

Produção de H₂ a partir de bioetanol utilizando catalisadores de CuNi suportados via troca iônica ou impregnado em Nb₂O₅

Daiane Marques de Oliveira¹, Marcos de Souza¹, Fernando Alves da Silva²

¹Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Avenida Colombo, 5790, Maringá-PR.

²Coordenação de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Rua Marcílio Dias, 635, Apucarana-PR.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investiga a produção de hidrogênio (H₂) a partir da reforma a vapor do bioetanol utilizando catalisadores bimetalícos de CuNi suportados em Nb₂O₅, preparados pelos métodos de troca iônica e impregnação. As amostras foram caracterizadas por técnicas de DRX, TPR-H₂, DTP-NH₃ e adsorção de N₂, além de testes catalíticos realizados a 450 °C. Os resultados indicam que o método de impregnação favorece uma maior interação metal-suporte (efeito SMSI), maior cristalinidade e melhor desempenho catalítico, com maior conversão de etanol e maior seletividade para H₂. Já a troca iônica promoveu oxidação do etanol com menor produção de H₂. A baixa acidez dos catalisadores, atribuída à dopagem com Na, inibiu reações paralelas de desidratação. O catalisador impregnado atingiu razão H₂/CO₂ próxima à estequiométrica, demonstrando-se mais eficiente para a produção de hidrogênio.

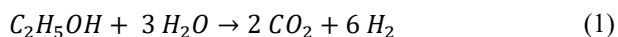
Palavras-chave: reforma a vapor, bioetanol, hidrogênio, CuNi, Nb₂O₅.

ABSTRACT - This work investigates hydrogen (H₂) production via steam reforming of bioethanol using bimetallic CuNi catalysts supported on Nb₂O₅, prepared through ion exchange and wet impregnation methods. The catalysts were characterized by XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, and N₂ adsorption techniques, and catalytic tests were performed at 450 °C. Results showed that the impregnation method enhanced metal-support interaction (SMSI effect), improved crystallinity, and led to better catalytic performance, with higher ethanol conversion and selectivity to H₂. In contrast, the ion exchange catalyst favored ethanol oxidation and yielded less H₂. The low acidity of both catalysts, due to Na doping, inhibited side dehydration reactions. The impregnated catalyst achieved an H₂/CO₂ ratio close to the stoichiometric value, proving more efficient for hydrogen production.

Keywords: steam reforming, bioethanol, hydrogen, CuNi, Nb₂O₅.

Introdução

A busca por fontes alternativas e sustentáveis de energia tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção limpa de hidrogênio (H₂), um vetor energético de alta densidade e livre de emissões de carbono em sua combustão. Nesse cenário, a reforma a vapor do bioetanol (Equação 1) tem se destacado como uma rota promissora, por empregar uma matéria-prima renovável, amplamente disponível e com potencial neutro em carbono (1). No entanto, o sucesso dessa rota depende fortemente da eficiência e estabilidade dos catalisadores utilizados no processo.



Catalisadores contendo metais de transição, como cobre (Cu) e níquel (Ni), têm sido amplamente estudados devido ao seu baixo custo e boa atividade catalítica na quebra das ligações C–C e C–H do bioetanol (2). A combinação CuNi é particularmente atrativa, pois apresenta efeitos sinérgicos que resultam em maior dispersão dos metais ativos, melhor

resistência à sinterização e aumento da seletividade para H₂, além de reduzir a formação de coque (3).

Paralelamente, o suporte exerce papel fundamental no desempenho catalítico. O óxido de nióbio (Nb₂O₅) tem se mostrado um suporte promissor por suas propriedades estruturais, texturais e de acidez superficial, que podem favorecer a ancoragem e distribuição dos metais ativos, além de contribuir para a estabilidade térmica do sistema (4). Ademais, o método de preparação do catalisador influencia diretamente essas características. Técnicas como a impregnação convencional ou a troca iônica têm sido exploradas por sua capacidade de modular a interação metal-suporte e, consequentemente, o desempenho catalítico (5).

