

# Produção de hidrogênio renovável por reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores suportados em sílica proveniente de biomassa residual

Juliana S. Santos<sup>1\*</sup>, Robinson L. Manfro<sup>1</sup>, Mariana M. V. M. Souza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Athos da Silveira Ramos 149, Bloco E, CEP 21941-909, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. \*jussantos@eq.ufrj.br

## Resumo/Abstract

**RESUMO** – O hidrogênio destaca-se como uma das apostas para a energia do futuro, por conta da sua disponibilidade e flexibilidade de produção. É essencial desenvolver tecnologias que utilizem matérias-primas renováveis para a obtenção de hidrogênio de forma mais sustentável. Nesse contexto, o presente trabalho visa a produção de hidrogênio a partir do etanol utilizando catalisadores suportados em sílica proveniente de biomassas como a casca do arroz e o bagaço de cana. Catalisadores de NiSi foram sintetizados através de impregnação úmida, e caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X e redução a temperatura programada. O catalisador suportado em sílica preparada a partir da casca de arroz apresentou maiores conversões e rendimento na reforma a vapor do etanol em temperaturas de 400 a 600 °C. Ambos os catalisadores apresentaram boa estabilidade durante 30 h de reação a 500 °C, sendo que houve maior formação de coque no catalisador derivado da casca de arroz.

**Palavras-chave:** hidrogênio, etanol, reforma, níquel, sílica.

**ABSTRACT** - Hydrogen stands out as one of the key candidates for the energy of the future due to its availability and production flexibility. It is essential to develop technologies that use renewable raw materials to produce hydrogen more sustainably. In this context, the present study aims to produce hydrogen from ethanol using catalysts supported on silica derived from biomass such as rice husks and sugarcane bagasse. NiSi catalysts were synthesized through wet impregnation and characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and temperature-programmed reduction. The catalyst supported on silica prepared from rice husks showed higher conversions and yield in ethanol steam reforming at temperatures ranging from 400 to 600 °C. Both catalysts demonstrated good stability during 30 h of reaction at 500 °C, although the catalyst derived from rice husks exhibited higher coke formation.

**Keywords:** hydrogen, ethanol, reforming, nickel, silica.

## Introdução

Os combustíveis fósseis dominam a geração de energia, mas emitem gases de efeito estufa e poluentes que causam chuva ácida. A escassez de reservas impulsiona a busca por fontes renováveis, alinhadas à sustentabilidade global.

O hidrogênio destaca-se como uma alternativa energética devido à sua disponibilidade, versatilidade de utilização e flexibilidade de produção, sendo uma fonte limpa e segura, com aplicações na geração de calor, eletricidade e na indústria química, como na produção de amônia e metanol. Assim, a substituição dos combustíveis fósseis por energias mais limpas, como o hidrogênio, torna-se fundamental para a descarbonização dos sistemas energéticos.

O etanol é uma matéria-prima promissora para a produção de hidrogênio, pois além de ser renovável, possui uma grande disponibilidade, visto que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol, com 35,61 bilhões de litros produzidos em 2023/2024 de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2024). Visando a máxima produção de hidrogênio com o menor custo, é

necessário catalisadores adequados, além da otimização de parâmetros como: razão vapor/carbono, temperatura e pressão (1). Catalisadores a base de níquel são os mais utilizados na reforma a vapor devido à sua alta atividade catalítica e baixo custo em comparação aos metais nobres como Pt, Rh e Ru (2). No entanto, os catalisadores de níquel são mais propensos à desativação por formação de coque.

O suporte é essencial para a dispersão do material ativo do catalisador, devendo ser quimicamente estável e possuir alta área específica. Sendo assim, a sílica é um excelente material de suporte devido às suas propriedades químicas e físicas, como sua alta área específica e estabilidade térmica (3).

