

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDRIELLY DE OLIVEIRA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE Ni/Al₂O₃ PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

**Bagé
2023**

ANDRIELLY DE OLIVEIRA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE Ni/Al₂O₃ PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal do
Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Profa Dra Ana Rosa Costa
Muniz

Coorientador: Prof Dr Fernando Junges

**Bagé
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B862s Brito, Andrielly

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE Ni/Al₂O₃ PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO ETANOL /
Andrielly Brito.

64 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -- Universidade
Federal do Pampa, DOUTORADO EM CIÊNCIA ANIMAL, 2023.

"Orientação: Ana Rosa Muniz".

1. Energia. 2. Etanol. 3. Catalisador. 4. Hidrogênio verde.
I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

ANDRIELLY DE OLIVEIRA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE Ni/Al₂O₃ PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 08 de fevereiro de 2023.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Rosa Costa Muniz
Orientadora
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Fernando Junges
Coorientador

(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda

(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 08/02/2023, às 19:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE DENES ARRUDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 07:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **FERNANDO JUNGES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 08:27, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1047458** e o código CRC **FA808DA2**.

Referência: Processo nº 23100.002091/2023-90 SEI nº 1047458

RESUMO

A matriz energética mundial apresenta, prioritariamente, a geração de eletricidade por meio da queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. Porém os compostos gasosos liberados nessa queima trazem danos à saúde da população e ao meio ambiente, através da emissão de poluentes atmosféricos como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre, este último com possibilidade de formação de chuva ácida.

Visando a produção de energia mais limpa e ecologicamente correta, nas últimas décadas o hidrogênio vem se destacando como a fonte de energia elétrica mais viável para o futuro. Uma forma de produzir hidrogênio é através da reação catalítica de reforma a vapor do etanol. O catalisador tem por objetivo acelerar a reação, aumentando a produtividade do processo. A proposta desse trabalho é sintetizar um catalisador heterogêneo metálico, mais especificamente, catalisador a base de Ni, suportado em alumina, com diferentes teores metálicos, 10, 20 e 30 %. Para isso foi usado um método de impregnação via úmida. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados física e quimicamente, através de ensaios fisissorção por nitrogênio (BET) e Difração de Raio-X (DRX). O catalisador escolhido para a realização das análises de caracterização e seguinte aplicação nas reações de reforma a vapor do etanol foi o de 30Ni/Al₂O₃, apresentou uma área superficial, volume de poros e diâmetro de poros de 34,16 m²/g, 0,087 cm³/g e 2,5 nm, respectivamente, o material classifica-se como mesoporoso, de acordo com as classificações apresentadas pela IUPAC. Por fim foram realizados três testes para conduzir a reação de reforma a vapor do etanol com o catalisador 30Ni/Al₂O₃, sendo o primeiro com o catalisador comercial, em uma temperatura de 500 °C, e segundo, em uma temperatura de 500 °C, e terceiro, em uma temperatura de 700 °C, com o catalisador produzido. Os gases coletados ao longo das reações foram submetidos à cromatografia gasosa para medição da concentração de hidrogênio, resultando, nos três testes, em 79,69 %, 78,38 % e 94,03 %, respectivamente. Com os experimentos realizados foi possível observar que, na temperatura de 700 °C ocorreu maior produção de hidrogênio. Além disso, o catalisador sintetizado foi mais seletivo, quando comparado com o catalisador comercial, produzindo menor quantidade de subprodutos, principalmente CH₄.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Energia. Etanol. Catalisador. Hidrogênio verde.

ABSTRACT

The world energy matrix primarily presents the generation of electricity through the burning of fossil fuels such as coal, oil and natural gas. However, the gaseous compounds released in this burning are harmful to the health of the population and the environment as it results in the emission of atmospheric pollutants such as carbon monoxide, nitrogen oxides, and sulfur dioxide, the latter with the possibility of causing acid rain.

Aiming to produce cleaner and more environmental friendly energy, hydrogen has been recognized as the most viable source of electricity for the future. One way to produce hydrogen is through the catalytic reaction of ethanol steam reforming. The use of the catalyst accelerates the reaction, increasing the process productivity. The objective of this work is to synthesize a heterogeneous metallic catalyst, specifically, a Ni-based catalyst supported on alumina, with different metallic contents, 10, 20, and 30 %. For this, a wet impregnation method was used. The synthesized catalysts were physically and chemically characterized through nitrogen physisorption (BET) and X-Ray Diffraction (DRX) tests. The catalyst chosen for the characterization and subsequent application in the ethanol steam reforming reactions was the 30Ni/Al₂O₃, which had a surface area, pore volume, and pore diameter of 34.16 m²/g, 0.087 cm³/g, and 2.5 nm, respectively. The material was classified as mesoporous, according to the classifications presented by IUPAC. Finally, three tests were performed to conduct the ethanol steam reforming reaction with the 30Ni/Al₂O₃ catalyst, the first with the commercial catalyst, at a temperature of 500 °C, the second at a temperature of 500 °C, and the third at a temperature of 700 °C, with the synthesized catalyst. The gases collected throughout the reactions were subjected to gas chromatography to measure the hydrogen concentration, resulting in 79.69 %, 78.38 %, and 94.03 % for the three tests, respectively. According to the results, it was possible to observe that at a temperature of 700 °C, the production of hydrogen increased. In addition, the synthesized catalyst was more selective when compared to the commercial catalyst, producing a smaller amount of by-products, mainly CH₄.

Keywords: Sustainability. Energy. Ethanol. Catalyst. Green hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nível de energia	24
Figura 2 - Diagrama de Linus Pauling	25
Figura 3 - Tabela Periódica	25
Figura 4 - Níveis eletrônicos na tabela periódica.....	26
Figura 5 - Ilustração do reator tubular	33
Figura 6 - Linha de reação dos testes catalíticos do estudo de Barbosa (2008)	33
Figura 7 - DRX do catalisador de 30% Ni/Al ₂ O ₃	34
Figura 8 - Alumina comercial P.A	35
Figura 9 - Procedimento experimental para o preparo do suporte	36
Figura 10 - Balança Analítica	36
Figura 11 - Vidrarias utilizadas no preparo do catalisador	37
Figura 12 - Sal e suporte pesados	38
Figura 13 - Banho Termostático Agitado	39
Figura 14 - Mufla	40
Figura 15 - Análise da área superficial	41
Figura 16 - Isotermas de Adsorção IUPAC	41
Figura 17 - Histereses-IUPAC	42
Figura 18 - Difração de Raio-X.....	43
Figura 19 - Equipamento para análise cromatográfica dos produtos formados	43
Figura 20 - Aparato experimental	45
Figura 21 - Fluxímetro de Bolha	45
Figura 22 - Amostras retiradas da mufla	46
Figura 23 - Isoterma	48
Figura 24 - DRX do catalisador 30Ni/Al ₂ O ₃	49
Figura 25 - Cromatografia gasosa do primeiro e segundo teste.....	50
Figura 26 – Cromatografia gasosa do segundo e terceiro teste.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Aplicações de catalisadores do grupo da platina suportado	21
Quadro 2 - Aplicações dos diferentes tipos de catalisadores	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos químicos sintéticos que utilizam catálise em seu processo	19
Tabela 2 - Solução aquosa de Ni (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	38
Tabela 3 - Parâmetros do GC	44
Tabela 4 - Ensaio Catalítico.....	49
Tabela 5 - Resultados do primeiro teste.....	50
Tabela 6 - Resultados do segundo teste	51
Tabela 7 - Condições operacionais do segundo e terceiro teste.....	51
Tabela 8 - Resultados do terceiro teste.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	- Reforma Autotérmica
BET	- <i>Brunauer Emmett-Teller</i>
BJH	- <i>Barrett-Joyner Halenda</i>
DRX	- Difração de Raio X
EDX	- Energia Dispersiva de Raio X
GC	- Cromatógrafo Gasoso
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	- Espectroscopia no Infravermelho
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
POX	- Oxidação Parcial
RMN 13C	- Ressonância Magnética Nuclear de 13°C
RTP	- Redução de Temperatura Programada
SR	- Reforma a vapor
TCC	- Trabalho de Conclusão de Curso
TCD	- <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TGA	- Termogravimetria
TPD-CO ₂	- Dissorção de CO ₂ programada por temperatura
TPR	- Redução Programada de Temperatura
UNIPAMPA	- Universidade Federal do Pampa
XPS	- Espectroscopia de Fotoemissão de Elétrons

SUMÁRIO

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Catálise	16
3.1.1 Catálise Homogênea.....	18
3.1.2 Catálise Enzimática.....	18
3.1.3 Catálise Heterogênea.....	18
3.2 Tipos de catalisadores.....	20
3.3 Síntese de suportes catalíticos.....	27
3.4 Hidrogênio	28
3.5 Síntese catalítica de hidrogênio	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Preparo do suporte	35
4.2 Preparo do catalisador de Ni/Al ₂ O ₃	37
4.3 Métodos de caracterização Físico-Química.....	40
4.3.1 Fisissorção por nitrogênio	40
4.3.2 Difração de Raio-X	42
4.3.3 Cromatografia gasosa	43
4.4 Experimentos de reforma a vapor do etanol	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 Caracterização do catalisador produzido	46
5.2 Ensaio catalítico.....	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
7 PROPOSTAS FUTURAS	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

Os processos catalíticos estão presentes em cerca de 80 a 90% de todos os processos químicos presentes industriais e isso, faz com que a catálise esteja diretamente ligada à economia mundial. A maior parte da produção de energia no mundo está diretamente ligada com a queima de combustíveis fósseis, com a liberação de poluentes atmosféricos como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre. As usinas geradoras deste tipo de energia são chamadas usinas térmicas ou termelétricas (WURZLER *et al.*, 2016). Neste contexto, o mundo clama por combustíveis mais limpos, com destaque ao hidrogênio, considerado o combustível do futuro, pois sua combustão produz apenas água, sendo a grande aposta tecnológica para a redução de CO₂. Outro assunto que vem ganhando espaço no mundo é o desenvolvimento de catalisadores, tendo como objetivo, como por exemplo, eliminar os poluentes do escapamento de automóveis (por exemplo, NO_x), além de muitas outras aplicações. A utilização de conversores catalíticos está bem pactuada, havendo uma grande demanda para a melhoria desta tecnologia, visando catalisadores de alto desempenho para determinadas reações específicas (CHEN *et al.*, 2021).

Catalisadores são substâncias que tem por finalidade acelerar reações, ou seja, as moléculas reagentes colidem entre si com uma maior velocidade, e conseqüentemente uma reação que levaria um grande período de tempo para ocorrer ou até mesmo nem acontecer, pode suceder em um curto período de tempo com a utilização de um catalisador (FERREIRA *et al.*, 2022). Atualmente, existem três tipos de catalisadores os homogêneos, enzimáticos e heterogêneos. Neste cenário, um catalisador é considerado eficiente quando não agredir o meio ambiente, minimiza a formação de efluentes e que seja capaz de ser recuperado facilmente ao final da reação, sendo essas as principais vantagens de um catalisador. O catalisador escolhido neste trabalho foi o catalisador heterogêneo metálico de níquel (Ni) suportados em alumina comercial (Al₂O₃). Esse catalisador tem a possibilidade de ser recuperado após a reação, reduzindo custos no processo, além de ser seletivo e ativo para a reação proposta de reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio (HARYANTO *et al.*, 2005).

Parte dessa seletividade citada anteriormente pode ser explicada, devido a presença do metal utilizado, Ni, possuir na sua estrutura eletrônica, orbitais

incompletos. No caso do Ni seu orbital d é instável. Porém a seletividade não depende somente do tipo de metal a ser utilizado, onde o metal está diretamente ligado com o precursor, mas também do tipo de suporte, métodos de preparação e condições operacionais, tais como a temperatura e razão molar de etanol/água (BARBOSA, 2008).

O uso de catalisadores heterogêneos é um processo que vem se tornando cada vez mais estudado, justamente por conta do catalisador ser recuperado com facilidade ao final da reação (SILVA, *et al.*, 2018).

A produção de hidrogênio aproxima-se de 920 mil toneladas por ano no Brasil. As empresas que produzem hidrogênio são as siderúrgicas, indústrias de fertilizantes, refinarias de petróleo, indústrias alimentícias, entre outras. Apesar dessa grande demanda, só uma pequena parcela de hidrogênio é utilizada com finalidades energéticas (CORRAES; FREIRE; BARBOSA, 2020).

A reforma a vapor consiste na conversão da mistura vapor d'água e um combustível primário em um gás de síntese (H_2 e CO), podendo resultar num alto rendimento em hidrogênio e ser economicamente viável, pois se pode utilizar o etanol que não é destilado das usinas de álcool e açúcar (IPEN, 2022).

A reforma a vapor do etanol torna o processo de produção do H_2 mais limpo e renovável, pois o etanol é derivado de biomassa e pode ser facilmente obtido a partir de fontes renováveis (LLORCA *et al.*, 2002).

O hidrogênio é um gás que pode ser utilizado em diferentes áreas, uma delas é na indústria automotiva, trazendo inovação de veículos mais limpos e seguros, os chamados carros elétrico ou carros *flex*, movidos a hidrogênio. Esses veículos são híbridos e, estão se tornando o sucesso do momento, pois grandes empresas multinacionais estão apostando suas fichas em veículos híbridos, com bateria reciclável, já existindo projetos por várias montadoras, algumas delas são Toyota, Tesla Motors, Mercedes, Ford, entre outras (NARDINI, 2015; VASCONCELOS *et al.*, 2019).

Além da indústria automotiva, o hidrogênio vem sendo utilizado em células combustíveis, para produção de fertilizantes e também para as refinarias de processamento do petróleo bruto. Observando o contexto da situação em que o planeta se encontra, a recuperação econômica pós-pandemia está se dando pelo simples fato de o número de estratégias nacionais e políticas públicas estarem crescendo em torno da economia do hidrogênio, que tem por objetivo reduzir emissões

de gases do efeito estufa. No Japão, estas estratégias possuem metas de desenvolvimento e redução de custos do hidrogênio e das células a combustível (IEA, 2020; CASTRO *et al.*, 2021).

Visando a produção de energia mais limpa e ecologicamente correta, considerando que ocorra a diminuição de emissão de poluentes atmosféricos e gases do efeito estufa, o presente trabalho propõe a síntese de um catalisador heterogêneo metálico, aplicado na produção de hidrogênio, a partir da reação de reforma a vapor do etanol. Essa reação gera energia mais limpa para o futuro, possibilitando a utilização de recursos renováveis, os quais são acessíveis globalmente (CASANOVAS *et al.*, 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar um catalisador a base de Ni suportado em Al_2O_3 para a produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol.

