

Produção de hidrogênio por gaseificação supercrítica da biomassa com catalisador ferrita de níquel

Leonardo Castro de Melo^{1,*}; Marcos Vinicius Moreira²; Marcela Magalhães Marcelino²; Beatriz Rocha Cardoso³; Jaqueline Queiroz⁴; Delano Mendes de Santana^{1,2,4}; Ednildo Andrade Torres^{1,2,4}; Artur José Santos Marcarenhas^{1,3}; Karen Valverde Pontes^{1,2,4}

¹ Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM)

² Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI)

³ Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT)

⁴ Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Processos Sustentáveis e Energias Renováveis (LAPSER).

* e-mail: leocastromelo95@gmail.com

RESUMO - A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) foi sintetizada por reação de combustão e aplicada como catalisador na gaseificação em água supercrítica (SCWG) do cavaco de eucalipto. O material foi caracterizado por DRX, FTIR, TG/DTG, FRX, MEV e BET, confirmando estrutura espinélio pura, estabilidade térmica e morfologia adequada. Ensaios catalíticos foram conduzidos em reator de batelada, com rendimentos de hidrogênio entre 10,08 % e 25,09 % mol/mol. Um planejamento fatorial fracionado permitiu avaliar os efeitos de temperatura, tempo de residência, biomassa e catalisador, sendo a temperatura a única variável estatisticamente significativa ($p = 0,006$). Os resultados indicam o potencial da NiFe_2O_4 como catalisador viável tecnicamente para SCWG de biomassa lignocelulósica.

Palavras-chave: ferrita de níquel, gaseificação, água supercrítica, hidrogênio, planejamento fatorial.

ABSTRACT - Nickel ferrite (NiFe_2O_4) was synthesized by combustion and applied as a catalyst in supercritical water gasification (SCWG) of eucalyptus wood chips. The material was characterized by XRD, FTIR, TG/DTG, XRF, SEM, and BET, confirming a pure spinel structure, thermal stability, and appropriate morphology. Catalytic tests in batch reactors yielded hydrogen between 10.08 % and 25.09 % mol/mol. A fractional factorial design evaluated the influence of temperature, residence time, biomass, and catalyst, with temperature being the only statistically significant variable ($p = 0.006$). Results confirm the potential of NiFe_2O_4 as a viable catalyst for biomass SCWG.

Keywords: nickel ferrite, gasification, supercritical water, hydrogen, factorial design.

Introdução

A gaseificação em água supercrítica (SCWG) é uma tecnologia promissora para conversão de biomassas úmidas em hidrogênio, eliminando a etapa de secagem (1). Por operar em meio aquoso e permitir a conversão direta de resíduos lignocelulósicos, a SCWG integra o portfólio de rotas sustentáveis voltadas à produção de energia de baixo carbono. Nesse contexto, o cavaco de eucalipto, abundante na indústria de celulose, destaca-se como matéria-prima viável devido à sua composição, disponibilidade e custo acessível (1).

Catalisadores como a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) podem melhorar a eficiência do processo, promovendo reações de reforma e *water-gas shift* (2). Neste trabalho, o catalisador NiFe_2O_4 foi sintetizado, caracterizado e avaliado na

gaseificação supercrítica do cavaco de eucalipto, utilizando planejamento fatorial para otimização do processo.

Experimental

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) foi sintetizada por reação de combustão utilizando nitrato de níquel, nitrato de ferro(III) e ureia, com razão combustível:oxidante baseada na reação estequiométrica total (3). A mistura foi calcinada a 600 °C por 2 h e caracterizada por DRX, TG, FTIR, FRX, MEV e BET (4-6). Os testes catalíticos foram conduzidos em reator batelada com cavaco de eucalipto, NiFe_2O_4 e água ultrapura (1), sob condições supercríticas. Os gases gerados foram analisados por cromatografia gasosa com detectores TCD e FID (7), quantificando H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e hidrocarbonetos leves (8).

Foi aplicado um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , com quatro variáveis: temperatura (400–500 °C), tempo (20–60 min), biomassa (10–20%) e catalisador (1–5%). Foram realizadas 11 corridas, incluindo pontos centrais para avaliação da reprodutibilidade (8). Os intervalos operacionais basearam-se na literatura sobre SCWG (1-9). A análise estatística foi realizada no software Statistica, com Diagrama de Pareto e 95% de confiança, focando nos efeitos principais (8).

Resultados e Discussão

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) foi sintetizada com sucesso pelo método de combustão, apresentando coloração preta homogênea e estrutura esponjosa após calcinação a 600°C, assegurando a cristalinidade da fase espinélio (3,4). A difração de raios X (DRX) confirmou picos característicos da estrutura cúbica do espinélio invertido, sem fases secundárias, indicando alta pureza (8).