Com isso, esse trabalho visa estudar o efeito da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol com a utilização de catalisadores de níquel suportados em sílica. A sílica foi obtida a partir de biomassa de resíduos gerados do cultivo do arroz (casca de arroz) e da cana de açúcar (bagaço de cana), duas matérias primas também renováveis e em abundância no Brasil. Segundo a Companhia Nacional de

Abastecimento, foram gerados aproximadamente 2,1 milhões de toneladas de casca de arroz e 199,7 milhões de toneladas de bagaço de cana na safra de 2023/2024 (CONAB, 2024).

## Experimental

### *Preparação dos catalisadores*

Os catalisadores de Ni foram suportados em SiO<sub>2</sub> proveniente da casca do arroz e do bagaço de cana. A extração de sílica da casca do arroz foi realizada através de um pré-tratamento e posterior queima. A casca de arroz já lavada foi tratada com uma solução de HCl 1M, sendo 20 mL de solução por grama de casca, e essa mistura levada a estufa por 1 h a 100 °C. Posteriormente, foi realizada a neutralização através de lavagem e deixado 24 h em temperatura ambiente para redução da umidade, seguido de secagem em estufa por 12 h a 70 °C. Por fim foi realizada a queima na mufla a 600 °C por 6 h com gradiente de temperatura de 2 °C/min (4). Já a extração de sílica do bagaço de cana foi feita através da lavagem, secagem em estufa e queima em mufla por 2 h a 750 °C, seguida de tratamento com HCl e NaOH. As cinzas do bagaço foram suspensas em HCl 1M na proporção 1:6 p/v, e mantida em agitação constante por 2 h em temperatura ambiente, para posterior filtragem e lavagem com água quente até a neutralização do pH e secagem na estufa a 100 °C por 5 h. Em seguida, a cinza tratada com ácido foi dispersa em NaOH 1M, com proporção 1:8 p/v, e levada a aquecimento por 1 h a 90 °C com agitação constante. Após esfriar a mistura, o resíduo da cinza foi filtrado e lavado com água quente, onde o filtrado teve o seu pH ajustado para 7 com HCl 2,5M e deixado a temperatura ambiente para a decantação da sílica, que posteriormente foi filtrada, lavada com água quente e seca a 100 °C em estufa por 5 h (5).

Os catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> foram preparados por impregnação úmida, com a utilização de nitrato de níquel hexahidratado como precursor. O nitrato de níquel foi dissolvido em 200 mL de água milli-Q com uma quantidade determinada visando um teor de 20% em massa de NiO. A solução de nitrato de níquel e a sílica foram adicionados a um balão de fundo redondo com agitação de 100 rpm por 2 h em banho de glicerol no rotaevaporador. Após as 2 h, o banho de glicerol foi aquecido a 60 °C e foi realizado vácuo no sistema para a secagem do material. O balão foi levado a estufa por 12 h a 100 °C para a secagem completa e posteriormente o catalisador foi calcinado em fluxo de ar de 60 mL/min a 600 °C com rampa de 10 °C/min pelo período de 3 h. Por fim, o catalisador calcinado foi macerado para realização das caracterizações e reações.

### *Caracterização dos catalisadores*

A composição química dos suportes e o teor de NiO impregnado foram determinados por fluorescência de raios X (FRX), com amostras na forma de pó. As análises foram

realizadas utilizando um equipamento Rigaku Primini, equipado com uma fonte de raios X de paládio.

A análise das fases cristalinas dos materiais foi realizada por meio de difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um Rigaku Miniflex II, equipado com monocromador de grafite e radiação CuK $\alpha$  (30 kV e 15 mA). As medidas foram obtidas em uma faixa angular de 5° a 90°, com incrementos de 0,05° a cada 2 segundos entre os pontos. A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando a base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, EUA).

As propriedades texturais, incluindo área específica, volume e tamanho de poros, foram determinadas por fisisorção de nitrogênio a -196 °C. As análises empregaram os métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), utilizando um equipamento Micromeritics TriStar II 3020.