2.2 Objetivos Específicos

- Adaptar um método de síntese catalítica por impregnação úmida;
- Caracterizar o catalisador produzido pela técnica Difração de Raio-X (DRX) e fisissorção por nitrogênio (BET);
- Realizar reação de reforma a vapor de etanol com o catalisador produzido;
- Analisar por cromatografia gasosa os produtos da reação;
- Comparar o catalisador sintetizado com catalisador comercial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Catálise

Catálise é um fenômeno que estuda os processos catalíticos, que são compostos por materiais chamados de catalisadores. Os catalisadores são substância que tem como objetivo acelerar a transformação química das moléculas assim, uma reação que levaria dias ou anos para ocorrer, pode acontecer em um curto período de tempo com a utilização de um catalisador. Isso ocorre pela diminuição da energia de ativação ou devido à mudança no mecanismo da reação, porém mantendo a energia livre de Gibbs padrão da reação (ΔG°). Apesar de participar do mecanismo reacional, os mesmos não são consumidos ao final do ciclo catalítico, melhor dizendo, são inertes (FERREIRA *et al.*, 2022).

Para que um catalisador seja eficiente é preciso considerar os fatores de seletividade, atividade e estabilidade, onde a seletividade origina-se da característica que um catalisador tem de favorecer a formação de um produto específico, como também minimiza a formação de produtos secundários indesejáveis, já a atividade está diretamente ligada com o aumento da velocidade de uma determinada reação, e a estabilidade, cujo aspecto prático encaminha a quantidade de ciclos reacionais que um catalisador suporta, sem começar a perder sua atividade (TAFAREL, 2018)

A economia mundial está relacionada diretamente com a catálise, pois cerca de 80 a 90 % de todos os processos químicos presentes na indústria são desempenhados cataliticamente com catalisadores heterogêneos (CHEN *et al.*, 2021). Os setores em que a catálise pode ser encontrada são: petroquímica, polímeros, aromas e fragrâncias, petróleo, refino, fármacos, entre outros (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017). Em 2014 o mercado global de catalisadores, envolvendo sua regeneração, girou por volta de 25 bilhões de dólares, onde a estimativa para o crescimento anual foi cerca de 4% até 2024. As patentes sobre catálise no Brasil são de grande importância acadêmica. As atividades de pesquisa na área começaram em 1960 (SCHMAL, 2014).

Nos anos de 1960 e 1970 a catálise se tornou essencial para a indústria petroquímica e de refino de petróleo no Brasil, a partir desta época vários estudos de P&D (Pesquisa e Desenvolvimento) estão sendo desenvolvidos na área, tendo grande destaque no estudo de catalisadores e processos catalíticos. O mercado de

catalisadores no Brasil não é estimulante para a produção em grande escala, por apresentar dificuldades de importações e por questões estratégicas. As empresas que deram início para a produção industrial de catalisadores no Brasil foram, a OXITENO, dando início na década de 1980, onde sua especialização era em catalisadores para a formação de H_2 , mas também para a oxidação do etileno a óxido de etileno, e a Fábrica Carioca de Catalisadores. Em 1984 a Fábrica Carioca de Catalisadores foi construída, com o objetivo de gerar catalisadores de craqueamento de petróleo. Esta empresa tem uma parceria entre a PETROBRAS e a Albemarle Corporation, do qual dedicam-se a produção de petróleo (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017).

No mesmo ano da construção da Fábrica Carioca de Catalisadores o JPL (Jet Propulsion Laboratory), Laboratório de Propulsão a Jato dos Estados Unidos, foi o responsável por desenvolver um catalisador de irídio suportado em uma alumina (Ir/Al_2O_3), sendo ele considerado um verdadeiro marco tecnológico, que além de decompor espontaneamente o monopropelente hidrazina (NH_4) em produtos gasosos, N_2 , H_2 e NH_3 , onde sua operação é realizada em temperaturas e pressões elevadas, um fato que é bastante importante nos acionamentos urgentes sem aquecimento do propulsor, é o acionamento a frio, com este avanço tecnológico outros países como França e a Rússia, desenvolveram catalisadores semelhantes (INPE, 2018).

No ano de 1997 foi fundada a mais forte e representativa sociedade do Brasil e na América do Sul, a SBCat (Sociedade Brasileira de Catálise), tendo como objetivo apoiar as indústrias nacionais, associando projetos específicos e grupos de pesquisa, com o a elevação de pesquisas aplicadas e necessária (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017). A importância do estudo em química catalítica ficou mais notável no início do Século XXI, onde foram oferecidos seis Prêmios Nobel de Química para as pesquisas na área (CHEN *et al.*, 2021; SCHMAL, 2014).

Existem três tipos de catálise, a homogênea, heterogênea e a enzimática (FERREIRA *et al.*, 2022).

Nos tópicos a seguir serão abordados, mais profundamente, assuntos referentes a catálise heterogênea, que é objeto do presente estudo.

3.1.1 Catálise Homogênea

Em geral, na catálise homogênea os reagentes e catalisador estão em uma mesma fase, normalmente líquida. Este tipo de catálise possui alguns empecilhos, sendo eles a alta interação com os componentes do sistema, a separação do catalisador do produto e sua recuperação são mais difíceis, por estarem em uma mesma fase, acarretando em um custo alto do produto final, em função da sua baixa estabilidade térmica, os processos de separação podem causar danos ao catalisador utilizado e gera ampla quantidade de rejeitos. Tendo em vista estes fatores a catálise homogênea se torna limitada industrialmente (FERREIRA *et al.*, 2022).

3.1.2 Catálise Enzimática

As enzimas são catalisadores biológicos, tem a função de acelerar importantes reações do metabolismo dos seres vivos (CATALISA, 2022). São aplicadas nas indústrias têxtil, farmacêutica, de alimentos e de papel e celulose, onde o mercado mundial de enzimas industriais representa 60% do mercado de enzimas (MONTEIRO; SILVA, 2009).

3.1.3 Catálise Heterogênea

Também conhecida como catálise de contato, da qual o catalisador quase sempre está na fase sólida e o substrato na fase gasosa ou líquida (TAFAREL, 2018).

A catálise heterogênea tem como principal diferença, comparada a catálise homogênea, o fato de que na primeira os reagentes estão em uma fase e o catalisador em outra. A catálise heterogênea ocorre na superfície do catalisador pela adsorção dos reagentes, no que diz respeito ao tamanho de poros, quanto maior for a área superficial deste material, maior será seu número de sítios ativos (SILVA, A. P. Da; SANTINI; BRASIL, 2018).

A catálise heterogênea é um processo que envolve reações químicas heterogêneas, e o seu comportamento experimental pode ser previsto através de princípios termodinâmicos, mecânica quântica e cinética química. Para tal estudo é importante conhecer primeiramente os diferentes fenômenos, superficiais e

interfaciais, que interferem na cinética global da reação, tais como a adsorção, os processos de transferência de massa, difusão, assim como as condições de equilíbrio químico (SCHMAL, 2012).

A Tabela 1 mostra alguns produtos químicos da produção mundial que direta ou indiretamente envolvendo a catálise (BASTOS, 1999).

Tabela 1 - Produtos químicos sintéticos que utilizam catálise em seu processo

Produto	Processo catalítico
Ácido Sulfúrico	Oxidação do SO ₂
Etileno	Usado na polimerização catalítica
Amônia	N ₂ + H ₂
Propileno	Usado na polimerização catalítica
Cloro	Eletrocatalise
Uréia	Síntese inicial com processo catalítico
Ácido Nítrico	NH ₃ + O ₂
1,2 dicloroetano	Cloração do C ₂ H ₄
Nitrato de amônia	Síntese inicial com processo catalítico
Cloreto de vinila	Cloração do C ₂ H ₄
Benzeno	Refino do petróleo
Éter metil butílico	Heterogênea
Estireno	Desidrogenação do etilbenzeno,
Metanol	CO + H ₂

Fonte: Adaptado de Bastos (1999)

Como pode ser observado a Tabela 1 ilustra que a maioria dos produtos químicos produzidos precisam do uso de catalisadores heterogêneos, do qual é um material que vem se tornando cada vez mais estudado, com o objetivo de originar um processo melhor, visto que a catálise homogênea pode trazer danos como por exemplo aos reatores, entre outras situações indesejáveis (SERIO *et al.*, 2008).

Os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados na petroquímica em geral, processos de craqueamento na indústria de petróleo, na conversão de biomassa em

produtos de maior valor agregado como por exemplo o metanol (FERREIRA *et al.*, 2022).

Os catalisadores heterogêneos possuem grandes vantagens quando se trata de uma escala industrial, por não causar danos em relação ao ambiente, podendo diminuir a formação de efluentes e reduzir a oxidação dos equipamentos (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008). a velocidade de reação é alta, o tempo de reação pode ser menor, a matéria-prima utilizada pode ser de menor qualidade, o que proporciona um menor custo e o catalisador pode ser reutilizado com facilidade, visto que não é necessária a separação e ou a neutralização que gerem resíduos (ALBUQUERQUE, 2008).

Além de apresentar vantagens, os catalisadores heterogêneos possuem suas desvantagens, das quais temos a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas ou dentro dos poros do catalisador, mesmo com estas desvantagens, os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria química (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

Reações que utilizam catalisadores heterogêneos ocorrem geralmente em superfícies de sólidos, em que a área da superfície reativa é diretamente proporcional a conversão, ou seja, com o aumento da área superficial reativa ocorre o aumento do grau de conversão de reagentes em produtos. Para que haja uma eficiência maior é preciso diminuir o diâmetro das partículas, com isso é possível obter uma área superficial específica alta, sendo ela definida como a razão da área superficial absoluta de um sólido para sua massa (SCHMIDT, 2009).

3.2 Tipos de catalisadores

Os catalisadores também podem ser divididos em diferentes espécies químicas, sendo elas metais, enzimas, ácidos, bases e óxidos metálicos, cada um deles destinado para processos específicos (CHEN *et al.*, 2021).

As enzimas são catalisadores biológicos, tem a função de acelerar importantes reações do metabolismo dos seres vivos (CATALISA, 2022). São aplicadas nas indústrias têxtil, farmacêutica, de alimentos e de papel e celulose, onde o mercado mundial de enzimas industriais representa 60% do mercado de enzimas (MONTEIRO; SILVA, 2009).

O catalisador utilizado na catálise ácida geralmente é um íon H^+ , já em catálises básicas o catalisador frequentemente é um íon OH^- . Um exemplo de catálise ácida heterogênea é a hidrólise da sacarose de origem vegetal (KIMURA *et al.*, 2019).

Os metais mais usados como catalisadores são do grupo da platina, ou seja, Pt, Rh, Pd e Ru, presentes em processos que envolvem desde oxidação em fase gasosa até hidrogenações seletivas em células de combustíveis. Participam de reações de hidrogenação, desidrogenação, isomerização de parafinas, reforma da nafta, hidrocrackeamento, oxidação e redução de poluição automotiva. Estes metais juntamente com a prata e o ouro, são metais nobres ou preciosos (BASTOS, 1999).

O Quadro 1 mostra algumas aplicações de catalisadores que envolvem estes metais.

Quadro 1 - Aplicações de catalisadores do grupo da platina suportado (Continuação)

Metal	Suporte	Teor (%)	Aplicação
Ródio	<i>Pellets</i> de alumina (3mm)	0,5	Hidrogenação de anéis aromáticos em fase gasosa
	Alumina (pó)	5	Hidrogenação de anéis aromáticos e de Alcenos
Rutênio	Alumina (pó)	5	Hidrogenação de anéis aromáticos, aldeídos alifáticos e cetonas
	Carvão (pó)	5	Hidrogenação de açúcares, aldeídos alifáticos e cetonas
Platina	<i>Pellets</i> de alumina (3mm)	0,3/0,5	Purificação de gases

Quadro 1 - Aplicações de catalisadores do grupo da platina suportado (Conclusão)

Platina	Alumina (pó)	5	Hidrogenação de cetonas alifáticas a Álcoois
Paládio	Sulfato de bário	5	Hidrogenação seletiva quando é requerida baixa atividade
	Sílica e alumina	2	Produção de peróxido de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Bastos (1999)

Além dos metais nobres citados no Quadro 1, os metais de transição também são amplamente utilizados na indústria catalítica. Trabalhos recentes utilizando como catalisadores, tanto metais nobres quanto metais de transição, estão sendo aplicados em oxidação do benzeno para fenol, redução do nitrobenzeno e a oxidação do metano (SILVA, 2022).

Os metais de transição estão sendo utilizados em processos de pirólise de resíduos agroindustriais, com o objetivo de obter produtos oxigenados e biocombustíveis. Materiais que incluem metais, sendo estes suportes ou catalisadores, melhora a qualidade dos produtos formados pelo processo de pirólise (AKUBO, NAHIL e WILLIAMS, 2019).

De acordo com MORTENSEN *et al.* (2011) a hidrogenação catalítica seletiva também pode ser realizada com catalisadores de metais de transição.

No estudo realizado por BARROS (2020), a atividade catalítica, realizada com metais de transição, promoveu a redução de oxigenados e formação de gases, através de reações de desidratação, descarboxilação, decarbonilação e oligomerização, dos quais os produtos formados por essas reações possuem alto potencial para biocombustíveis ou agentes para mistura de diesel e aplicações biomédicas

O cobalto é um metal de transição, onde catalisadores deste metal estão sendo aplicados para a produção de nanotubos de carbono (GOULART *et al.*, 2020). Pode

ser encontrado também em reação de reforma para a obtenção de hidrogênio (OJEDA, 2019).

O Quadro 2 mostra algumas aplicações dos catalisadores de metais de transição.