A novidade deste trabalho reside na avaliação sistemática da interação entre a fase bimetalíca CuNi e o suporte de óxido de nióbio (Nb₂O₅), uma combinação ainda pouco explorada para a reforma a vapor do bioetanol. Embora os componentes individuais sejam conhecidos, a influência direta de métodos de síntese contrastantes (impregnação vs. troca iônica) sobre a formação de ligas ou fases bimetalícas, a interação metal-suporte e a acidez superficial neste sistema

específico não estejam bem estabelecidas. Portanto, a principal contribuição deste estudo será estabelecer uma clara relação estrutura-atividade, demonstrando como a rota de síntese modula as propriedades físico-químicas do catalisador e como essas propriedades governam, por sua vez, a eficiência na produção de H₂, a seletividade dos produtos e, fundamentalmente, a estabilidade a longo prazo. Espera-se que os resultados forneçam diretrizes para o desenho reacional de catalisadores mais robustos e eficientes para a valorização do bioetanol em hidrogênio.

Logo, este trabalho tem como objetivo investigar catalisadores bimetalicos de CuNi suportados em Nb₂O₅, preparados por diferentes métodos (impregnação e troca iônica), com foco na influência do metal, do suporte e do método de síntese sobre a atividade e estabilidade na reforma a vapor do bioetanol para produção de H₂.

Experimental

Síntese do Catalisador

Para o catalisador preparador por troca iônica, ácido nióbbico (HY-340, CBMM, 76 %) em pó, e soluções de CuCl₂·2H₂O (Panreac), NiCl₂·6H₂O (Synth) e NaCl (Panreac) como dopante para ácido nióbbico, foram mantidos sob agitação por 24 h com pH inicial em torno de 7,0. Após, o precursor foi filtrado, lavado com água destilada, secos em estufa 115 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 5 h. Para o catalisador obtido por impregnação úmida, HY-340 foi previamente calcinado a 500 °C por 5 h para obtenção de Nb₂O₅. Após, soluções de nitratos dos precursores Cu(NO₃)₂·3H₂O (Dinâmica) e Ni(NO₃)₂·6H₂O (Neon), e como precursor dopante NaNO₃ (Dinâmica) foram adicionados ao suporte calcinado, mantidos sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. Após o solvente ser evaporado, o precursor foi seco a 115 °C por 24 h em estufa e calcinado a 500 °C por 5 h para formação dos óxidos dos metais. Em ambos, o teor dos metais foi de 1% Cu, 5%Ni e 0,1%Na₂O, previamente estabelecido e baseado em testes catalíticos onde houve menor produção de subprodutos estáveis (6).

Caracterização

Os catalisadores foram submetidos à adsorção-dessorção de N₂ a 77 K para caracterização textural. As isotermas de adsorção obtidas foram utilizadas para determinação de área específica através do método BET. Com o objetivo de identificar o estado dos íons metálicos na estrutura do catalisador, foram realizadas análises de DRX (difração de raios X) pelo método do pó. Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos com 2θ variando entre 4° e 65°, com passo de 0,009° com radiação Cu-Kα. As linhas do difratograma foram identificadas com auxílio das fichas disponíveis no banco de dados do programa MDI JADE 5. A quantidade de hidrogênio, em função da temperatura (TPR-H₂) avaliada utilizando-se 5 mg de fase ativa das amostras, pré-tratadas sob Ar, 30 mL/min; então, a mistura redutora foi inserida na mesma vazão e a reação aconteceu desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min. O gás efluente foi quantificado (em consumo de

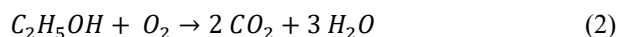
H₂) por um medidor detector de condutividade térmica. Para verificar a acidez das amostras, uma unidade multipropósito CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments com detector de condutividade térmica, usando cerca de 100 mg de amostra permitiu avaliar a dessorção de NH₃ à temperatura programada (DTP-NH₃). Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento a temperatura de 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min, por 1 h. As amostras foram previamente reduzidas com um mistura de 1,75% H₂/N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C, e posteriormente resfriada a temperatura ambiente sob fluxo de N₂. Procedeu-se, então, a adsorção de amônia a 100 °C. Em seguida, a amônia fisissorvida foi removida com fluxo de N₂ durante 2 h. A dessorção de NH₃ quimissorvida foi acompanhada numa taxa de 10 °C/min e a temperatura final foi de 700 °C. A quantificação da acidez total foi feita por comparação com padrão.