A redução à temperatura programada (TPR) permite estabelecer a temperatura de redução a ser utilizada nos testes catalíticos. O TPR foi realizado em uma unidade multipropósito acoplado a um espectrômetro de massas QMG-200 Prisma Plus (Pfeifer), onde um pré-tratamento para a secagem da amostra foi realizado a uma vazão de 30 mL/min de argônio e temperatura de 150 °C com taxa de aquecimento 10°C/min durante 1 h. Após o pré-tratamento, o sistema foi resfriado e a estabilização do sinal de hidrogênio conferida. Por fim, aqueceu-se a amostra da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de 10°C/min e uma vazão de 30 mL/min de uma mistura de 2,0% de H<sub>2</sub>/Ar.

A formação de coque durante os testes de estabilidade foi avaliada por meio de análise termogravimétrica (ATG) dos catalisadores após a reação, utilizando o equipamento TA SDT-Q600. As amostras foram aquecidas até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob uma vazão de ar sintético de 100 mL/min.

### *Avaliação catalítica*

A reforma a vapor foi realizada em um reator de quartzo, de leito fixo, à pressão atmosférica, com alimentação de uma solução de 10% de etanol. Primeiramente, os catalisadores foram reduzidos a temperatura determinada através de análise de TPR. A solução de etanol é alimentada à unidade reacional através de uma bomba de HPLC, sendo vaporizada em fluxo de He a 129 mL/min num vaporizador a 200 °C, as linhas e as válvulas também são mantidas à 200 °C para evitar condensação da solução. Os produtos gerados na reação passam por um condensador onde circula água a 10 °C, ocorrendo assim a separação das fases líquidas e gasosas, sendo a fase líquida analisada por cromatografia líquida (HPLC) e a fase gasosa por cromatografia a gás (CG), a partir de amostras retiradas de 30 em 30 minutos durante 3 h de reação. Para a realização da reação foi utilizada uma proporção catalisador/carbeto de 1:5, sendo 75 mg de catalisador e 375 mg de carbeto, reduzidos in situ

por uma mistura de 30 mL/min de H<sub>2</sub> e 60 mL/min de N<sub>2</sub>, a 650 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 10 °C /min. As temperaturas avaliadas foram 400, 500 e 600 °C, durante 3 h cada.

A análise da fase líquida foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC) Shimadzu, modelo Prominence, com detector UV/Vis e coluna Bio-Rad, modelo Aminex HPX-87H. A fase móvel utilizada nas análises foi de 0,01 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com uma vazão de 0,6 mL/min. A análise da fase gasosa foi realizada em cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2014, onde o He foi utilizado como gás de arraste e a coluna (Carboxen 1010) mantida a 40°C por 25 min, posteriormente sendo aquecida a 120°C com taxa de 10°C/min mantendo essa temperatura por 10 min. O detector TCD manteve-se a 250°C e os injetores a 120°C.

A avaliação da estabilidade foi realizada a 500°C, sendo que as outras condições reacionais se mantiveram as mesmas dos testes de temperatura. A granulometria utilizada para o catalisador foi entre 0,125-0,106 mm e para o carvão entre 0,250-0,180 mm de modo a facilitar a separação para posteriores análises de caracterização. Os produtos foram analisados de hora em hora durante 30 h de reação, sendo no primeiro dia de reação as primeiras 8 h avaliadas e no segundo dia de reação as últimas 7 h avaliadas (da 24<sup>a</sup> até a 30<sup>a</sup> hora de reação).

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos catalisadores

A composição dos catalisadores, determinada pela análise de FRX, é apresentada na Tabela 1. A sílica extraída do arroz e do bagaço apresentou purezas de 97% e 92%, respectivamente, sendo a principal impureza a alumina. Consequentemente, os catalisadores sintetizados mostraram uma pequena porcentagem de alumina em sua composição. O teor de NiO está próximo da composição nominal (20 %), mostrando que a impregnação foi satisfatória.