Quadro 2 - Aplicações dos diferentes tipos de catalisadores

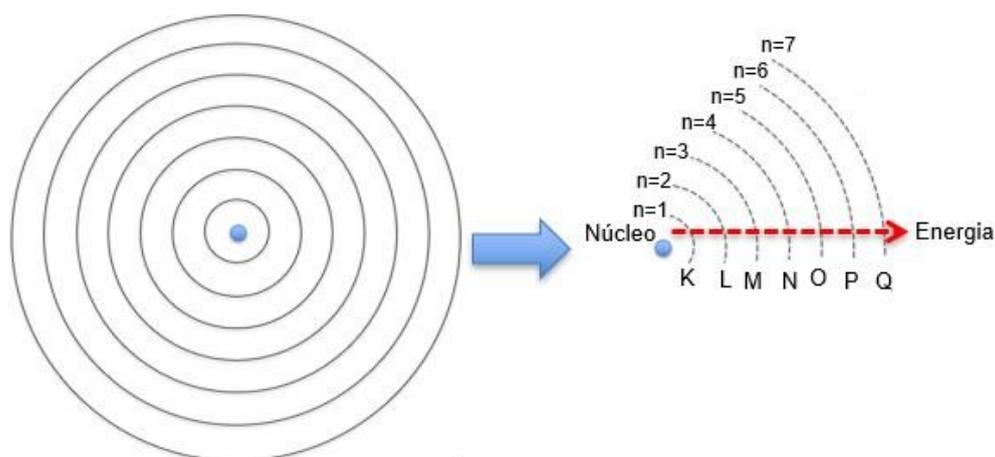
Metais de transição		
Substância	Aplicação do catalisador	Referência
Ni	Reforma do metano em CO ₂	(REZENDE, 2019)
	Reação de reforma para a obtenção de hidrogênio	(OJEDA, 2019) (FAJARDO, 2008)
	Reforma a seco do metano	(ARAÚJO, 2019)
	Reforma a seco do biogás	(GUIMARÃES, 2020)
	Produção de gás de síntese a partir da reforma seca do Biogás	(MAX, 2018)
Cu, Zn e Al	Síntese de metanol e dimetil éter	(SANTIAGO, 2022)
Ni e Cu	Hidrodessoxigenação do benzaldeído e reforma a vapor do etanol	(TRINDADE <i>et al.</i> , 2017) (MAIA <i>et al.</i> , 2007)
Cu	Síntese de metanol via reação de hidrogenação do CO ₂ e reforma a vapor do Etanol	(SILVA, 2021) (BARBOSA, 2008)
Óxidos mistos de Fe/Cu	Processos oxidativos Avançados	(SILVA, 2018)
Elementos do grupo platina (Pt, Pd, Rh)	Conversores catalíticos Automotivos	(SILVA, GUERRA, 2010)

Fonte: Autora (2022)

Como é possível observar no Quadro 2 dependendo do objetivo de produção final, um catalisador diferente é utilizado, ou seja, os catalisadores são produzidos para determinadas reações específicas, para se obter um produto específico.

A distribuição eletrônica desses metais utilizados nos catalisadores, são de extrema importância, permitindo analisar a distribuição dos elétrons nos níveis de energia ou camadas eletrônicas. Atualmente os elementos que são conhecidos possuem sete camadas no máximo, sendo elas nomeadas como: K, L, M, N, O, P e Q, de dentro para fora partindo do núcleo dos átomos (COSTA, 2021), como mostra a Figura 1.

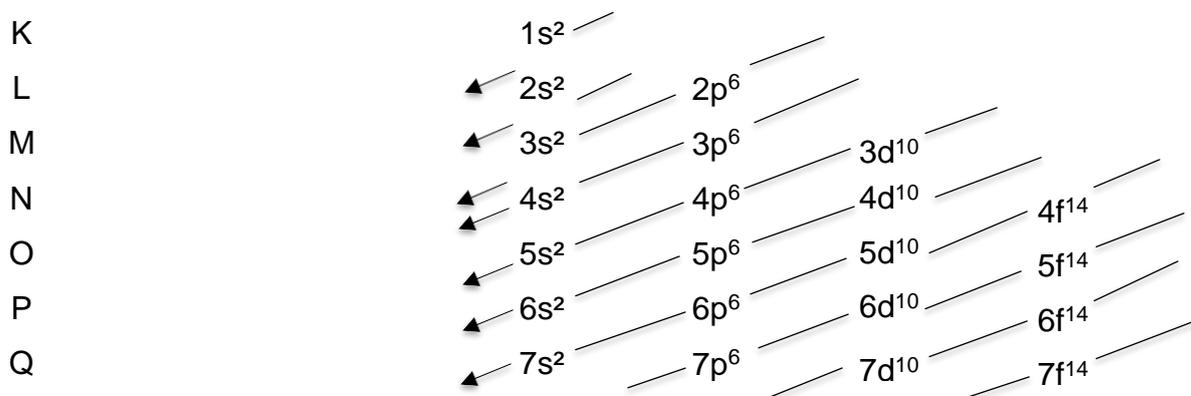
Figura 1 - Nível de energia



Fonte: Autora (2022)

Como representado na Figura 1, cada camada eletrônica, possui uma quantidade de elétrons que pode suportar, os valores de n mostrados na Figura 1. Além da distribuição ser dividida em camadas, também se dividem em subníveis, representadas por s , p , d e f , cada um possuindo seus números de elétrons suportados, sendo eles 2, 6, 10 e 14, respectivamente. A Figura 2 mostra a distribuição eletrônica do Diagrama de Linus Pauling, permitindo escrever a configuração eletrônica de qualquer composto químico (COSTA, 2021).

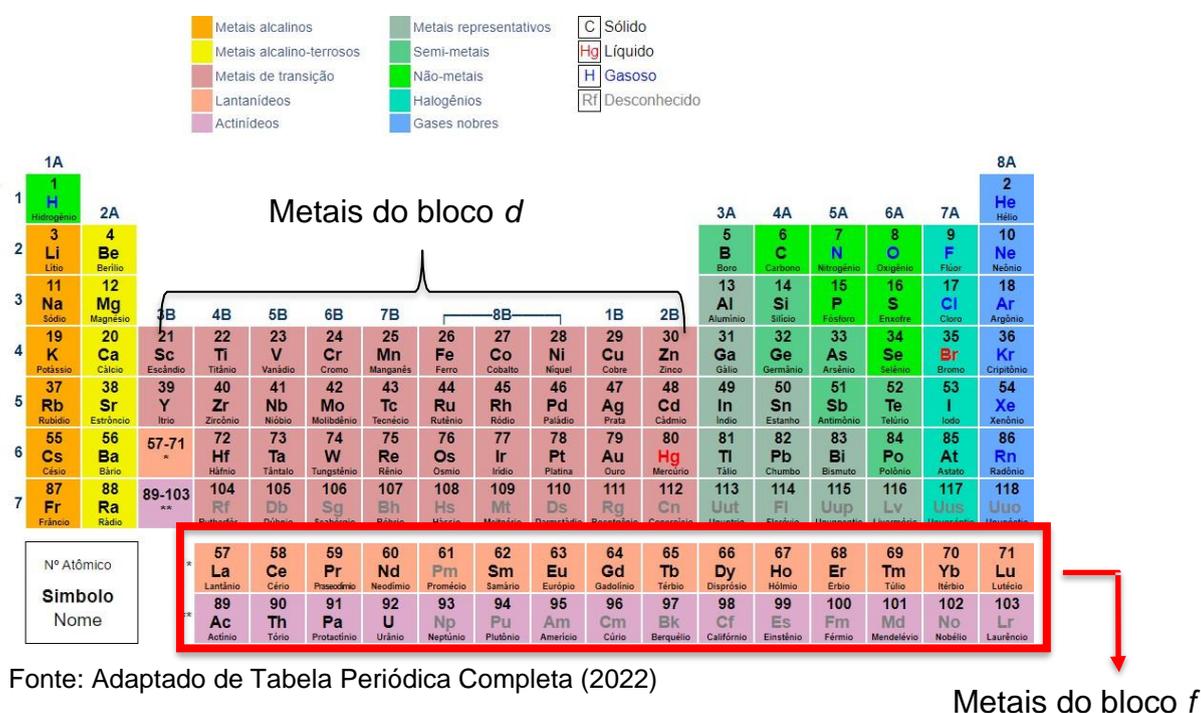
Figura 2 - Diagrama de Linus Pauling



Fonte: Adaptado de Hemkemaier (2018)

Os metais de transição mostrados no Quadro 2 estão presentes no bloco d da tabela periódica, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Tabela Periódica



Fonte: Adaptado de Tabela Periódica Completa (2022)

Os metais apresentados na Figura 3 podem ser metais externos ou internos, sendo que os externos fazem parte do bloco d, e os internos do bloco f, como destacado na Figura 1 (PAIVA; MASSABNI, 2018).

O bloco d é um conjunto de elementos, dos quais o preenchimento dos níveis eletrônicos são 3d, 4d, 5d e 6d, organizados em grupos, sendo numerados de 3 a 12. Elementos do bloco d apresentam um subnível d parcialmente incompleto, com

exceção do Pd, Cu, Ag, Zn, Cd e Hg. No bloco *d*, os elétrons vão sendo agregados ao penúltimo nível distribuindo-se de 8 até 18 elétrons. Estes elementos possuem propriedades físicas e químicas como, condutividade de calor e de eletricidade, brilho metálico, são dúcteis e fortes, mas também podem formar liga com outros metais.

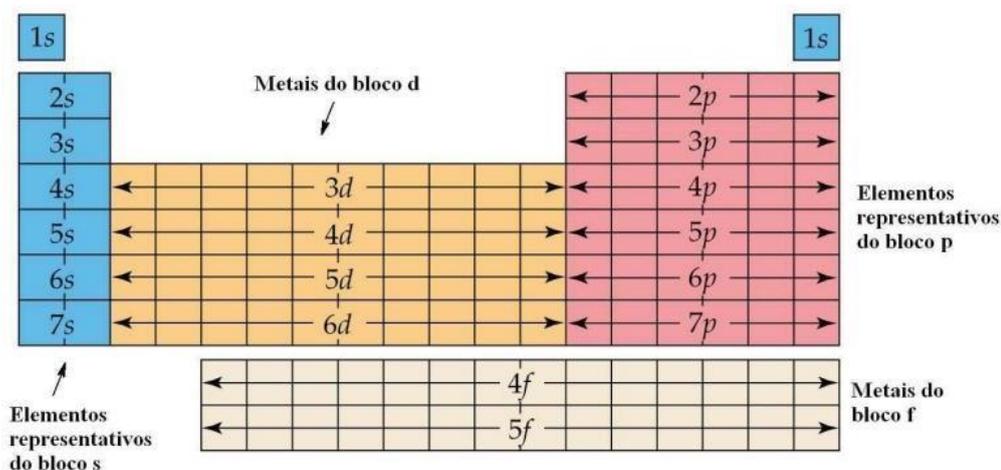
O Ni é um metal de transição, por possuir seu orbital *d* parcialmente incompleto, onde seu número atômico é 28, possui uma configuração eletrônica de: [Ar] 3d⁸ 4s². Este metal é encontrado na natureza em vários estados de oxidação, sendo eles, Ni⁰, Ni⁺¹, Ni⁺², Ni⁺³ e Ni⁺⁴, porém o NOx mais encontrado é denominado Ni⁺², do qual forma vários complexos (BOA, 2018) e é estável em soluções aquosas. O óxido de níquel, quando dissolvido em ácido, produz cátions Ni⁺², como mostra a Equação 1 (BERROCAL, 2005)



Considerando que o Ni possui seu nível *d* incompleto, os elétrons do nível *s* passam para o nível *d*, fazendo com que ele fique estável, ficando com um número de oxidação (+II) e uma configuração eletrônica de: [Ar] 3d¹⁰, podendo ser observado que seu orbital *d* está completamente preenchido, a partir disso o Ni começa a perder elétrons só do nível *d* para formar as outras oxidações.

Na Figura 4 está mostrado com detalhes quais são os níveis eletrônicos e onde se encontra os elementos dos blocos *d*, *s*, *f* e *p*.

Figura 4 - Níveis eletrônicos na tabela periódica



Os metais de transição são vistos como alternativa na busca por catalisadores mais eficientes, considerados ativos, menos caros e mais abundante na natureza (BERGAMASCHI, 2005).

Tornam-se bons catalisadores por justamente possuir seu orbital *d* parcialmente incompleto, facilitando a troca de íons (SCIENCE, 2022).

Os óxidos de metais estão sendo de interesse para os pesquisadores devido a sua capacidade como catalisadores na degradação de contaminantes químicos orgânicos no tratamento da água (BESEGATTO, 2021). São utilizados também na produção de biodiesel etílico metálico (MOREIRA, 2018), entre outras aplicações. Os mesmos apresentam sítios ácidos de Lewis ou de Bronsted, do qual permite o uso destes em diversos processos catalíticos (FRANCO, 2013).

A importância destes óxidos é marcante em catálise, pois quase todos os catalisadores comerciais consistem em nanopartículas metálicas sobre a superfícies de óxidos, o mais utilizado é o Al_2O_3 (SOARES, 2001).

Tanto os catalisadores metálicos quanto os óxidos metálicos apresentados, possuem aplicação na hidrogenação. Os catalisadores comerciais, quase sempre apresentam em sua composição Ni, Cu, cobalto (Co), cromo (Cr), zinco (Zn), ferro (Fe), e o metais do grupo da platina (Pt). A combinação de metais também é empregada para conferir atividade e seletividade adicional ou, maior tempo de vida. Seus principais suportes na maioria das aplicações, são, alumina (óxido de alumínio) e zeólitas (óxidos de silício e alumínio) (BARCZA, 2005).

3.3 Síntese de suportes catalíticos

Os suportes catalíticos são materiais que asseguram a fase ativa em um catalisador suportado, o tipo de suporte empregado no catalisador influencia na separação da fase ativa, ou seja, a interação da fase ativa com o suporte pode proporcionar uma elevação da atividade catalítica, fazendo com que o catalisador se torne mais seletivo (BERROCAL, 2005; RODELLA, 2001).

A área superficial e o volume dos poros possuem ligação direta com o suporte, devido a exposição com a atividade catalítica, quanto maior a área superficial de um catalisador, mais sítios ativos por massa do material ele irá apresentar (FAJARDO, 2008).

Os suportes encontrados para catalisadores heterogêneos são geralmente óxidos, que podem ser obtidos através de métodos químicos como, co-precipitação, precipitação sol-gel, síntese hidrotérmica e precipitação, das quais todas elas são via úmida

Os suportes mais utilizados tanto para as reações de reforma a vapor do metanol, ácido acético, quanto para o etanol, são os suportes de alumina, os quais são viáveis economicamente e possuem elevada área superficial, em torno de 200 m²/g, para gama alumina, aproximadamente (CORDEIRO, 2016). Sua estrutura geralmente não possui ordenação espacial a longa distância, em termos atômicos, ou seja, é amorfa, e quando em contato com Ni, pode resultar em forte interação Ni-Al₂O₃ (LI; CHEN, 1995), além de distribuir uniformemente a espécie ativa (BERROCAL, 2005).

Porém existe a desvantagem no uso de alumina como suporte, pois quando submetida a altas temperaturas, normalmente acima de 800°C, mas podendo ocorrer abaixo desta mesma temperatura, devido as condições operacionais submetidas, das quais são essenciais para o processo de combustão, sua área superficial diminui, porém, perdas críticas da área superficial só ocorrem em temperaturas acima de 1000°C (CHURCH *et al.*, 1993; GARCIA, 2013).

3.4 Hidrogênio

O crescimento populacional e as atividades humanas sobre a Terra, estão a cada dia provocando mais alterações no meio ambiente em que vivemos, causando vários destes impactos ambientais que são oriundos da geração, uso e manuseio de energia. Todo o crescimento industrial e todos os benefícios que nos proporcionam resultam em uma crescente demanda energética (FAJARDO, 2008).

Os combustíveis mais utilizados no mundo para a produção de energia são combustíveis fósseis, sendo eles, carvão, petróleo e gás natural, porém os mesmos geram resíduos sólidos e emissões gasosas (MAIA *et al.*, 2007).

