	2,929	3,663

Tabela 1 – Porcentagens de óxido de alumínio e de níquel identificados em cada amostra pela análise de FRX.

Fonte: Autores, 2025

Os pontos de destaque na execução da termogravimetria em conjunto com a DSC se encontram nas faixas de 30-150 °C, 250-400 °C e 800-1000 °C, que representam três eventos térmicos relevantes ao presente estudo. Estes resultados estão ilustrados na Figura 2 e na Tabela 2.

Amostra	Perda de Massa na Faixa de Temperatura		
	30-150 °C, (%)	250-400 °C, (%)	800-1000 °C, (%)
Al ₂ O ₃	1,54	0,45	0,51
5Ni/Al ₂ O ₃	2,01	1,90	0,33
10Ni/Al ₂ O ₃	2,37	3,24	0,36
15Ni/Al ₂ O ₃	2,59	4,37	0,28

Tabela 2 – Perda de massa para cada amostra nas faixas de temperatura de interesse analisadas

O primeiro evento, de menor temperatura, representa uma perda de massa de aproximadamente 2% do total da amostra aliado a um evento térmico endotérmico observado no DSC, característico da eliminação de água restante na superfície tanto dos catalisadores quanto da alumina.

Já o segundo evento, possui perdas de massa diferentes para cada amostra, sendo esta na alumina quase desprezível em comparação aos catalisadores, e apresenta eventos exotérmicos acentuados apenas nas amostras que contêm níquel adsorvido em sua superfície. Logo, isso pode ser atribuído à presença do íon de níquel em formato de hidróxido de níquel na superfície do catalisador e a respectiva perda da hidroxila devido ao aumento de temperatura em atmosfera oxidativa. (SANI et al., 2024; XIANG et al., 2004)

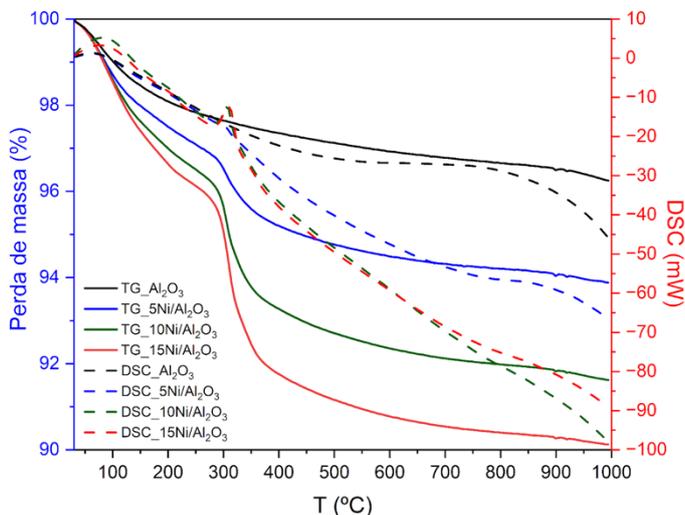


Figura 2 – Análise térmica de TG e DSC para o suporte (Al_2O_3) e para os catalisadores (5Ni/ Al_2O_3 , 10Ni/ Al_2O_3 , e 15Ni/ Al_2O_3) –

Fonte: Próprios autores.

Também é interessante observar que as perdas de massa seguem em ordem crescente para as amostras de 5Ni/ Al_2O_3 , 10Ni/ Al_2O_3 , e 15Ni/ Al_2O_3 , possivelmente indicando o sucesso para as diferentes proporções de níquel/catalisador objetivados na síntese, algo que inclusive foi confirmado para as amostras de 5% e 15% com a FRX.

Por fim, o último evento térmico, refere-se à transição da fase gamma da alumina para a fase alpha, com perda de área superficial, e a sinterização das partículas metálicas nos catalisadores.