**Tabela 1.** Composição química (% mássica) dos catalisadores.

| Catalisador | SiO <sub>2</sub> | NiO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------|------------------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| NiSi Arroz  | 73,1             | 22,7 | 2,5                            | 0,12             | 0,44                           |
| NiSi Bagaço | 66,3             | 26,6 | 2,7                            | 0,87             | 0,41                           |

Os difratogramas obtidos para os catalisadores NiSi do arroz e do bagaço, após calcinação, redução e uso nos testes de estabilidade, estão representados na Figura 1 e na Figura 2, respectivamente. A sílica proveniente da casca de arroz tem natureza basicamente amorfa. O suporte de sílica proveniente do bagaço de cana apresentou picos da impureza K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 01-1003), pois embora os teores de K e Fe sejam baixos esse composto tem alta

cristalinidade. Com a redução pode-se observar a presença de SiO<sub>2</sub> cristalina através de picos nos ângulos 2θ iguais a 22,0° e 36,1° (JCPDS 39-1425). Esses comportamentos não foram observados para o suporte proveniente da casca de arroz.

Nos difratogramas dos catalisadores calcinados, observa-se a presença dos picos de óxido de níquel (NiO) nos ângulos 2θ iguais a 37,3°, 43,3°, 62,9°, 75,5° e 79,5° (JCPDS 47-1049), confirmando a conversão de nitrato de níquel em óxido de níquel pela calcinação. Nos catalisadores reduzidos, nota-se o desaparecimento dos picos de NiO e o surgimento de picos nos ângulos 2θ iguais a 44,5°, 51,9° e 76,4° (JCPDS 04-0850), referentes ao níquel metálico, o que sugere uma boa eficiência na redução do óxido de níquel em Ni metálico.

O tamanho de cristalito do Ni metálico foi calculado pela Equação de Scherrer usando o pico de 44,5° e a dispersão calculada pela fórmula:

$$D = \frac{6 V_m}{d_{hkl} A_m} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: D é a dispersão, V<sub>m</sub> é o volume atômico do Ni (0,0109 nm<sup>3</sup>), A<sub>m</sub> é área superficial de um átomo de Ni (0,0649 nm<sup>2</sup>) e d<sub>hkl</sub> é o tamanho médio do cristalito, em nm. O resultado é mostrado na Tabela 2, onde observa-se que ambos os catalisadores possuem tamanho de cristalito e dispersão metálica parecidos, e que se mantêm após as 30 h de reação, indicando sua estabilidade.

**Tabela 2.** Tamanho de cristalito de Ni<sup>0</sup> e dispersão metálica.

| Catalisador | Após redução               |               | Após reação                |               |
|-------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
|             | Tamanho de cristalito (nm) | Dispersão (%) | Tamanho de cristalito (nm) | Dispersão (%) |
| NiSi Arroz  | 25,5 ± 0,5                 | 3,95          | 20,5 ± 1,3                 | 4,92          |
| NiSi Bagaço | 22,3 ± 0,4                 | 4,52          | 21,7 ± 0,8                 | 4,64          |

Após 30 h de reação, tanto o NiSi derivado da casca de arroz quanto o NiSi obtido do bagaço de cana apresentaram formação de coque, como pode ser visto pelo pico em 2θ igual a 26°. Embora tenha sido realizada uma peneiração para a separação entre o carvão e o catalisador, a separação completa não foi alcançada. Como resultado, traços de carvão foram observados nos difratogramas de ambos os catalisadores após os testes de estabilidade.