Tendo em vista todo este contexto de alterações ao meio ambiente por conta da utilização de combustíveis fósseis que geram emissões de gases de efeito estufa e poluição atmosférica, o hidrogênio vem sendo considerado o transportador de energia mais viável para geração de energia com células a combustível, bem como para a conversão de biomassa em combustíveis líquidos (WURZLER *et al.*, 2016).

O hidrogênio vem sendo considerado como combustível mais viável para o futuro, obtido principalmente a partir da reforma a vapor do etanol. Além disso, essa reação abre novas possibilidades para a utilização de recursos renováveis, que estão disponíveis globalmente, sendo também ecologicamente correto (CASANOVAS *et al.*, 2006).

Existem três tipos de reações que prevalecem na produção de hidrogênio por reforma, sendo elas, a reforma a vapor (SR), a reforma autotérmica (ATR) e a oxidação parcial (POX) (SILVA, 2009).

A reação de reforma a vapor do etanol, ocorre geralmente em duas etapas, uma delas endotérmica a alta temperatura, onde etanol é convertido em uma mistura de água não reagida e de gases de CO, CO₂, CH₄ e H₂ e a outra etapa seguinte é referente a reação de deslocamento gás-água, ocorrendo em baixa temperatura, em que a água reage com o monóxido de carbono e forma CO₂ e H₂ (DANTAS, 2011).

A oxidação parcial do etanol é um processo exotérmico onde a reação etanol ocorre com uma quantidade insuficiente de oxigênio, proporcionando uma combustão incompleta (SILVA, 2009).

A reforma autotérmica do etanol, também conhecida como reforma a vapor oxidativa, é um processo exotérmico, sendo ela a conciliação das reações de oxidação parcial e a reforma a vapor do etanol, onde este processo é de maior eficiência energética e efetivo do que a reação convencional de reforma a vapor do etanol (DANTAS, 2011).

Um fator que influencia nas reações de reforma à vapor é o tipo de suporte que será utilizado no catalisador, uma vez que, ele afeta diretamente na estabilidade do catalisador e na distribuição do produto, ao longo das reações de conversão do etanol (WURZLER *et al.*, 2016).

De acordo com Teixeira (2016) e Silva (2009) o processo de reforma a vapor é um processo catalítico endotérmico, onde o combustível reage com água na presença de catalisadores, dos quais aumentam as taxas de reações, originando uma mistura de gases. Essa mistura é composta geralmente por H₂, CO₂, CH₄, CO e H₂O. As vantagens que a reforma pode apresentar são, não requer planta de O₂ no local, alto rendimento de H₂ e o seu risco de inflamabilidade é menor. Como desvantagens tem-se o fato do processo ser endotérmico, o qual demanda maior gasto de energia.

Nas reações de reforma a vapor do etanol, a produção de hidrogênio e a conversão de etanol, variam muito de acordo com as condições de reação, o tipo de

catalisador e também do método de preparação do catalisador (HARYANTO *et al.*, 2005).

Uma influência que é encontrada nas reações de reforma a vapor do etanol é a taxa de produção de hidrogênio, em aspectos ambientais e econômicos, sendo eles modificados com a escolha apropriada do catalisador (TEIXEIRA *et al.*, 2016).

3.5 Síntese catalítica de hidrogênio

Seguido dos Estados Unidos, está o Brasil como segundo maior produtor de etanol no mundo (VIDAL, 2020). O etanol é produzido por meio da cana-de-açúcar, sendo esta uma planta que retira CO₂ da atmosfera, através da fotossíntese. Desse modo, usar o etanol para produção de H₂, de certa forma promove a “reciclagem” do CO₂ (WENZEL, 2022; U.S ENERGY DEPARTMENT, 2021).

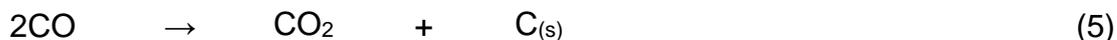
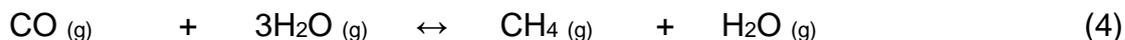
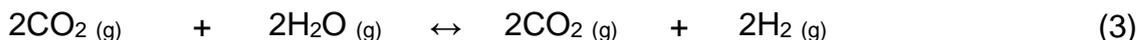
Para a produção de hidrogênio em escala industrial o processo mais utilizado é a reforma a vapor, que consiste na conversão catalítica de uma mistura de vapor d’água e álcool, sendo ele um processo endotérmico (SILVA; SOUSA; SILVEIRA, 2010).

A reforma a vapor do etanol torna o processo de produção do H₂ mais limpo e renovável, pois o etanol é derivado de biomassa e pode ser facilmente obtido a partir de fontes renováveis (LLORCA *et al.*, 2002).

A produção de H₂ se baseia em duas etapas catalíticas. Numa primeira etapa ocorrem as reações de reforma a vapor (1), (2), sendo elas em altas temperaturas, já a outra etapa ocorre a reação de deslocamento gás-água (3), sendo essa em temperatura mais baixa (SILVA, 2005).

Em uma reação de reforma a vapor pode ocorrer muitas reações químicas simultaneamente, as quais são mostradas a seguir, porém dependem das condições operacionais, fase ativa e suportes utilizados. As condições de baixa pressão e alta razão água-etanol, são convenientes para as reações de reforma, uma vez que são capazes de melhorar a conversão do etanol e o rendimento em H₂ (SILVA, 2009; VIEIRA, 2020).





A reação global da reforma a vapor do etanol é dada pela reação 1, a qual possui uma variação de energia livre de *Gibbs* de +65 kJ/mol e uma variação de entalpia de +171 kJ/mol (GARCIA, 2013). Neste processo é utilizado algum tipo de catalisador, que tem como objetivo acelerar a reação, porém o mesmo pode ser desativado, pelas seguintes causas: envenenamento, deposição de coque ou sinterização, sendo as duas primeiras processos reversíveis e a última irreversível (ALBERTON, 2006).

As reações (4) e (5), são reações que podem ocorrer paralelamente durante o processo, onde na (4) ocorre a metanação e na (5) a reação de Boudouard, das quais devem ser minimizadas (TEIXEIRA *et al.*, 2016).

O envenenamento, como o próprio nome já diz, ocorre no momento em que moléculas de veneno transformam-se quimisorvidas irreversivelmente aos sítios ativos de um catalisador. Este veneno pode ser moléculas de impurezas ou reagentes presentes na corrente de alimentação ou algum produto gerado no meio reacional. O coque que se deposita sobre a superfície do catalisador, incapacita a produção de H₂. A sinterização é um processo que diminui a área superficial do catalisador, sendo ele um processo térmico, promovido pela temperatura. A temperatura mínima de sinterização pode ser estimada a partir da temperatura de fusão do sólido (ALBERTON, 2006).

No estudo realizado por COMAS *et al.* (2004), foi observada a deposição de coque, para o catalisador de Ni/γ-Al₂O₃ frente as reações de reforma a vapor do etanol, utilizando as seguintes condições operacionais temperatura de 773 K e uma razão de água/etanol de 1:6. O autor reportou que, se aumentar a razão água/etanol, esse problema se minimiza, porém não é eliminado. Essa deposição acontece sobre a superfície catalítica, reduzindo o número de sítios ativos (ALBERTON, 2006).

Catalisadores de níquel suportados em alumina vem sendo estudados para serem utilizados na reforma a vapor de etanol, no entanto o mesmo possui algumas desvantagens, dentre elas, a formação de coque, fazendo com que o catalisador se desative.

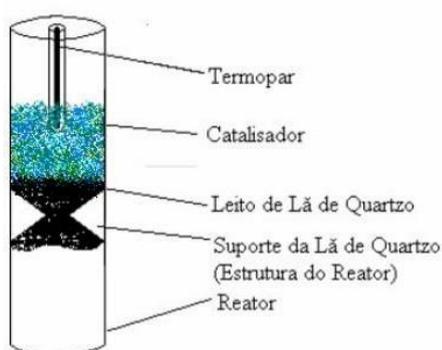
Maia *et al.* (2007) realizou estudos de caracterização e testes catalíticos, tendo diferentes catalisadores a base de Cu e Ni suportado em γ -Al₂O₃. O teste foi realizado frente a reação de reforma a vapor de etanol, com o objetivo de avaliar o rendimento em hidrogênio e a distribuição dos produtos. O preparo dos catalisadores foi realizado pelo método de impregnação, tendo de 2,5 a 5% de Cu em peso e de 5 a 15% em peso de níquel. As técnicas de caracterização destes catalisadores foram de espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios X, redução programada de temperatura com hidrogênio e adsorção de nitrogênio, tendo como resultado baixa cristalinidade, com presença de CuO e NiO, mas também de NiO-Al₂O₃. Os testes catalíticos ocorreram em um reator tubular de quartzo, a uma temperatura de 400 °C, a pressão atmosférica com uma razão molar água/etanol de 3:1, o catalisador que indicou melhor rendimento foi o 5Cu/5Ni/Al₂O₃ (o número que antecede cada metal, significa o teor metálico nominal) com rendimento de hidrogênio de 77%, conversão de etanol de 98% e uma área superficial de 169 m²/g.

Fajardo (2008) estudou e desenvolveu catalisadores heterogêneos e determinou suas propriedades catalíticas frente a reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. Foram produzidos diferentes catalisadores de Ni e Co utilizando diversos suportes comerciais, a alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂), entre outros, pelo método de impregnação úmida. As técnicas utilizadas para a caracterização físico-química dos catalisadores produzidos são análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN13C), fisissorção de nitrogênio, quimissorção de hidrogênio, quimissorção de dióxido de carbono, redução em temperatura programada (RTP), difratometria de raios-X (DRX), energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de fotoemissão de elétrons (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de comportamento catalítico. Neste estudo o catalisador que se mostrou mais eficiente para a aplicação na reação de reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio foi o Ni/Al₂O₃, com maior seletividade para produção de hidrogênio, com uma área superficial de 164 m²/g e um volume de poros de 0,462 cm³/g.

Barbosa (2008), desenvolveu catalisadores a base de Ni e Cu, tendo como suporte o óxido de zinco (ZnO), sendo ele preparado pelo método de precipitação descontínua. Os catalisadores de Ni e Cu suportados em ZnO, foram preparados pelo método de impregnação. As técnicas de caracterização destes catalisadores

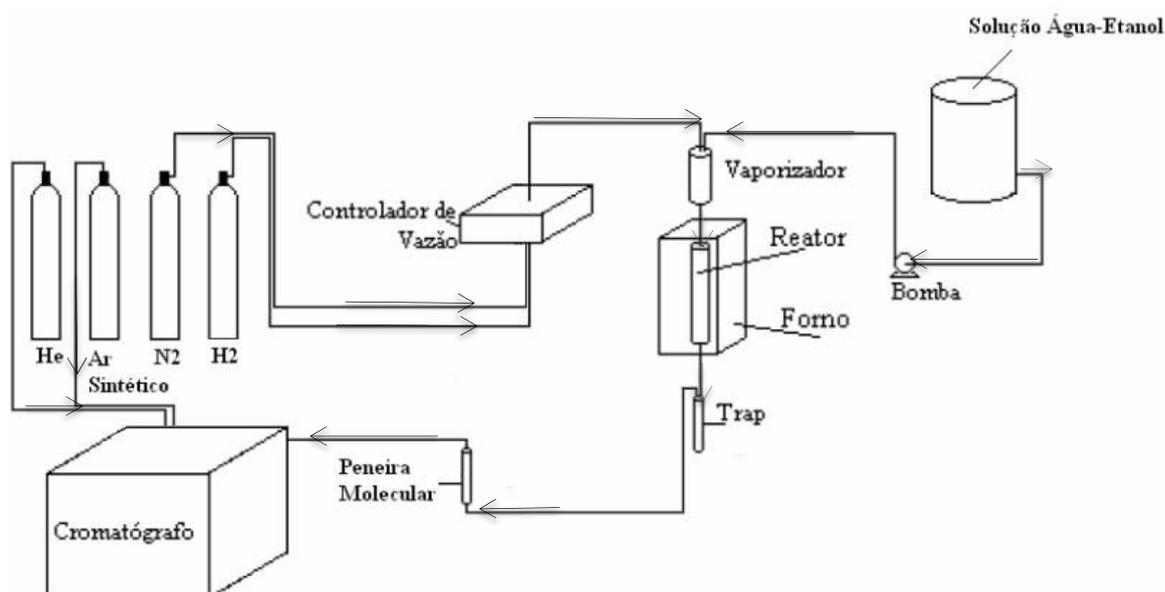
utilizadas são análise química por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), difração de raio X (DRX), método de B-E-T-, para a determinação da área superficial, redução a temperatura programada (TPR) e análises termogravimétricas (ATG). Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo de leito fixo, como mostra a Figura 5 e a Figura 6 mostra o fluxograma utilizado nos experimentos. A razão molar de água:etanol utilizada foi de 3:1 e 6:1 com nitrogênio como gás inerte. A temperatura para as duas razões utilizadas variou entre 300 e 650°C. O catalisador que apresentou maior área superficial foi o $\text{Cu}_4\text{Ni}_{11}\text{ZnO}$, sendo ela de 6,9 m^2/g .

Figura 5 - Ilustração do reator tubular



Fonte: Barbosa (2008)

Figura 6 - Linha de reação dos testes catalíticos do estudo de Barbosa (2008)

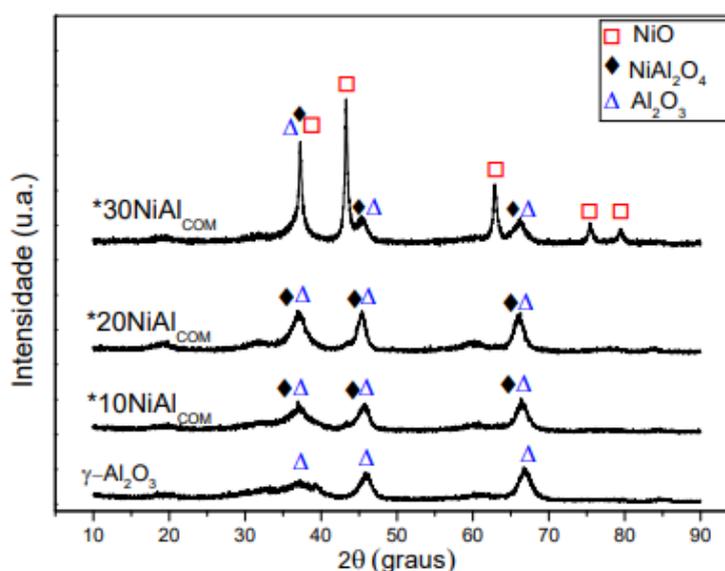


Fonte: Adaptado de Barbosa (2008)

Mezarila (2011) caracterizou, desenvolveu e investigou como diferentes catalisadores heterogêneos suportados em diferentes substâncias se comportavam frente as reações de decomposição do glicerol e do etanol para a produção de hidrogênio. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida e tiveram as seguintes caracterizações, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios X (DRX), redução em temperatura programada (RTP) e espectroscopia Raman.