Testes Catalíticos

Os catalisadores foram avaliados em um micro reator de aço inox, em formato de U, com sistema de saturação e arraste de vapor por gás inerte. Foram utilizados 200 mg de catalisador, e a purga no sistema, sempre que necessária, foi realizada com fluxo de N₂. Previamente aos testes catalíticos, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de 5% H₂/N₂, 30 mL/min, 450 °C durante 2 horas. Após, a razão molar de alimentação de 10:1 (água:etanol) foi ajustada utilizando banhos termostáticos nas temperaturas de 18 °C para etanol e 83 °C. O reator contendo o catalisador foi aquecido até a temperatura de reação de 450 °C sob fluxo de N₂, e então N₂ saturado com água e etanol alimentados ao reator com WHSV de 37 dm³/h.g_{cat}. Os testes foram realizados num período de 3 h de reação, com avaliação dos produtos a cada 30 min em linha por cromatografia a gás.

Resultados e Discussão

Em relação à atividade catalítica, infere-se que o processo de troca iônica não favoreceu a reação de reforma, mantendo-se elevada a fração de CO₂ em relação ao H₂. Este resultado, apresentado na Figura 1, demonstra que o etanol sofreu preferencialmente oxidação, e não reforma a hidrogênio, conforme Equação 2.



Neste caso, devido a não calcinação prévia do HY-340, a presença de radicais hidroxilas do ácido nióbbico pode ter contribuído para a oxidação do álcool.

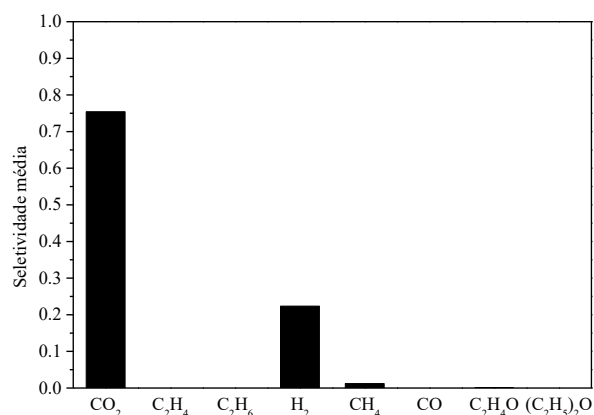


Figura 1. Distribuição de produtos obtido para o catalisador 1% Cu – 5% Ni/Nb₂O₅-Na₂O obtido por troca iônica. 200 mg de catalisador, razão molar C₂H₅OH : H₂O = 1:10, GHSV = 37 dm³/h.g_{cat}.

No catalisador preparado por impregnação, a formação de compostos intermediários entre metais e metais/suporte, observados através dos diversos picos de redução nos perfis de RTP-H₂ (Figura 2), o que sugere elevado grau de interação entre metal e suporte (SMSI). Para a amostra obtida por troca iônica, apesar da heterogeneidade dos óxidos de cobre e níquel na superfície, confirmados também pelos múltiplos estágios de redução, houve menor grau de cristalinidade da amostra. Logo, pode-se concluir que a incorporação dos metais da fase ativa impede a formação de Nb₂O₅ em arranjo cristalino, conforme demonstrado pelo difratograma de raios X da Figura 3.

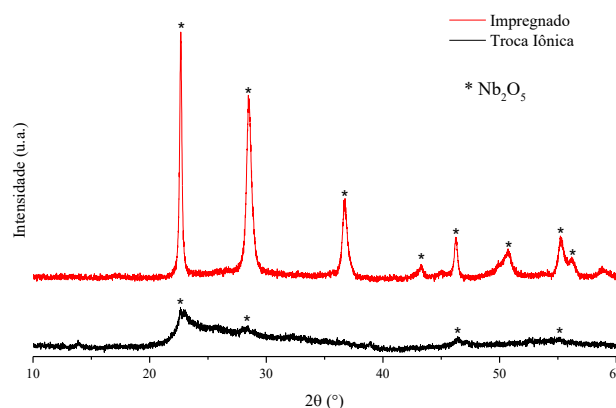


Figura 3. Difratômetro de raios X obtido através do espalhamento da radiação CuK α para as amostras de catalisadores sintetizados por impregnação e troca iônica.