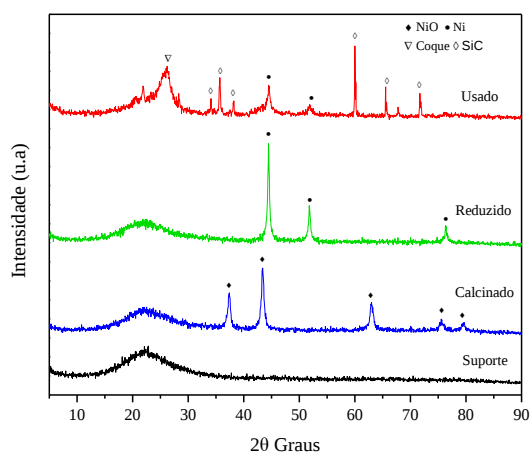


Figura 1. Difratomogramas do catalisador NiSi do arroz.

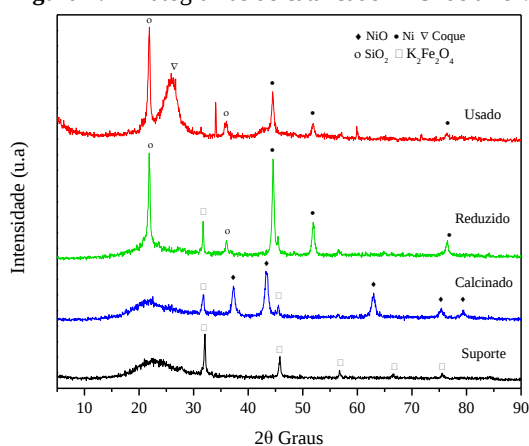


Figura 2. Difratomogramas do catalisador NiSi do bagaço.

A área específica, volume e tamanho de poros do suporte utilizado estão apresentados na Tabela 3. A sílica proveniente da casca do arroz possui uma maior área específica quando comparada a sílica do bagaço de cana, porém em relação a volume e tamanho de poros a sílica do bagaço de cana possui valores maiores que a sílica da casca do arroz.

Tabela 3. Análise textural dos suportes.

| Suporte   | Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Diâmetro médio de poros (Å) |
|-----------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| Si arroz  | 216                                        | 0,28                                               | 53                          |
| Si bagaço | 150                                        | 0,40                                               | 76                          |

A Figura 3 mostra os perfis de redução dos catalisadores em função da temperatura. O catalisador proveniente do arroz apresentou pico de redução em torno de 450°C. O catalisador NiSi do bagaço apresentou um pico menor e deslocado para maior temperatura, em torno de 650°C, mostrando maior interação do níquel com o suporte. Com

isso, para melhor comparação dos resultados, ambos os catalisadores foram reduzidos a 650°C durante 1 h.

Os graus de redução do NiO dos catalisadores NiSi do arroz e do bagaço foram calculados através da área total abaixo das curvas de TPR, sendo eles de 100% e 90%, respectivamente.

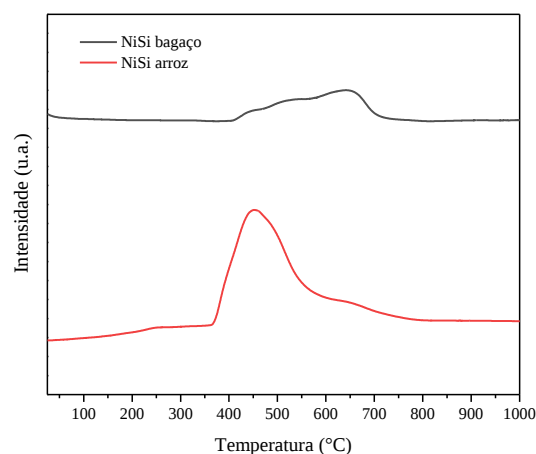
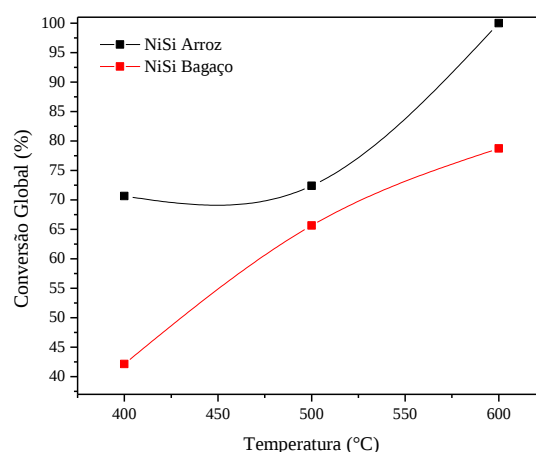