Os ensaios catalíticos foram realizados com pressão a 1 atm, composição molar de alimentação N_2 : álcool (1:1) e tempo de ensaio (240 minutos) e a temperatura de vaporização do álcool em $100^\circ C$. Nos seus resultados a autora reporta que todos os catalisadores produzidos foram ativos para a produção de hidrogênio, porém com o aumento do teor metálico foi possível observar um aumento do rendimento dos produtos reacionais, sendo eles H_2 , CH_4 e CO , indicando que o Ni^0 é o principal. O catalisador com maior teor metálico foi o de Ni/Al_2O_3 , contendo 30% de metal. A Figura 7 mostra o DRX do catalisador de Ni/Al_2O_3 com os três teores metálicos utilizados na tese (10, 20 e 30%), calcinados a uma temperatura de $700^\circ C$ por um período de tempo de 5 horas em forno vertical.

Figura 7 - DRX do catalisador de 30% Ni/Al_2O_3



Fonte: Mezarila (2011)

A autora Mezarila (2011), relata a presença de óxido de níquel (NiO), aluminato de níquel (NiAl_2O_4) e de alumina (Al_2O_3). Sendo observado picos largos em $2\theta = 37$, 45 e 66° , que se refere ao aluminato de níquel. Para a amostra o catalisador com carga metálica de 30 % observou-se a presença de picos mais estreitos em $2\theta = 37$, 43 , 63 , 75 e 79° indicando a presença de cristalitos de NiO.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os assuntos de síntese de catalisadores de Ni suportado em alumina comercial, para ser usado na reforma a vapor do etanol para produção de H_2 . Os experimentos e as análises foram realizados na Universidade Federal do Pampa- *Campus* Bagé, nos laboratórios do curso de Engenharia Química e Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC).

4.1 Preparo do suporte

O suporte escolhido para o presente trabalho foi a alumina, como mencionado anteriormente, por se tratar de um suporte eficiente para a reação de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio como várias literaturas relatam, possui uma elevada área superficial, baixo custo, grande disponibilidade e o mais importante, permite obter maior dispersão da fase ativa (MEZARILA, 2011).

Antes da impregnação do suporte nos precursores foi realizada a umidificação do suporte, alumina P.A, P.M. 101, 96 g/mol, mostrado na Figura 8, sendo realizado um teste para aferir a quantidade de gotas que iriam umidificar a substância.

Figura 8 - Alumina comercial P.A



Para melhor entendimento do procedimento do preparo do suporte, a Figura 9 mostra um esquema visual de como esse processo ocorreu, seguida de uma explicação detalhada.

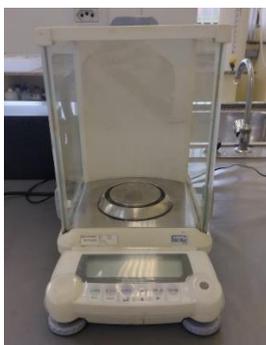
Figura 9 - Procedimento experimental para o preparo do suporte



Fonte: Autora (2023)

Com o auxílio de uma balança analítica de marca SHIMADZU e modelo, AUY220, mostrada na Figura 10, com uma precisão de 0,0001 g foi pesado 2g de alumina em um vidro de relógio, e em seguida transferida para um erlenmeyer, onde adicionou-se gotas de água deionizada, repetindo este processo por três vezes, e anotando a quantidade de gotas gastas para saturar os poros da alumina comercial, logo realizou-se uma média entre as gotas encontradas após cada um dos processos, a quantidade média na qual a alumina mostrou-se umidificada foi de 24 gotas.

Figura 10 - Balança Analítica



Fonte: Autora (2023)

4.2 Preparo do catalisador de Ni/Al₂O₃

O catalisador de Ni/Al₂O₃ foi preparado com algumas vidrarias simples como Erlenmeyers, Vidro de relógio, Pipeta de Pasteur, Beckers, Pipeta graduada, Bastão de vidro, Grau e pistilo e Pera de sucção, a Figura 11 representa as vidrarias usadas para o preparo.

Figura 11 - Vidrarias utilizadas no preparo do catalisador



Fonte: Autora (2023)

O preparo do catalisador de Ni/Al₂O₃ foi baseado na metodologia descrita por Fajardo (2008), Mezarila (2011) e Miller (2021), sendo feita a impregnação úmida no suporte comercial, Al₂O₃ e com teores metálico de 10, 20 e 30 %. Esse processo consiste em usar um excesso de solução impregnante contendo o metal, ou seja, o volume de solução impregnante tem que ser maior que o volume total dos poros do suporte.

Em erlenmeyers foram pesados aproximadamente 2 g de alumina comercial, enquanto em beckeres foram pesados a massa do precursor a ser utilizada para a realização de uma solução aquosa de nitrato de níquel, adicionou-se 10mL de água deionizada, juntamente com uma quantidade de aproximadamente 1,1007 g, 2,4767 g, e 4,2457 g do sal, para os teores de 10, 20 e 30 %, respectivamente, sendo ele o Nitrato de Níquel P.A. Hexahidratado. Como relata os autores o catalisador que apresentou maior eficiência foi o catalisador com maior teor metálico, sendo ele o utilizado no presente trabalho para a realização da sintetização e posteriores testes

catalíticos. Na Tabela 2 mostra os respectivos dados para a obtenção da massa de sal necessária para um teor metálico de 30 %.

Tabela 2 - Solução aquosa de Ni (NO₃)₂. 6H₂O

30 % Ni/Al₂O₃	
Massa molecular – Ni (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	290,71
Massa Molecular do Ni	58,69
Massa do suporte	2
Concentração mássica percentual desejada	30
Massa do sal metálico a ser pesada	4,2457

Fonte: Autora (2023)

Para o respectivo cálculo da quantidade do sal metálico a ser pesado foi utilizada a Equação 1, de acordo com Mezarila (2011).

$$m_{sal} = \frac{\%_{met.} \cdot m_{sup.} \cdot Mm_{sal}}{Mm_{met} (100 - \%_{met.})} \quad (1)$$

Onde, m_{sal} é a massa do sal metálico (g) a ser pesada, $\%_{met.}$ é a concentração mássica percentual desejada (% g/g: massa do metal/massa de solução), $m_{sup.}$ É a massa do suporte comercial (g), Mm_{sal} é a massa molecular do sal metálico (g/mol) e $Mm_{met.}$ é a massa molecular do metal (g/mol).

A Figura 12 ilustra as respectivas pesagens antes da impregnação úmida do suporte com a solução aquosa.

Figura 12 - Sal e suporte pesados



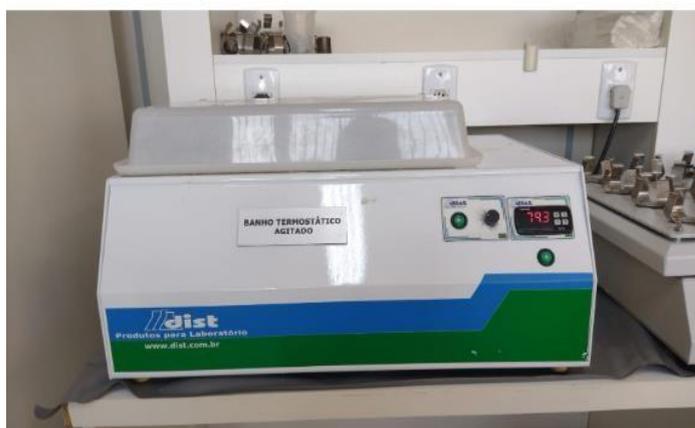
Fonte: Autora (2023)

Com as quantidades necessárias de materiais pesados, realizou-se o preparo da solução, e conseqüentemente a impregnação úmida do suporte, é importante salientar que se deve, adicionar à solução aquosa no suporte e não ao contrário.

Após a impregnação com a solução do metal, ocorre a homogeneização, utilizando um Banho Termostático Agitado, em uma temperatura de 80°C, até que o solvente seja evaporado.

O método utilizado para o preparo do catalisador foi de acordo com os autores acima descrito, porém com algumas modificações, onde no lugar do agitador magnético foi utilizado o Banho Termostático Agitado, como mostra a Figura 13. As amostras ficaram no banho por 2h com uma agitação de 2 nominal a uma temperatura de aproximadamente 80°C, como era recomendado.

Figura 13 - Banho Termostático Agitado



Fonte: Autora (2023)

Após serem retiradas do banho as amostras de catalisador, foram secas em estufa a 100°C por 24h, e conseqüentemente calcinado em uma mufla, mostrada na Figura 14, por 2h em uma temperatura de aproximadamente 500°C, com a finalidade de ativar o catalisador.

Figura 14 - Mufla



Fonte: Autora (2023)

4.3 Métodos de Caracterização Físico-Química

As análises que foram realizadas para caracterizar o catalisador são fisissorção por nitrogênio (BET) e difração de Raio-x. As análises dos produtos das reações de reforma a vapor do etanol, foram realizadas por cromatografia gasosa. Os métodos de caracterização usam as condições operacionais de acordo com autores que estão citados ao longo do texto.

4.3.1 Fisissorção por nitrogênio

A determinação da área superficial do catalisador foi realizada no aparelho de modelo NOVA 4200e, como mostra a Figura 15, localizado na UNIPAMPA – *campus* Bagé, utilizando o método BET, o qual possui em sua programação o método de BJH, que possibilita a determinação do volume dos poros, sendo usado o N₂ líquido fornecido pela empresa ABS de Bagé, e N₂ gasoso. Antes das amostras serem analisadas no BET é preciso ser realizada uma picnometria pra a determinação da massa específica do material que está sendo analisado, sendo este um dado que precisa ser inserido no equipamento para a obtenção dos parâmetros de área específica, volume de poros e diâmetro de poros.

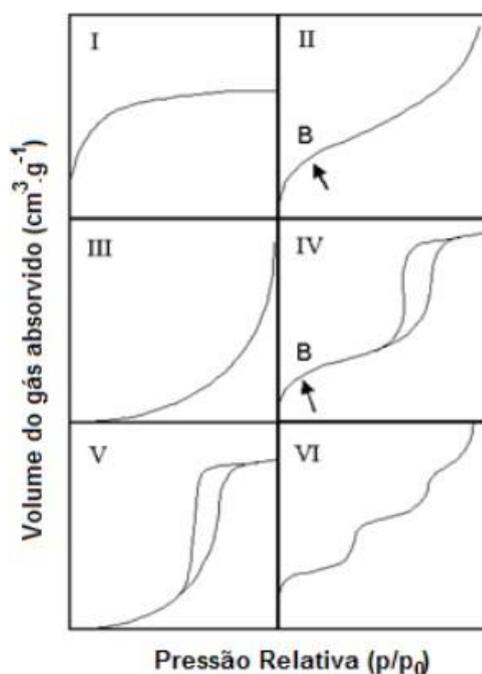
Figura 15 - Análise da área superficial



Fonte: Autora (2022)

Toda a análise de BET realizada, para qualquer material, gera uma isoterma de adsorção, com o objetivo de classificar o tipo de sólido presente na amostra, para tal classificação utilizou-se as isotermas de adsorção conforme a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), sendo elas mostradas na Figura 16.

Figura 16 - Isotermas de Adsorção IUPAC

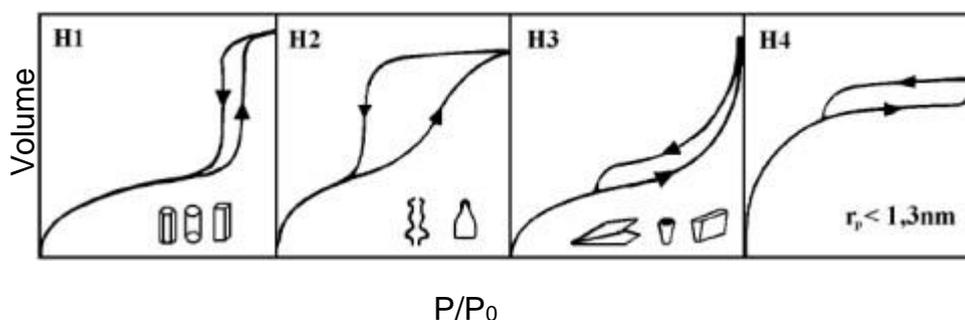


Fonte: Adaptado de Gregg (1982)

A Figura 16 mostra seis tipos de isotermas, cada uma com suas especificações, ou seja, a isoterma do tipo I é atingido para os sólidos microporoso ($\varnothing_{\text{poroso}} \leq 2 \text{ nm}$). Os tipos II e III são atingidos para os sólidos não poros ou macroporos ($\varnothing_{\text{poroso}} > 50 \text{ nm}$). Isotermas dos tipos IV e V são atingidas na presença de sólidos mesoporos ($2 \text{ nm} < \varnothing_{\text{poroso}} \leq 50 \text{ nm}$). Já as do tipo VI descrevem a adsorção gradual da multicamada e estão relacionadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes, conforme Mezarila (2011) relatou em seu estudo.

Quando a isoterma classificada é dos tipos IV ou V, pode-se classificá-la com um fenômeno chamado histerese, ocorrendo quando tem-se a curva de adsorção não sobreposta a curva de dessorção. Isto está relacionado à diferença no mecanismo de evaporação e condensação do gás em estruturas mesoporos (MEZARILA, 2011), este fenômeno é representado pela Figura 17.

Figura 17 - Histereses-IUPAC



Fonte: Adaptado de Gregg (1982), Rodella (2001) e Mezarila (2011)

A Figura 17 mostra os quatro tipos de histereses de acordo com a IUPAC, onde a histerese H1 descreve materiais com formato cilíndrico ou poliédrico, com poros regulares e extremidades abertas, H2 resulta em uma morfologia irregular, sendo comporta por poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulamentos, H3 tem poros em formas de cones, cunhas ou placas paralelas, na H4 a morfologia dos poros não é definida e ocorre em sólidos com raio de poro menor que 1,3 nm, onde a dimensão é comparável a molécula do adsorvato (MEZARILA, 2011).

4.3.2 Difração de Raio-X

A determinação dos minerais presentes no catalisador foi realizada no aparelho de modelo Ultima IV (X-RAY DIFRACTOMETER), como mostra a Figura 18, localizado na UNIPAMPA – *campus* Bagé.