A caracterização morfológica do 15Ni/ Al_2O_3 por meio da fisssorção de nitrogênio apresentou uma isoterma de adsorção do tipo IV(a), que pode ser visualizada na Figura 3, característica de estruturas mesoporosas.

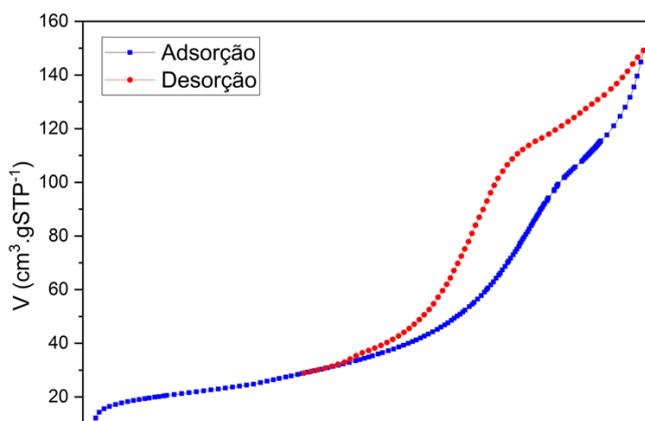


Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção para catalisador 15Ni/ Al_2O_3

A área superficial específica, o tamanho de poro e o volume de poro e volume de poro total encontrados neste procedimento foram de 77,542 m^2/g ; 11,66 nm; 0,226 cm^3/g e 147,70 cm^3/g , respectivamente (THOMMES et al., 2015).

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos demonstraram a efetividade da síntese por impregnação úmida na preparação de catalisadores de níquel suportados em γ -alumina com diferentes proporções mássicas,

evidenciando os diferentes resultados estruturais e texturais em função do teor de níquel. A caracterização por DRX e FRX confirmou a presença da fase ativa desejada e a composição química próxima ao esperado, enquanto os dados de TG/DSC indicaram a remoção de hidroxilas e outras espécies adsorvidas, além da transição de fase da alumina, aspectos cruciais para a caracterização morfológica dos catalisadores. A análise de fisissorção de nitrogênio revelou uma superfície mesoporosa com boa área específica, que favorece a dispersão do níquel e maximiza a atividade catalítica.

As reações catalíticas de reforma a vapor ainda estão em execução, uma vez que o sistema utilizado foi montado e comissionado no decorrer do período da iniciação científica e ainda não foi possível desenvolver o estudo dos resultados para as reações de reforma executadas. Contudo, em cooperação com outra equipe de estudos, o catalisador foi testado e apresentou conversão para um sistema de reforma a vapor de metano, apresentando atividade significativa e obtenção de hidrogênio com seletividade e conversão aceitável para esta reação correlata.

BIBLIOGRAFIA:

D. Hotza and J. C. D. Da Costa, **“Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil,”** Int. J. Hydrogen Energy, vol. 33, no. 19, pp. 4915–4935, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.028

M. Ball and M. Weeda, **“The hydrogen economy - Vision or reality?,”** Int. J. Hydrogen Energy, vol. 40, no. 25, pp. 7903–7919, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.032.

R. S. Suppino, R. Landers, A. J. G. Cobo, **Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium,** Applied Catalysis A: General, Volume 452, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.034>

Sani, L. A.; Bai, H.; Xu, Z.; Fu, L.; SUN, Y.; HUANG, X.; GAO, H.; LIU, X.; BAI, G.; ZHANG, Z.; SU, F.; KIU, J.; XU, G. **Optimized combustion temperature in the facile synthesis of Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation.** Journal of CO₂ Utilization, v. 80, p. 102678, 2024. <<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102678>>.

Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report).** Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>.

Xiang, L.; Gong, Y. L.; Li, J. C.; Wang, Z. W. **Influence of hydrothermal modification on the properties of Ni/Al₂O₃ catalyst.** Applied Surface Science, v. 239, p. 94–100, 2004. <10.1016/j.apsusc.2004.05.087>.