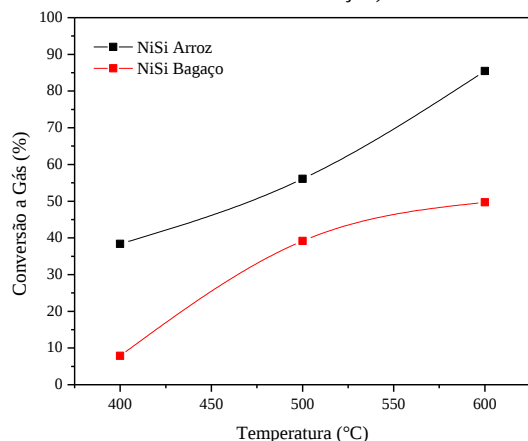
Figura 3. Perfis de TPR dos catalisadores.

### Testes de Temperatura

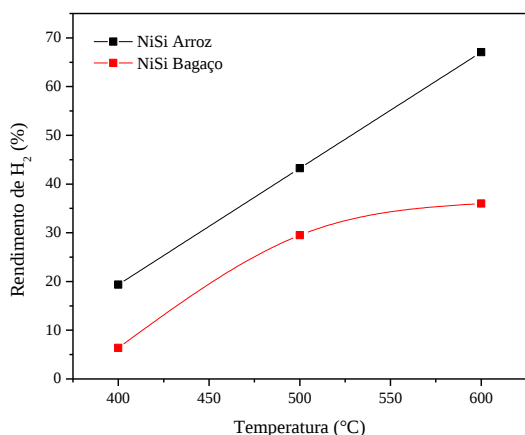
O aumento da temperatura ocasionou em um aumento da conversão global (Figura 4), da conversão a gás (Figura 5) e do rendimento de H<sub>2</sub> (Figura 6), resultado esse esperado visto que a reação de reforma a vapor do etanol é endotérmica. Observou-se também que o catalisador NiSi proveniente da casca do arroz possui maiores valores de conversão e rendimento, o que pode ser explicado por possuir menos impurezas em sua estrutura e por apresentar um maior grau de redução do que o catalisador obtido a partir do bagaço de cana.