Figura 18 - Difração de Raio-X



Fonte: Autora (2023)

4.3.3 Cromatografia Gasosa

As análises de cromatografia dos produtos formados foram realizadas em um cromatógrafo gasoso, de modelo GC-2014 e marca SHIMADZU. O cromatógrafo tem por objetivo analisar e separar uma mistura por interação dos seus componentes, contendo uma fase móvel e outra estacionária e, o equipamento é ilustrado na Figura 19. Esse cromatógrafo utiliza uma coluna de Carboxen 1000 e um detector de condutividade térmica (TCD).

Figura 19 - Equipamento para análise cromatográfica dos produtos formados



Fonte: Autora (2023)

A Tabela 3 mostra as condições operacionais utilizadas no cromatógrafo gasoso, para determinação das concentrações de hidrogênio. Nos testes realizados, utilizou-se uma curva de calibração específica para o hidrogênio. A coleta foi realizada com o auxílio de uma seringa cromatográfica, após 30 min da iniciação da reação. Foi coletado o volume de 0,5 ml do produto gasoso e injetado no cromatógrafo.

Tabela 3 - Parâmetros do GC

Condições	Valores
Vazão do gás de araste (N ₂)	30 mL/min
Taxa de aquecimento	200 °C
Temperatura do forno	250 °C
Temperatura inicial	35 °C

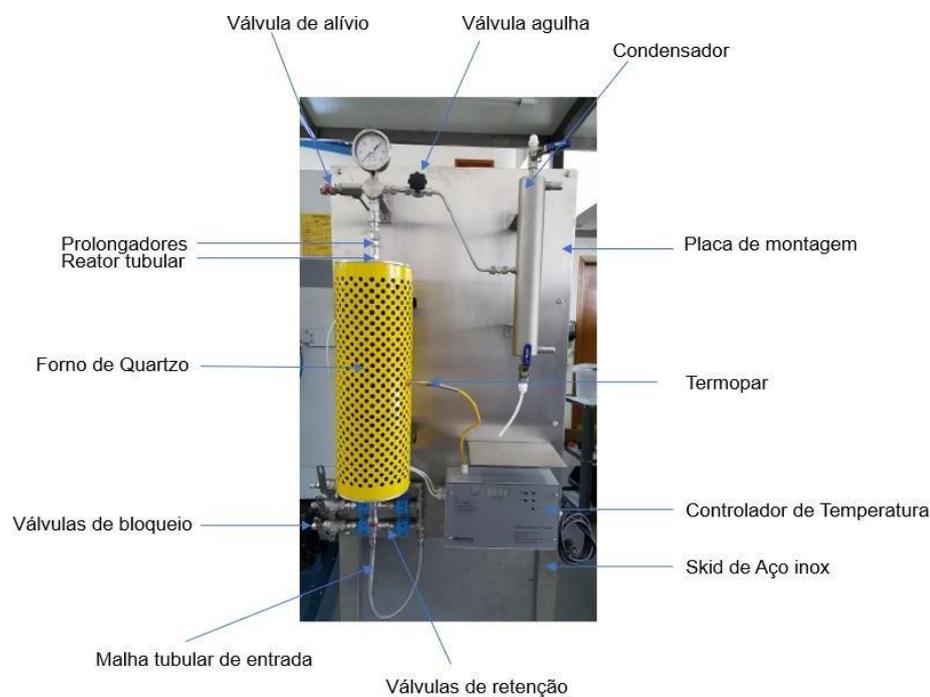
Fonte: Autora (2023)

4.4 Experimentos de reforma a vapor do etanol

Os testes reacionais foram adaptados baseados nas metodologias de Maia *et al.* (2007), Fajardo (2008) e Mezalira (2011), sob pressão atmosférica. Os testes catalíticos foram realizados frente a reação de reforma a vapor do etanol, em reator tubular de quartzo com elementos de isolamento e controlador de temperatura programável, utilizando-se razão molar água/etanol de 3:1, com o auxílio de um aparato experimental, mostrado na Figura 20. A corrente da solução líquida é introduzida no reator pela parte inferior, sendo utilizado um termopar como sensor ligado a um controlador de temperatura. O processo foi administrado nas temperaturas de 500 e 700°C, contendo uma faixa de vazão de entrada de solução água/etanol de 0,21 a 0,63 cm³/s, medida por meio de um fluxímetro de bolha, mostrado na Figura 21. Antes de dar início à reação, o catalisador foi ativado, com 12 g de areia de quartzo, usada como material inerte, que tem por objetivo ajudar na homogeneização da temperatura do leito, e 3 g de catalisador de Ni/Al₂O₃. Subsequentemente uma corrente de gás inerte de N₂, foi passado em sentido ascendente com uma faixa de vazão de 0,305 a 3,9 cm³/s, por 2 h a uma temperatura de 500 °C.

Após a ativação do catalisador, a mistura reacional água/etanol passou pelo reator percolando o leito catalítico. A amostragem foi realizada através da utilização de seringa cromatográfica, com injeção manual.

Figura 20 - Aparato experimental



Fonte: Autora (2023)

Figura 21 - Fluxímetro de Bolha



Fonte: Autora (2023)

O aparato experimental conta com a inserção da solução água/etanol, que está depositada em um vidro de armazenagem. A montante desse sistema é conectada a entrada do gás inerte (N_2), com a finalidade de “empurrar” sobre pressão, a mistura

líquida para a entrada do reator, pela malha tubular de entrada. Na parte superior do reator tubular, onde está conectada a válvula agulha, foi desconectado a linha que vai até o condensador, com o objetivo de reduzir a perda de pressão do sistema, e foi introduzida uma mangueira, com o objetivo de conectar um fluxímetro de bolha, para medição da vazão volumétrica do gás de araste e também, por meio dessa mangueira foram realizadas as coletas de produtos para análise. Os produtos formados foram encaminhados para um cromatógrafo gasoso, para posterior obtenção das curvas cromatográficas do produto gasoso.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do catalisador produzido

Nessa seção serão abordados os resultados referentes a caracterização físico-química do catalisador de $30\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produzido, sendo discutidos com base nos resultados encontrados por outros autores.

O catalisador que foi retirado da mufla, após sua calcinação é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Amostras retiradas da mufla



Fonte: Autora (2023)

Como é possível observar, os catalisadores apresentaram um aspecto visual sólido, de cor levemente esverdeada e, ao retirar o catalisador dos cadinhos, o mesmo apresentou uma textura de pó fino.

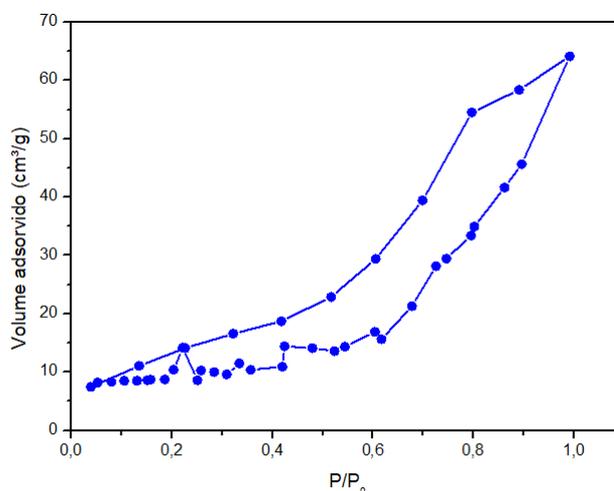
Os valores encontrados para a área superficial e volume de poros do catalisador desenvolvido no presente trabalho, foram de $34,16 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,087 \text{ cm}^3/\text{g}$. Maia *et.al* (2007) reportou que a área superficial dos catalisadores de $5\text{Ni}/\text{Al}$ e $15\text{Ni}/\text{Al}$

foram de, 175 e 108 m²/g, e Fajardo (2008) encontrou valores de área superficial e volume de poros para o catalisador de Ni/Al₂O₃, com 54 % de teor metálico, de 164 m²/g e 0,462 cm³/g, respectivamente. Os menores valores encontrados nesse trabalho, pode ser devido ao maior teor de metal impregnado, pois com o aumento na carga metálica, os poros do suporte, com menores diâmetros, também foram ocupados. Isso corrobora com Mezarila (2011), que desenvolveu catalisadores de Ni/Al₂O₃, com teores metálicos de 10, 20 e 30 %, relatando também que com o aumento do teor metálico ocorre uma diminuição nesses dois parâmetros, pois ocorre o recobrimento dos poros do suporte pelo metal, ou seja, os poros são bloqueados reduzindo a área do catalisador.

As condições operacionais utilizadas para o preparo do catalisador por Maia *et.al* (2007) e Fajardo (2008) foram diferente das utilizadas no presente estudo, o que também pode justificar os resultados obtidos. Uma dessas condições foi o tempo de calcinação, sendo utilizado por Maia *et. al* (2007) 3 h a uma temperatura de 700 °C. Já Fajardo (2008) calcinou a uma temperatura de 700 °C por 2 h e no presente trabalho foram utilizadas as condições de 2 h, a uma temperatura de 500°C de calcinação. Conforme Mezarila (2011), o tipo de equipamento a ser utilizado na calcinação também influencia, do qual em mufla os catalisadores apresentaram uma maior área superficial. De acordo com os relatos de Barbosa (2005) e Figueiredo (1989), a calcinação influencia diretamente na textura do catalisador, pois esse processo pode resultar em transformações químicas, como decomposição térmica dos precursores e liberação de produtos voláteis, mudança na estrutura cristalina e modificação por sinterização.

A isoterma de adsorção-dessorção obtida para o material 30Ni/Al₂O₃ desenvolvido neste trabalho, mostrou um comportamento do tipo IV e histerese H1, descritos no item 4.2.1, mostrada na Figura 23. Sendo assim o material classifica-se como mesoporoso, de acordo com as classificações apresentadas pela IUPAC.

Figura 23 - Isoterma

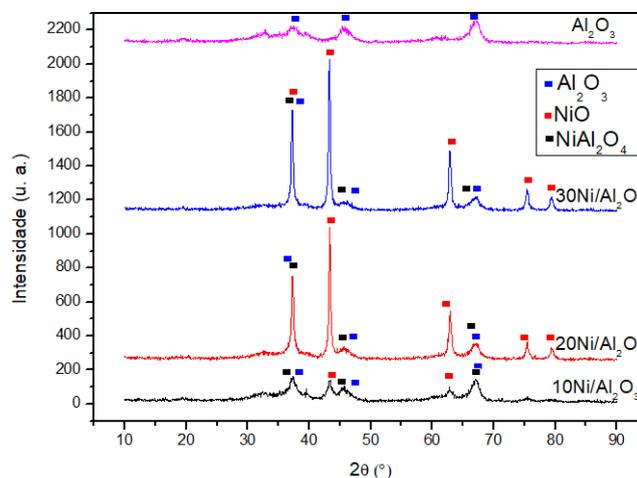


Fonte: Autora (2023)

O valor para o diâmetro dos poros encontrados no catalisador produzido foi de 2,5 nm, o que afirma que o material é mesoporoso, contendo vários tamanhos de mesoporos, de acordo com as classificações da IUPAC.

Conforme Mezarila (2011) constatou, através das análises das isotermas de adsorção-desorção para o catalisador de 30Ni/Al₂O₃, produzido em condições semelhantes ao do presente trabalho, mudando somente o tipo de agitação e a sua temperatura, encontrou-se um material mesoporoso e uma histerese de H1, com um diâmetro de poros em uma faixa de 2 a 25 nm, mostrando assim que o catalisador produzido no presente trabalho está de acordo com essa literatura.

Outra análise de caracterização realizada foi o DRX, mostrado na Figura 24, sendo ele realizado para os catalisadores de 10Ni/Al₂O₃, 20Ni/Al₂O₃, 30Ni/Al₂O₃ e para a alumina comercial, onde pode-se observar os minerais encontrados nos catalisadores produzidos.

Figura 24 - DRX do catalisador 30Ni/Al₂O₃

Fonte: Autora (2023)

Mezarila (2011) obteve um DRX com os mesmos minerais encontrados no DRX do presente trabalho, sendo eles o óxido de níquel, a alumina e o aluminato de níquel, detalhado no item 3.6, onde o NiO, foi encontrado em $2\theta = 37, 43, 63, 75$ e 79° aproximadamente, e para o NiAl₂O₄, foram encontrados picos largos em torno de $2\theta = 37, 45$ e 66° . Assim como foi retratado na literatura, pode-se observar no catalisador sintetizado a presença de picos mais estreitos para o NiO, no catalisador com maior teor metálico.

5.2. Ensaio catalíticos

Nessa seção serão abordados três testes catalíticos frente a reforma a vapor do etanol, o primeiro realizado com um catalisador de Ni/Al₂O₃ comercial, a uma temperatura de 500°C, o segundo e terceiro realizados com o catalisador produzido no presente trabalho, mas temperaturas de 500 e 700 °C, respectivamente.

Para possível comparação, foi realizado dois testes catalíticos com as condições operacionais mostradas na Tabela 4.

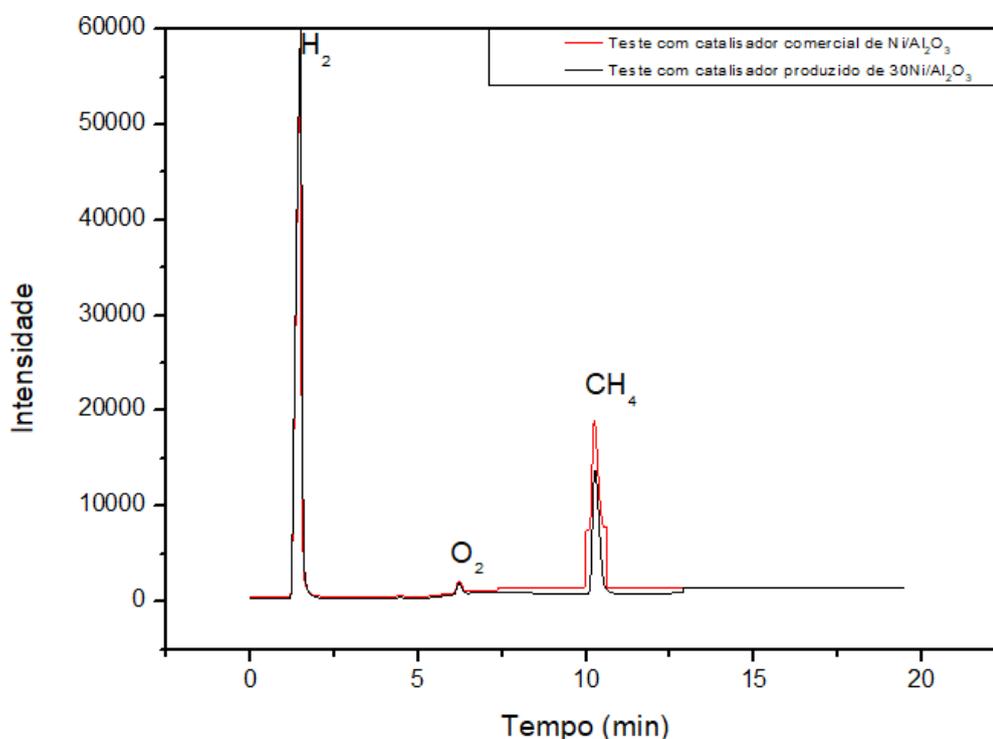
Tabela 4 - Ensaio Catalíticos

Nº de ensaios	% de metal	Catalisador or (Ni/Al ₂ O ₃)	Massa de catalisador (g)	Temperatura da reação (°C)	Vazão da solução água/etanol (cm ³ /s)	Temperatura da ativação (°C)
1	---	Comercial	3	500	0,55	500
2	30	Produzido	3	500	0,305	500

Fonte: Autora (2023)

Para os dois experimentos o N_2 foi utilizado como o gás de araste da solução água/etanol. Na Figura 25 é mostrado os resultados obtidos no cromatógrafo dos dois testes realizados.