Este efeito de interação entre metais e suporte favoreceu a reação de conversão de etanol a H₂, conforme apresentado na Figura 2. Em ambos os casos, observou-se conversão, e ausência de produtos de desidratação catalítica (etileno ou éter dietílico), o que foi atribuído à baixa acidez apresentada pelos catalisadores (Tabela 1) devido ao uso de dopante sobre os sítios ácidos do nióbio.

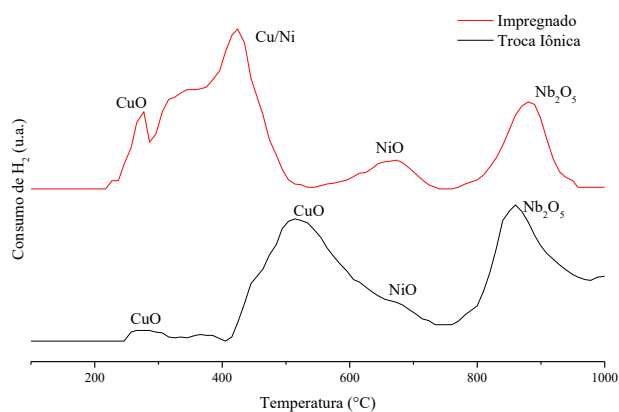


Figura 2. Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio para as amostras de catalisador 1% Cu – 5% Ni/Nb₂O₅-Na₂O obtidos por impregnação úmida e troca iônica.

Observou-se também maior cristalinidade obtida pela calcinação, com poucas alterações estruturais e morfológicas após a incorporação dos metais. Os óxidos de cobre ou níquel inseridos no suporte se apresentam mais heterogêneos para o catalisador obtido por troca iônica que o impregnado, confirmado pelo maior número de picos de consumo de H₂ durante o TPR.

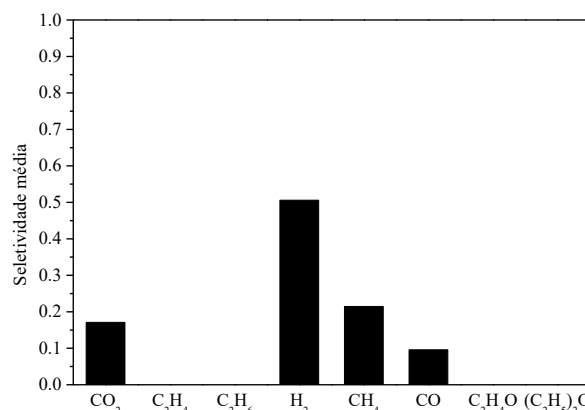
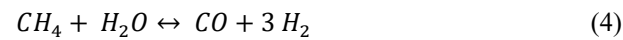
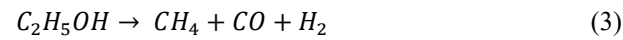


Figura 4. Distribuição de produtos obtido para o catalisador 1% Cu – 5% Ni/Nb₂O₅-Na₂O obtido por impregnação úmida. 200 mg de catalisador, razão molar C₂H₅OH : H₂O = 1:10, GHSV = 37 dm³/h.g_{cat}.

Pode-se observar que o método de impregnação favoreceu a reforma e, portanto, o método de impregnação foi mais eficiente que troca iônica para obtenção de H₂, obtendo-se como razão dos produtos de reforma H₂/CO₂ de 2,96, próximo a estequiométrica de 3. Além disso, a maior fração de H₂ em relação a CO₂ indica que o catalisador não oxida o álcool (Equação 2), como no caso de troca iônica em nióbio. A presença de CH₄ e CO indica que a rota deste catalisador segue a decomposição do etanol (Equação 3). Parte do CO permanece como subproduto, indicando que a reação *shift* (Equação 4) não converte este produto totalmente, devido ao equilíbrio químico dessa reação.

Pode-se afirmar também que a reforma em série de metano (Equação 5) não é completa, o que pode estar atribuído à estabilidade do metano frente ao baixo teor de níquel no catalisador.