A análise térmica por TG/DTG evidenciou estabilidade até 800 °C, com mínima perda de massa atribuída à oxidação superficial (5). O espectro FTIR mostrou bandas típicas dos sítios metal-oxigênio da ferrita e a presença de grupos hidroxila adsorvidos (6). A composição elementar por FRX revelou proporções próximas à fórmula teórica, corroborando a pureza do material (7).

A morfologia observada por MEV indicou partículas rugosas e aglomerados com tamanho entre 0,5 e 2 μm , favorecendo a dispersão e a formação de sítios ativos (Figura 1) (3). A análise BET indicou baixa área superficial (2,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e microporosidade reduzida, característica de ferritas não suportadas (9).

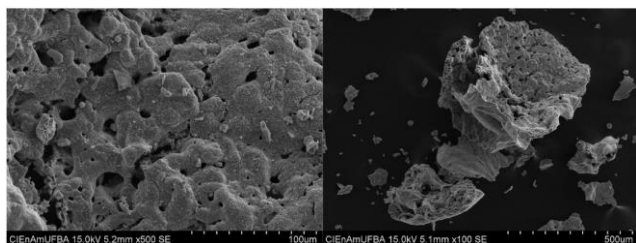


Figura 1. Micrografia de MEV da NiFe_2O_4 .

Nos testes catalíticos em SCWG do cavaco de eucalipto, os rendimentos de hidrogênio variaram de 10,08 a 25,09 %mol/mol, com maior produção observada a 500 °C, 20 min, 5 % catalisador e 10 % biomassa (1-9). Temperaturas mais elevadas intensificaram reações endotérmicas, como a reforma a vapor, favorecendo o aumento do H_2 [9]. O Diagrama de Pareto (Figura 2) mostrou que somente a temperatura teve efeito estatisticamente significativo (coeficiente +3,69, $p = 0,006$) na produção de hidrogênio, enquanto catalisador, tempo e biomassa não apresentaram influência isolada relevante (7-8).

Este resultado reforça que a temperatura é o parâmetro chave para ativar as reações endotérmicas na SCWG sob

condições supercríticas (9). Recomenda-se fixá-la para investigar as interações entre tempo, biomassa e catalisador, buscando otimizar a eficiência do processo (9).

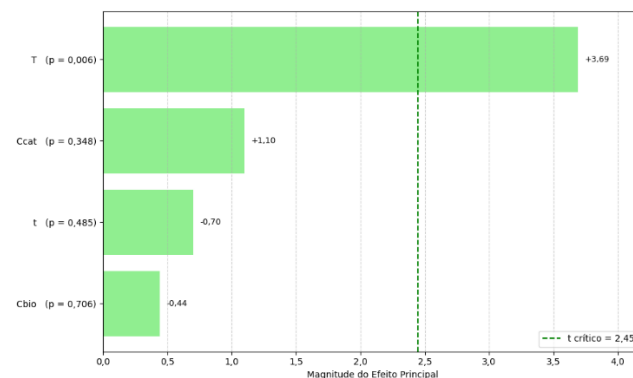


Figura 2. Diagrama de Pareto com efeitos principais e p-valores para a resposta H_2 .

Conclusões

A ferrita de níquel apresentou estrutura adequada, boa estabilidade térmica e desempenho catalítico promissor na SCWG, com rendimento máximo de H_2 (25,09 %) compatível com a literatura. A temperatura foi o fator mais influente, devendo ser fixada em planejamentos futuros. O catalisador NiFe_2O_4 se destaca como alternativa eficiente e sustentável para a produção termoquímica de hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Suzano Papel e Celulose, à CAPES (001) e à FAPESB via INCITERE (PIE0008/22) pelo apoio financeiro.

Referências

1. A. C. P. Borges; J. A. Onwudili; H. M. C. Andrade; C. T. Alves; A. Ingram; S. A. B. Vieira de Melo; E. A. Torres. *The Journal of Supercritical Fluids* **2019**, 145, 8–15.
2. D. Ramirez; C. A. Luengo; A. Valle. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, 113, 109257.
3. M. Ghavami; A. Ebrahimi; A. R. Kamali. *Ceramics International* **2022**, 48, 15488–15495.
4. Powder Diffraction File. JCPDS 74-2081, International Centre for Diffraction Data **2003**.
5. C. M. Vara Prasad; K. V. R. Murthy; V. V. Rao. *Materials Research Express* **2018**, 5, 115036.
6. S. Sen; M. Mishra; A. Pal. *Spectrochimica Acta Part A* **2015**, 137, 963–969.
7. A. C. P. Borges; J. A. Onwudili; H. M. C. Andrade; C. T. Alves; A. Ingram; S. A. B. Vieira de Melo; E. A. Torres. *Energies*, 156, 104688.
8. D. E. Bruns; I. S. Scarminio; B. de Barros Neto. 2. ed.; Editora da UNICAMP: Campinas **2001**.
9. H. Chen; W. Zhang; Y. Li; H. Wang. *Renewable Energy* **2023**, 210, 118587.