**Figura 4.** Conversão global em função da temperatura (valores médios de 3h de reação).



**Figura 5.** Conversão a Gás em função da temperatura (valores médios de 3h de reação).

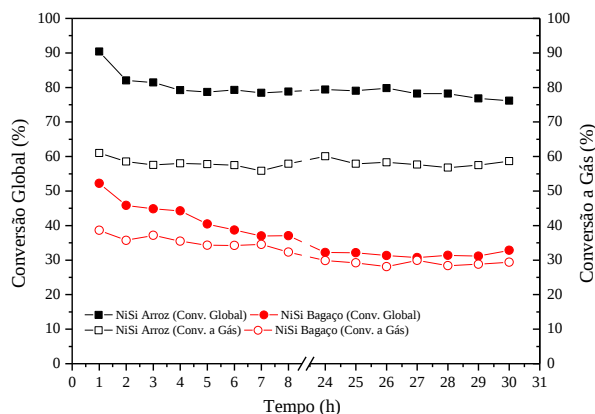


**Figura 6.** Rendimento de H<sub>2</sub> em função da temperatura (valores médios de 3h de reação).

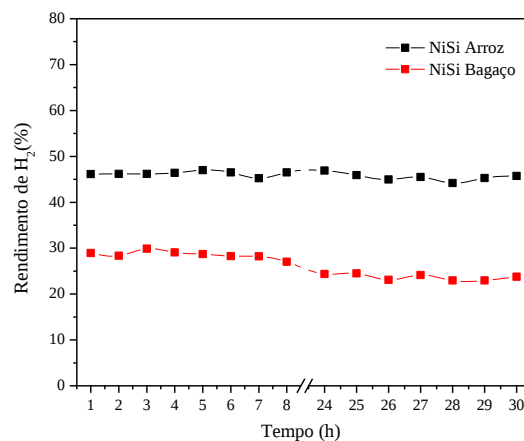
#### Teste de Estabilidade

Os testes de estabilidade catalítica foram realizados a 500°C, e pode-se observar uma estabilidade ao longo das 30h de reação para ambos os catalisadores.

A conversão global (Figura 7) diminuiu levemente para o NiSi da casca de arroz, sendo que essa queda foi um pouco maior para o catalisador NiSi do bagaço (em torno de 10%). Além disso, pode-se observar que o catalisador proveniente da casca de arroz mostrou-se mais eficiente em conversão e rendimento assim como observado nos testes de temperatura. Em relação a conversão a gás (Figura 7) e ao rendimento de H<sub>2</sub> (Figura 8) ambos os catalisadores se mantiveram bem estáveis e com melhores resultados para o NiSi da casca de arroz.

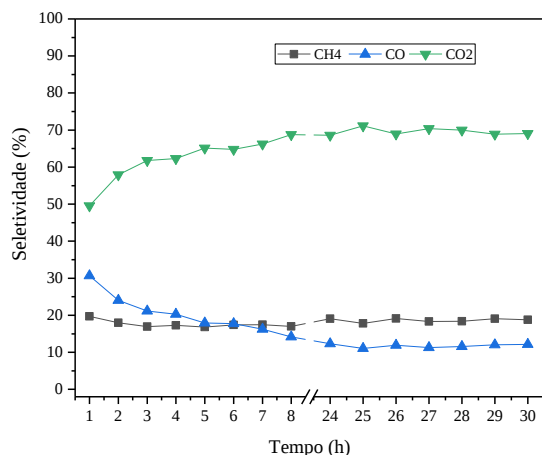


**Figura 7.** Conversão Global e Conversão a Gás a 500°C em função do tempo.

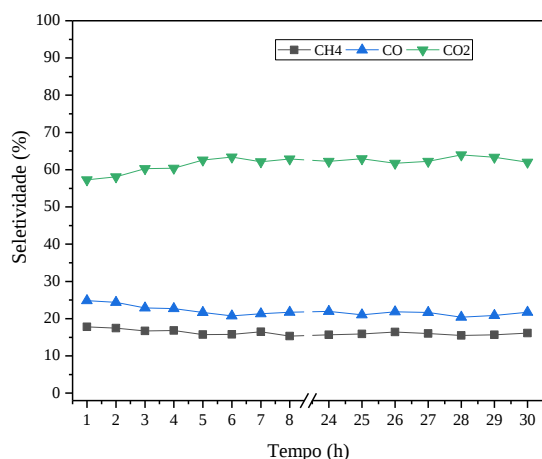


**Figura 8.** Rendimento de H<sub>2</sub> a 500°C em função do tempo.

A seletividade dos produtos contendo carbono para o NiSi da casca do arroz e para o NiSi do bagaço de cana estão representados, respectivamente, na Figura 9 e Figura 10. Os resultados mostram uma maior seletividade para o CO<sub>2</sub> e uma pequena formação de subprodutos como o CO e CH<sub>4</sub>, o que está de acordo com o mecanismo da reforma a vapor do etanol, mostrando que essa reação está sendo favorecida ao longo das 30 h. Não se observou a formação de eteno, derivado da desidratação do etanol, o que indica a baixa acidez do suporte.