Figura 25 - Cromatografia gasosa do primeiro e segundo teste



Fonte: Autora (2023)

Realizando-se a análise de produto gasoso no GC, para o primeiro teste obteve-se os resultados presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do primeiro teste

Área total (u.a)	Composto	Concentração (%V)
761808,9	H ₂	79,69
	O ₂	1,73
	CH ₄	18,58

Fonte: Autora (2023)

Realizando-se a análise de produto gasoso no GC, para o segundo teste obteve-se os resultados presentes na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do segundo teste

Área total (u.a)	Composto	Concentração (%V)
924378,9	H ₂	78,38
	O ₂	1,28
	CH ₄	20,34

Fonte: Autora (2023)

Sendo assim, comparando a utilização do catalisador comercial com o catalisador sintetizado no presente trabalho, a Tabela 5 mostra que a produção de hidrogênio foi maior em comparação com a Tabela 6, pois no teste com o catalisador produzido, formou-se mais CH₄ do que no teste com o catalisador comercial.

Como observado nas Tabelas 5 e 6 formaram-se também O₂ e CH₄, sendo eles subprodutos esperados pelas reações que ocorrem na reforma a vapor do etanol. Levando em consideração o valor de concentração encontrado na Tabela 6 é possível dizer que o catalisador produzido se mostrou seletivo frente a reforma a vapor do etanol, sendo possível produzir uma quantidade de hidrogênio quase igual a uma quantidade de um catalisador comercial.

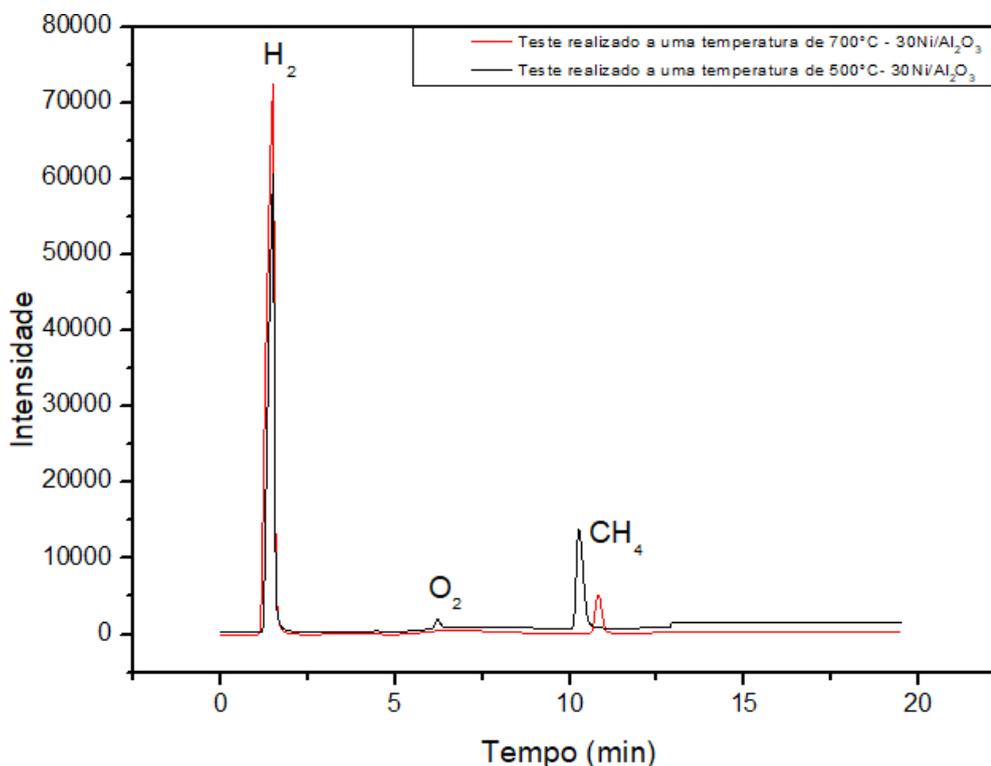
Um terceiro teste foi realizado, para verificar a influência da temperatura frente a reforma a vapor do etanol, utilizando o catalisador sinterizado no presente trabalho, na temperatura de reação em 700 °C e vazão de entrada da solução água/etanol de $6,3 \times 10^{-7}$. Na Figura 26 é mostrado os resultados obtidos no cromatógrafo dos dois testes realizados, segundo e o terceiro, com o catalisador sintetizado e a Tabela 7, mostra as condições operacionais dos mesmos.

Tabela 7 - Condições operacionais do segundo e terceiro teste

N° de ensaios	% de metal	Catalisador or (Ni/Al ₂ O ₃)	Massa de catalisador (g)	Temperatura da reação (°C)	Vazão da solução água/etanol (cm ³ /s)	Temperatura da ativação (°C)
2	30	Produzido	3	500	0,305	500
3	30	Produzido	3	700	0,63	500

Fonte: Autora (2023)

Figura 26 – Cromatografia gasosa do segundo e terceiro teste



Fonte: Autora (2023)

Como é possível observar na Figura 26 o catalisador sintetizado mostra-se mais seletivo em temperatura mais elevadas, 700°C, em comparação com temperaturas mais baixas, 500 °C. Sendo possível observar de forma visual, a obtenção de um pico de H₂ mais intenso, um pico de CH₄ menos intenso e não formação de O₂, quando o aumento de temperatura ocorre. Na Tabela 7 é possível observar os resultados obtidos da análise do CG do produto gasoso, a uma temperatura de 700 °C.

Tabela 8 - Resultados do terceiro teste

Área total (u.a)	Composto	Concentração (%V)
1165867,7	H ₂	94,03
	CH ₄	5,97

Fonte: Autora (2023)

A Tabela 7 comparada com a Tabela 6, mostra a confirmação da seletividade do catalisador sintetizado, quando submetido as reações de reforma a vapor do etanol

com uma temperatura de 700 °C, tem-se uma concentração de hidrogênio maior, do que quando submetido as mesmas reações de reforma a vapor do etanol a 500 °C.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar do catalisador do presente trabalho ter sido sintetizado em um banho termostático agitado, ao invés de ser sintetizado com um agitador magnético, tendo uma agitação rigorosa, como todas as referências analisadas retrataram, o catalisador se apresentou seletivo e ativo frente a reforma a vapor do etanol. Apesar de possuir uma menor área superficial e volume de poros, dos que retratados na literatura, o catalisador produziu hidrogênio com boa seletividade.

O aparato experimental adaptado as necessidades do presente trabalho, mostrou-se satisfatório, sendo possível atingir o objetivo principal, sendo ele a obtenção de hidrogênio gasoso.

Quando comparado com o catalisador comercial o catalisador produzido, mostrou-se uma boa seletividade, apesar da concentração de hidrogênio do comercial ser um pouco maior, do que a concentração de hidrogênio obtido com o catalisador sintetizado, tendo esses dois valores bem próximos um do outro.

O aumento de temperatura aumentou a seletividade do catalisador, produzindo hidrogênio quase puro e evitando a formação de reações indesejadas que podem desativar o catalisador.

7. PROPOSTAS FUTURAS

- Sintetizar catalisadores de cobre com diferentes teores metálicos;
- Sintetizar catalisadores bimetálicos com diferentes teores metálicos;
- Aplicar novas técnicas de caracterização, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o propósito final de aumentar a área superficial do catalisador produzido.
- Verificar de maneira mais precisa a influência da vazão de alimentação da mistura água/etanol no reator.

- Cálculo da conversão de etanol em hidrogênio;
- Análise econômica e posterior *scale-up* do reator.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, MÔNICA CASTELO GUIMARÃES. **Síntese , Caracterização E Aplicação De Catalisadores Heterogêneos Para a Produção De Biocombustíveis**. 130 f. 2008. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza-CE, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/2278>. Acesso em: 1 mai. 2022.

ARAÚJO, Tomaz Rodrigues de. **Catalisadores a base de níquel suportados em perovskitas do tipo CexAl₂-xO₃ para a reforma a seco do metano**. 131 f. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/28404/1/CatalisadoresbaseNiquel_Araújo_2019.pdf. Acesso em: 10 mai. 2022.

AKUBO, K., NAHIL, M. A. e WILLIAMS, P. T. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. **Revista do instituto de energia**, v. 92, n. 1, p. 195-202, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967117304348>. Acesso em: 25 jun. 2022.

BARBOSA, Elyzabeth Fontoura. **Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores Cu-Ni / ZnO**. 110 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3999/1840.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 10 jul. 2022.

BARCZA, Prof. Marcos Villela. **Hidrogenação/ Desidrogenação**. Processos Químicos Industriais III, 2017. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/58/Hidrogenacao%20e%20Desidrogenacao.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2022.

BARROS, Ana Cláudio Rodrigues de. **Pirólise catalítica de resíduos agroindustriais com catalisadores de alumina e metais de transição**. 95 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020. Disponível em: <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/en/mdl-20203177951%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0887-9%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://serisc.org/journals/index.php/IJAST/article>. Acesso em: 05 mai. 2022.

BASTOS, Luiz Cláudio Antunes. **Catalisadores de Ródio e/ou platina suportados sobre alumina caracterização da dispersão metálica e efeitos de diferentes tratamentos térmicos**. 93 f. 1999. Dissertação (Mestre em Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena-SP, 1999. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/antigas/1999/EMD99003.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2022.

BERGAMASCHI, Vanderlei Sérgio. **Preparação E Caracterização De Catalisadores De Metais De Transição Suportados Em Zircônia. Uso Na Reforma a Vapor Do Etanol Para Obtenção De Hidrogênio**. 184 f. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/11359/11129.pdf?sequence=1>. Acesso em: 13 jul. 2022.

BERNARDO-GUSMÃO, Katia; PERGHER, Sibebe B.C.; DOS SANTOS, Eduardo N. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *In: QUÍMICA NOVA*. 6. ed. Belo Horizonte: Quim. Nova, 2017. v. 40, p. 650–655. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>. Acesso em: 04 jun. 2022.

BERROCAL, Guillermo José Paternina. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio**. 1–22 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/9996>. Acesso em: 12 jul. 2022.

BOA, Tobias Maia Rabelo Fonte. Níquel e Cobalto. **Recursos Minerais De Minas Gerais – Níquel E Cobalto 1.**, Minas Gerais, p. 26, 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/NiquelCobalto.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2022.

CASTRO, Nivalde de *et al.* Perspectivas da Economia do Hidrogênio Texto de Discussão do Setor Elétrico. Rio de Janeiro, p. 42, 2021. Disponível em: http://www.gesel.ie.ufrj.br/app/webroot/files/publications/39_castro_2021_07_14.pdf

CHEN, Hui *et al.* **Future directions of catalytic chemistry**. Changchun: Pure Appl. Chem., 2021. ISSN 13653075.v. 93 Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2020-1109>. Acesso em: 19 jun. 2022.

CHURCH, J. S.; CANT, N. W.; TRIMM, D. L. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions. **Applied Catalysis A: Geral** 101, p. 105-106, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0926860X9380141C>. Acesso em: 16 jul. 2022.

CASANOVAS, Albert *et al.* Ethanol reforming processes over ZnO-supported palladium catalysts: Effect of alloy formation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Barcelona, v. 250, n. 1–2, p. 44–49, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.033>. Acesso em: 23 mai. 2022.

CATALISA. **Principais tipos de catalisadores e suas aplicações**. CATALISA, 2022. Disponível em: https://www.catalisajr.com.br/principais-tipos-de-catalisadores-e-suas-aplicacoes/?utm_source=google&utm_medium=blog&utm_campaign=br-media_paga-texto_de_blog-google-visitas_blog-catalisadores_principais_tipos_e_aplicacoes_catalisadores_principais_tipos_e_aplicacoes&gclid=Cj0KCQjwheyUBhD-ARIsAHJNM-M3gp4z5CPetKXc3lz85vSm1RpHmMbXAlwrE8zhUGnpPqiAzaxzTz0aAsBNEALw_wcB. Acesso em: 30 abr. 2022.

COMAS, José *et al.* Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical**

Engineering Journal, Buenos Aires, v. 98, n. 1–2, p. 8, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00186-4). Acesso em: 17 jul. 2022.

CORDEIRO, Luciano. **Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma a vapor do ácido acético**. 70 f. 2016. Tese (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-09082016-144343/en.php>. Acesso em: 15 jul. 2022.

CORRAES, Vinícius David; FREIRE, Maria das Graças Machado; BARBOSA, Thiago Muniz. Estudo preliminar do papel do hidrogênio como fonte alternativa de energia / Preliminary study of the role of hydrogen as an alternative source of energy. **Brazilian Journal of Business**, Curitiba, v. 2, n. 4, p. 4028–4041, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34140/bjbv2n4-035>. Acesso em: 25 jun. 2022.

COSTA, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. Edison; DIAS, José Manuel Cabral de Sousa *et al.* **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. 1. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2011. ISSN 2177-4439.v. 07E-book. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/918436/1/doc07.pdf>. Acesso em: 29 abr. 2022.

FAJARDO, Humberto Vieira. **Desenvolvimento De Materiais Com Propriedades Catalíticas Para Geração De Hidrogênio a Partir Do Processo De Reforma a Vapor Do Etanol**. 205 f. 2008. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90852/300034.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 jul. 2022.

FRANCO, Regivânia Lima de Meneses. **Universidade Federal de Sergipe Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa Programa de Pós-Graduação em Química Universidade Federal de Sergipe Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa Programa de Pós-Graduação em Química**. 128 f. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013. Disponível em: https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/3538/1/REGIVANIA_LIMA_MENESES_FRANCO.pdf. Acesso em: 13 jul. 2022.

FREIRE, R. R. *et al.* **Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/102-045.pdf>. Acesso em: 31 jan. 2023.

FERREIRA, Luanne E M *et al.* **Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: Quim. Nova, 2022. v. 45, p. 194–206. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170822>. Acesso em: 28 mai. 2022.