Além disso, observa-se pela Figura 4 que o método de impregnação também garante maiores conversões. Considerando a distribuição de produtos e o consumo de água, confirma-se que o catalisador obtido por troca iônica não proporcionou a reação de reforma a hidrogênio. Entretanto, apesar da elevada conversão da água para o catalisador obtido por impregnação úmida (superior a estequiométrica), pode-se afirmar que este catalisador favorece a reação de reforma devido aos produtos obtidos (CH₄, CO₂ e H₂). Vale destacar que o sistema cromatográfico utilizado não permite quantificar o consumo de água de forma analítica. Apesar disto, a conversão e seletividade média do catalisador impregnado o torna mais atrativo para obtenção de hidrogênio.

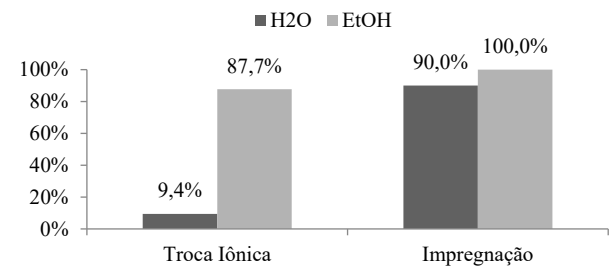


Figura 4. Conversão de etanol e consumo da água durante os testes catalíticos para os catalisadores de troca iônica e impregnado.

Tabela 1. Propriedades texturais e superficiais obtidas por fisissorção de nitrogênio (área específica), amônia (DTP) e hidrogênio (RTP).

Catalisador	Área específica (m²/g)	Acidez (mmol/g)	Picos de consumo de H ₂ durante TPR, Cu / Ni (°C)
Troca Iônica	53	0,009	335, 375, 485, 555 / 645, 683, 714
Impregnação	45	0	275, 379 / 514, 592, 642, 703.

Conclusões

A comparação entre os métodos de preparo dos catalisadores CuNi/Nb₂O₅ revelou que a impregnação úmida

é mais eficiente que a troca iônica para a reforma a vapor do bioetanol. O catalisador impregnado apresentou maior interação metal–suporte, cristalinidade superior e melhor desempenho catalítico, com maior conversão de etanol e maior seletividade para hidrogênio. A razão H₂/CO₂ próxima da estequiometria e a ausência de produtos indesejados como etileno evidenciam a eficiência do sistema. A baixa acidez, conferida pela dopagem com sódio, foi benéfica para evitar reações paralelas. O melhor desempenho observado para o catalisador preparado por impregnação, portanto, foi atribuído à combinação entre maior interação metal–suporte (SMSI) e elevada cristalinidade. A forte interação SMSI pode contribuir para promover uma melhor ancoragem e dispersão dos metais Cu e Ni na superfície do Nb₂O₅, o que facilita a ativação das moléculas de etanol e água durante a reforma a vapor, aumentando a eficiência da quebra das ligações C–C e C–H. Já a maior cristalinidade pode ter contribuído para uma estrutura mais estável termicamente, reduzindo a formação de fases amorfas e defeitos que poderiam favorecer reações indesejadas ou a desativação catalítica. Assim, esses fatores estruturais atuam de forma sinérgica para elevar a atividade e a seletividade para H₂, além de garantir maior estabilidade ao sistema catalítico ao longo do tempo de reação. Esses resultados destacam o potencial do sistema CuNi/Nb₂O₅ preparado por impregnação como alternativa promissora e sustentável para a geração de H₂ a partir de fontes renováveis.

Referências

1. J.L.C. Fajin, M.N.D.S. Cordeiro, *Renew Sust Energ Rev*, 10.1016/j.rser.2020.110523.

2. J.Long, H. Wu, Y. Liu, Y. Ding, Q. Yao, O. Metin, Z. Lu, *cMat*, **2024**, 10,1-41.

3. L. Chen, S.D. Lin, *Appl Catal B-Environ*, **2011**, 106, 639-649.

4. I.D. Pontes, M. deSouza, F.A. Silva, M.H.N.O. Scaliante, C.G. Alonso, G.S. Bianchi, A.M. Neto, G.M. Pereira, N.R.C.F. Machado, *Chem Eng J*, **2015**, 273, 66-74.

5. F.A. Silva, I.D. Pontes, G.T. Wurzler, C.G. Alonso, A.M. Neto, M.H.N.O. Scaliante, M. deSouza, N.R.C.F. Machado, *Int J Hydrogen Energy*, **2016**, 8111-8119.

6. R. C. P. Rizzo, N.R.C. Fernandes-Machado, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, **2001**, 678-682.