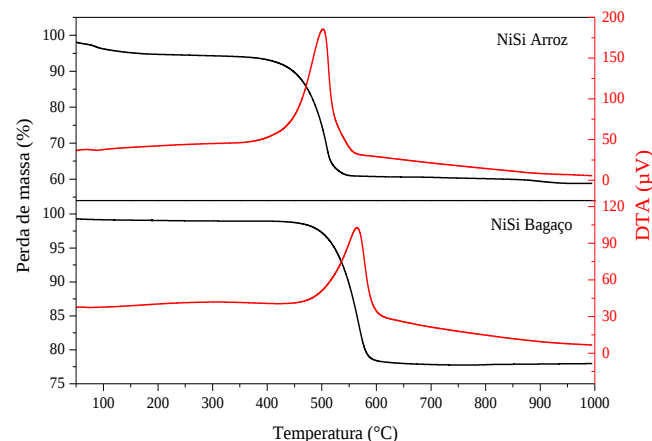
**Figura 9.** Seletividade de subprodutos para o NiSi do arroz a 500°C em função do tempo.



**Figura 10.** Seletividade de subprodutos para o NiSi do bagaço a 500°C em função do tempo.

A análise termogravimétrica (TGA) dos catalisadores após as 30 h de reação permitiu avaliar a perda de massa que está relacionada com a formação de coque durante a reação. Na Figura 11 pode-se observar que para o catalisador proveniente da casca do arroz a perda de massa foi em torno de 40%, já a relacionada ao catalisador do bagaço de cana, essa perda foi menor, em torno de 20%, mostrando que houve uma formação de coque em ambos os catalisadores, como também observado no DRX. O catalisador proveniente da casca de arroz apresentou uma taxa de formação de coque de 9,4 mmol de C/ g<sub>cat.</sub> h. mol C convertido, já o proveniente do bagaço de cana apresentou uma taxa menor, de 7,8 mmol de C/ g<sub>cat.</sub> h. mol C convertido. O perfil de análise térmica diferencial (DTA) mostrou um pico em 500 °C para o NiSi da casca de arroz e 560 °C para o NiSi do bagaço, indicando um coque de natureza mais amorfa para o primeiro, já que o coque amorfo

tende a ter menor temperatura de queima que o coque grafitico (6).



**Figura 11.** Análise termogravimétrica do NiSi do arroz e do bagaço pós-reação.

## Conclusões

Os catalisadores de níquel suportados em sílica derivada de biomassa residual demonstraram boa estabilidade durante 30 h de reação a 500 °C, apesar da formação de coque. No entanto, o rendimento H<sub>2</sub> foi baixo para ambas as fontes de sílica, alcançando cerca de 50% com a sílica obtida da casca de arroz e 30% com a sílica proveniente do bagaço de cana. Esses resultados indicam a necessidade de incorporar um promotor para aprimorar a atividade catalítica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Greentec/UFRJ pelas análises de fisissorção de N<sub>2</sub>.

## Referências

1. R. Patel in Anais do 3º International Conference on Multidisciplinary Research & Practice, Gujarat, 2016, 4, 104-107.
2. K.W. Jun; H.S. Roh; K.V.R. Chary, *Cat. Surv. Asia.*, **2007**, 11, 97-113.
3. P.S. Shinde; P.S. Suryawanshi; K.K. Patil; V.M. Belekar; S.A. Sankpal; S.D. Delekar; S.A. Jadhav, *J. Compos. Sci.* **2021**, 5(3), 75.
4. S. Kamari; F. Ghorbani, *Biomass Convers. Biorefin.*, **2021**, 11(6), 3001–3009.
5. P. Chindaprasirt; U. Rattanasak, *Scientific Reports*, **2020**, 10 (1), 9890.
6. S. Damyanova; B. Pawelec; R. Palcheva; Y. Karakirova; M.C. Capel Sanchez; G. Tyuliev; E. Gaigneaux; J.L.G. Fierro, *Appl Catal B Environ*, **2018**, 225, 340-353.