GARCIA, Silmara Rodrigues. **Produção de Hidrogênio por reforma a vapor e oxidativa do etanol utilizando óxidos do tipo perovskita**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

Disponível em:
<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3940/5636.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 jul. 2022.

GOULART, Thayana *et al.* Influence of the molybdenum content in cobalt and molybdenum catalysts supported on magnesium oxide for the production of carbon nanotubes. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 3, p. 1, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200003.1089>. Acesso em: 12 jun. 2022.

GUIMARÃES, Amanda de Carvalho Pereira. **Estudo do comportamento de catalisadores de níquel suportados em óxidos a base de cério sintetizados pelo método sol-gel na reforma seca do biogás**. 100 f. 2020. Dissertação (Mestrado na Área de concentração: Energia e Meio Ambiente.) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020. Disponível em: https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/15619/Dissertação_AmandaGuimarães_Final..pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 12 mai. 2022.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., Adsorption, **Surface area and Porosity**. 2 ed. 1982, Academic Press: London. 303

HARYANTO, Agus *et al.* Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. **Energy and Fuels**, Mississippi, v. 19, n. 5, p. 2098–2106, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0500538>. Acesso em: 26 jun. 2022.

INPE. **Catálise**. INPE, 2018. Disponível em: <http://www.lcp.inpe.br/linhas-pesquisa/catalise/>. Acesso em:

IPEN. **Produção de H₂**, Ipen, 2022. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=504&campo=1426. Acesso em: 31 jul. 2022.

JUNIOR., Arthur Romualdo J. de Mello Mattos. **Universidade Federal de Santa Catarina Universidade Federal de Santa Catarina**. 2008–2009 f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/76036>. Acesso em: 17 jul. 2022.

KIMURA, Vanessa Tiemi *et al.* Obtenção de ácido levulínico e outros produtos a partir de açúcares usando catalisadores heterogêneos. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 5, n. 9, p. 14804–14813, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv5n9-080>. Acesso em: 10 jun. 2022.

LACAPS, Patrimônio Cultural do IFUSP. **Espectroscopia Raman**. 2022. Disponível em: <https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>. Acesso em: 15 mai. 2022.

LI, C.; CHEN, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 457-465, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004060319402177P>. Acesso

em: 15 jul. 2022.

LLORCA, Jordi *et al.* Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Jornal of Catalysis**, v. 209, p 306-317, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951702936432>. Acesso em: 15 jul. 2022.

MAIA, Thaísa A. *et al.* Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. **Química Nova**, São Carlos, v. 30, n. 2, p. 339–345, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200019>. Acesso em 10 jul. 2022.

MARIN, Eder Prodossimo. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações**. 2013 75 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Física) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (SP), 2013. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/119826/marin_ep_tcc_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 25 mai. 2022.

MAX, Deborah Garrido Dias. **Estudo do comportamento de catalisadores de níquel suportados em óxidos a base de cério e alumina na produção de gás de síntese a partir da reforma seca do biogás**. 81 f. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/6984/TCC-deborahmax.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 jun. 2022.

MONTEIRO, Valdirene Neves; SILVA, Roberto do Nascimento. Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática. **Revista Processos Químicos**, Goiânia, v. 3, n. 5, p. 9–23, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.19142/rpq.v3i5.83>. Acesso em: 29 mai. 2022.

MOREIRA, Lucy Rose de Maria Oliveira. **Óxidos metálicos estruturados como catalisadores na produção de biodiesel etílico e metílico**. 75 f. 2018. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018. Disponível em: <https://tedebc.ufma.br/jspui/bitstream/tede/2519/2/LucyMoreira.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2022.

MORTENSEN, P.M.; GRUNWALDT, J.D.; JENSEN, P.A.; KNUDSEN, K.G.; JENSEN, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407 p.1–19, 2011. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11005138?casa_token=q5Q1QYIzrX0AAAAA:_5GI_iX7NUK5mhL6IVmhYA5MI76Z1Owk9JVGZpjKV0KxvxbANVangyeTFsx8mHnyhyDQCywdnY_o. Acesso em: 03 mai. 2022.

NARDINI, Erik. **Carros híbridos: a ponta do iceberg de um futuro limpo**. Com ciência, 2015. Disponível em: <https://www.comciencia.br/comciencia/index.php?section=8&edicao=118&id=1421>. Acesso em: 02 ago. 2022.

OJEDA, Abigail Noemi Esquivel. **Análise do desempenho de catalisadores**

metálicos suportados na reforma do biogás. 69 f. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química)- Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2019. Disponível em: https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/10481/TCC_ABIGAIL.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 13 jun. 2022.

PAIVA, Juliana Moreno de, MASSABNI, Antônio Carlos. **Artigo-Gadolinio: o lantanídeo que detecta tumores.** 2018. Disponível em: https://www.crq4.org.br/informativomat_1476. Acesso em: 24 jun. 2022.

QUESSADA, Talita Pedroso; GUEDES, Carmen Luisa Barbosa; BORSATO, Dionísio. Obtenção De Biodiesel a Partir De Óleo De Soja E Milho Utilizando Catalisadores Básicos E Catalisador Ácido. **Enciclopedia Biosfera**, Londrina, v. 6, p. 1–25, 2010. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/obtencao.pdf>. Acesso em: 01 mai. 2022.

REIS, Michele C. *et al.* Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogenea e micro-ondas. *In: Química nova*, 2015. v. 38, n. 10, p. 1307–1312. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>. Acesso em 05 jun.2022

REZENDE, Dennis Júnior Lara Faleiro de. **Reforma de metano com CO 2 sobre catalisadores Níquel / Zircônia promovidos com Lantânio Reforma de metano com CO 2 sobre catalisadores Níquel / Zircônia promovidos com Lantânio.** 51 f. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São João Del Rei, 2019. Disponível em: <https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/DISSERTACAO DENNIS JUNIOR LARA FALEIRO DE REZENDE.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2022.

ROCHA, Ana Luiza Souza da. **avaliação da conversão e seletividade durante a reação de desidratação/desidrogenação do glicerol usando catalisadores a base Cu-Fe₂O₃/Al₂O₃.** 2017. 145–158 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2017. Disponível em: <http://www.riss.kr/link?id=A99932365>. Acesso em 20 mai. 2022.

RODELLA, Cristiane Barbieri. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V2O5 Suportados em TiO2.** 1–155 f. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-27082001-160300/publico/tese.pdf>. Acesso em 15 jul. 2022.

SANTIAGO, Rafaelle Gomes. **Hidrogenação de CO2 para a síntese de Metanol e Dimetil Éter usando catalisadores à base de cobre, zinco e alumínio.** 96 f. 2022. Tese (Doutora em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos. Orientador:) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/63954/1/2022_tese_rgsantiago.pdf. Acesso em: 20 jun. 2022.

SCHMAL, Martinho. A catálise no Brasil. **Revista da Sociedade Brasileira de**

Química, Rio de Janeiro, v. 25, n. 4, p. 2135–2136, 2014. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0161-8938\(97\)00052-5](https://doi.org/10.1016/s0161-8938(97)00052-5). Acesso em: 28 mai. 2022.

SCHMIDT, Wolfgang. Solid catalysts on the nanoscale: Design of complex morphologies and pore structures. **ChemCatChem**, v. 1, n. 1, p. 53–67, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.200900125>. Acesso em: 20 mai. 2022.

SCIENCE. **Por que os metais de transição são bons catalisadores?**. SCIENCE, 2022. Disponível em: <http://pt.scienceaq.com/Chemistry/100410046.html>. Acesso em: 12 jul. 2022.

SILVA, Adilson Luís Pereira et al. Configuração eletrônica nos livros didáticos de química do pnd 2018-2020: um estudo histórico-conceitual. **VIDYA**, v. 41, n. 1, p. 163-183, 2021. Disponível em: [https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/VIDYA/article/viewFile/3720/2759#:~:text=CONFIGURAC%C3%87%C3%83O%20ELETR%C3%94NICA%20NO%20ENSINO%20DE%20QU%C3%8DMICA&text=Bianco%20e%20Meloni%20\(2019%2C%20p](https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/VIDYA/article/viewFile/3720/2759#:~:text=CONFIGURAC%C3%87%C3%83O%20ELETR%C3%94NICA%20NO%20ENSINO%20DE%20QU%C3%8DMICA&text=Bianco%20e%20Meloni%20(2019%2C%20p). Acesso em: 25 nov. 2022.

SILVA, Aline Patrícia; SANTINI, Ionan; SILVA, Michel Brasil. Catálise heterogênea: Uso de catalisadores nas reações químicas. **Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc Videira**, v. 3, p. e16968-e16968, 2018. Disponível em: [https://portalperiodicos.unoesc.edu.br/apeuv/article/view/16968/8961%0Afile:///C:/Users/Cliente/Dropbox/My PC \(DESKTOP-L91GRN2\)/Desktop/TCC/Catalisadores químicos utilizados.pdf %0A](https://portalperiodicos.unoesc.edu.br/apeuv/article/view/16968/8961%0Afile:///C:/Users/Cliente/Dropbox/My PC (DESKTOP-L91GRN2)/Desktop/TCC/Catalisadores químicos utilizados.pdf %0A). Acesso em: 10 jun. 2022.

SILVA, C. H. F da. et al. Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol. **V Citenel, Belém**, 2009. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=Produ%C3%A7%C3%A3o+de+Hidrog%C3%AAnio+Atrav%C3%A9s+de+Reforma+de+Etanol&btnG=. Acesso em: 17 jul. 2022.

SILVA, Débora Monteiro Teixeira da. **Estudo dos mecanismos da síntese de metanol via reação de hidrogenação do CO₂ sobre catalisadores à base de cobre**. 109 f. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/15577/ESTUDO~1.PDF?sequencia=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 mai. 2022.

SILVA, Elton da Nóbrega. **Síntese de Catalisadores a base de óxidos mistos de ferro e cobre (FE/CU) e seu uso em processos oxidativos avançados**. 68 f. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018. Disponível em: http://journal.stainkudus.ac.id/index.php/equilibrium/article/view/1268/1127%0Ahttp://publicacoes.cardiol.br/portal/ijcs/portugues/2018/v3103/pdf/3103009.pdf%0Ahttp://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-75772018000200067&lng=en&tlng=. Acesso em: 01 jun. 2022.

SILVA, Fernanda Parra da. **Estudo da seletividade de catalisadores a base de cobre e paládio em transformações de hidrocarbonetos insaturados**. 223 f. 2016. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. Programa de Pós-

Graduação em Química, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-06042016-140059/publico/TeseCorrigidaFernandaParra.pdf>. Acesso em: 15 out. 2022.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. **Caracterização de materiais catalíticos. Qualificação de Doutorado**. 71 f. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, São José dos Campos, 2008. Disponível em: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCIQFjAB&url=http://mtc-m18.sid.inpe.br/attachment.cgi/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/07.08.15.19/doc/publicacao.pdf&ei=EXjoVM_TEKzY7AbwroH4DQ&u sg=AFQjC. Acesso em: 20 jun. 2022.

SILVA, Márcio Evaristo da. **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de 1kW**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia. Orientador:) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2005. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/99342/silva_me_me_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 16 jul. 2022.

SILVA, Márcio Evaristo da; SOUSA, Marivone Nunho; SILVEIRA, José Luz. Reforma a Vapor de Etanol: Estudo de catalisadores mono e bimetálicos para produção de hidrogênio em um protótipo reformador. **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Campina Grande, p. 1–12, 2010. Disponível em: <https://www.abcm.org.br/anais/conem/2010/PDF/CON10-1460.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2022.

SILVA, Marcos Augusto Ribeiro da. **Catalisadores Baseados em Nitretos de Carbono Grafíticos e Metais de Transição: Síntese e Aplicações**. 97 f. 2022. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2022. Disponível em: [https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/15951/Dissertação Marcos Augusto Ribeiro da Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/15951/Dissertação%20Marcos%20Augusto%20Ribeiro%20da%20Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 02 mai. 2022.

SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Platina. **British Homoeopathic Journal**, Minas Gerais, v. 32, n. 3, p. 199–204, 2010. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0007-0785\(64\)80012-0](https://doi.org/10.1016/S0007-0785(64)80012-0). Acesso em: 17 jun. 2022.

SERIO, Martino Di *et al.* Biochar-derived heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Environmental Chemistry Letters**, Napoli, v. 22, n. 4, p. 1447–1469, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef700250g>. Acesso em: 16 mai. 2022.

SOARES, Edmar Avellar. **Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de superfícies de óxidos metálicos**. 2001 Disponível em: <http://lilith.fisica.ufmg.br/~edmar/fisica/posdoc/profix/profix.html>. Acesso em: 14. Jul. 2022.

SOUZA, Anne. **Química de Coordenação**. 19 f. 2016. São Cristóvão, 2016. Disponível em: https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/14255007062016Quimica_de_Coordenação_Aula_1.pdf. Acesso em: 16 jun. 2022.

TAFAREL, Gabriel Paolo Gnoatto. **Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação de benzeno e tolueno**. 2018. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/187824/TCC_2_BU.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 04 jun. 2022.

TRINDADE, Bruno Andrade *et al.* Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na hidroxidação do benzaldeído. **Revista Materia**, São João Del Rei, v. 22, p. 10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0277>. Acesso em: 19 jun. 2022.

U.S. ENERGY DEPARTMENT. **Hydrogen Production: Biomass Gasification**. 2020. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>. Acesso em: 17 jul. 2022.

VASCONCELOS, Isabella Francisca Freitas Gouveia de *et al.* Inovação tecnológica radical e mudança organizacional: a institucionalização de organizações resilientes e formas de trabalho mais substantivas. **Cadernos EBAPE.BR**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 4, p. 895–922, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1679-395120190144>. Acesso em: 02 ago. 2022.

VIDAL, Maria de Fátima. **Produção e Mercado de Etanol**. Caderno Setorial ETENE, n. 121, Banco do Nordeste, 2020. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/262/1/2020_CDS_121.pdf. Acesso em: 17 jul. 2022.

VIEIRA, Lucas Mendes. **Reforma a vapor do etanol com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores à base de níquel e cálcio dopados com materiais inertes**. 1–23 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/34019/1/ReformaVaporEtanol.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2022.

WENZEL, Isabele Giordani. **Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de Ni-Co-Al derivados de HDL**. 9–25 f. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/239730/001140406.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 jul. 2022.

WESTPHALEN, Gisele de Freitas. **Preparação e caracterização de catalisadores para síntese de Fischer-tropsch**. 70 f. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

WURZLER, Gleicielle T *et al.* Catálise Aplicada A: Geral Machine Translated by Google. **Catálise Aplicada A: Geral 516**, Rio de Janeiro, v. 518, p. 115–128, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X15302489?via%3Dihub>. Acesso em: 18 mai. 2022.