

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**METANAÇÃO DE CO<sub>2</sub> SOBRE CATALISADORES Ni-M/SiO<sub>2</sub> (M = Cu, Fe, Co, Zn)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

YAN RESING DIAS

Porto Alegre  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**METANAÇÃO DE CO<sub>2</sub> SOBRE CATALISADORES Ni-M/SiO<sub>2</sub> (M = Cu, Fe, Co, Zn)**

**Yan Resing Dias**

Dissertação de Mestrado apresentada  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:  
Pesquisa e Desenvolvimento de  
Processos

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez**

Porto Alegre  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Metanação de CO<sub>2</sub> sobre Catalisadores Ni-M/SiO<sub>2</sub> (M = Cu, Fe, Co, Zn)* elaborada por Yan Resing Dias, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Comissão examinadora:

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Ana Rosa Costa Muniz - UNIPAMPA

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Andreia Neves Fernandes - UFRGS

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Camila Ottonelli Calgaro - IFSul

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Mariliz Gutterres Soares - UFRGS

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por oportunizar o curso de mestrado e a realização desse trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Oscar William Perez Lopez, pela orientação, ideias e ensinamentos durante o mestrado e nas atividades de pesquisa.

Às professoras Dr.<sup>as</sup> Ana Rosa Costa Muniz, Andreia Neves Fernandes, Camila Ottonelli Calgaro e Mariliz Gutterres Soares, componentes da banca avaliadora, por suas valiosas contribuições. Aos professores e técnicos do DEQUI pelos ensinamentos e auxílio nos experimentos, e aos demais professores que fizeram parte da minha educação.

Aos amigos e colegas do PROCAT, em especial Camila, Dirléia, Lucas e Morgana, pela convivência, amizade e dicas valiosas. Aos demais amigos que estiveram presentes durante esse período e antes, pela amizade e ótimos momentos vividos.

À minha família, pelo incentivo, carinho e força para superar os desafios pelo caminho, em especial ao meu irmão Paolo, à minha cunhada Hellen e meus sobrinhos Enzo e Valentina.

Aos meus pais, Itamar e Mery Paula, pelo amor e incentivo, por oportunizarem minha educação e me apoiarem nas minhas escolhas e na busca dos meus objetivos. Essa conquista e todas as outras também são de vocês.

## RESUMO

O crescente consumo energético global devido às atividades humanas e industriais tem elevado os níveis de emissões gasosas responsáveis pelo efeito estufa, tendo como principal causador o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Dessa forma, diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para a captura do  $\text{CO}_2$  de processos industriais ou da atmosfera, podendo ser reaproveitado como insumo para síntese química ou como fonte renovável de energia. O processo de metanação de  $\text{CO}_2$  emerge como uma alternativa interessante, onde o  $\text{CO}_2$  é convertido para metano ( $\text{CH}_4$ ), aproveitado como gás natural sintético na geração de energia e como combustível. Nesse contexto, foram preparados catalisadores de Ni suportados em  $\text{SiO}_2$ , promovidos ou não com Cu, Fe, Co e Zn, por impregnação úmida, sendo avaliados quanto à atividade, seletividade e estabilidade na reação de metanação de  $\text{CO}_2$ . Foram realizadas análises de TGA-DTA, TPO-DTA, TPR, DRX e adsorção-desadsorção de  $\text{N}_2$ , de forma a elucidar as características dos catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de leito fixo, com 100 mg de catalisador, nas temperaturas de 200-400 °C, com vazão de alimentação de 100 mL.min<sup>-1</sup> de mistura  $\text{N}_2:\text{H}_2:\text{CO}_2 = 15:4:1$  (v/v) e GHSV = 60000 mL.(g<sub>cat</sub>.h)<sup>-1</sup>, à pressão atmosférica; testes de estabilidade foram realizados nas mesmas condições, a 400 °C por 5 h. O aumento do teor de metal, bem como as adições de Fe e Co elevaram a atividade e seletividade dos catalisadores, com o catalisador Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> atingindo 73% de conversão de  $\text{CO}_2$  e 98,5% de seletividade para  $\text{CH}_4$  em 350 °C. Estes resultados foram atribuídos ao aumento de área superficial específica e da redutibilidade, bem como à diminuição do diâmetro dos cristalitos, pela formação de ligas Ni-Fe e Ni-Co altamente ativas. O Cu, embora tenha apresentado alterações semelhantes, diminuiu a atividade (< 40%) e aumentou a seletividade para CO (> 70%), devido à formação de ligas inativas Ni-Cu. Os testes de estabilidade mostraram que os catalisadores mantiveram atividade por um período reacional de 5 h, indicando não haver sinterização ou deposição de carbono, como verificado por dados de TPO e DRX. As adições de Cu e Co, principalmente, mostram elevar a resistência à desativação dos catalisadores.

Palavras-chave: dióxido de carbono; metanação; catálise heterogênea; níquel; resistência à desativação.

## ABSTRACT

The increasing global energy consumption due to human and industrial activities has raised greenhouse gases emissions, with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as main cause. Thus, several technologies has been developed to CO<sub>2</sub> capture from industrial processes or atmosphere, and can be reused as raw material to chemical synthesis and as a renewable energy source. CO<sub>2</sub> methanation process emerges as an interesting alternative, where CO<sub>2</sub> is converted to methane (CH<sub>4</sub>), used as a synthetic natural gas for power generation and as a fuel. In this context, SiO<sub>2</sub> supported Ni catalysts were prepared by wet impregnation, promoted or not with Cu, Fe, Co and Zn, being evaluated regarding activity, selectivity and stability in the CO<sub>2</sub> methanation reaction. TGA-DTA, TPO-DTA, TPR, XRD and N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis were performed to elucidate catalysts characteristics. The catalytic tests were performed in a fixed bed tubular reaction between 200-400 °C, with a 100 mL.min<sup>-1</sup> feed rate of N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 15:4:1 (v/v) and GHSV = 60000 mL.(g<sub>cat</sub>.h)<sup>-1</sup> at atmospheric pressure. The stability tests were performed under the same conditions, at 400 °C for 5 h. The increase in metal content as well as the addition of Fe and Co improved catalysts activity and selectivity, with Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> catalyst achieving CO<sub>2</sub> conversion of 73% and CH<sub>4</sub> selectivity of 98,5% at 350 °C. These results were attributed to the increase in the specific surface area and to reducibility, as wells as to the decrease of the crystallite size by the formation of highly-active Ni-Fe and Ni-Co alloys. Although Cu showed similar changes, it decreased activity (< 40%) and increased CO selectivity (> 70%) due to the formation of inactive Ni-Cu alloys. Stability tests showed that the catalysts maintained it activity during 5 h, indicating no sintering or carbon deposition occurrence, as verified by TPO and XRD data. The Cu and Co additions mainly show to increase the catalyst deactivation resistance.

Keywords: carbon dioxide; methanation; heterogeneous catalysis; nickel; deactivation resistance.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Emissões de gases causadores do efeito estufa nos EUA em 2017 (percentuais podem não atingir 100% devido à arredondamentos), onde: (a) principais GHGs emitidos e (b) fontes de emissões de CO <sub>2</sub> . ....	19
<b>Figura 3.2</b> - Tecnologias de captura de CO <sub>2</sub> . ....	21
<b>Figura 3.3</b> - Esquematização de rotas químicas e biológicas para conversão e aproveitamento de CO <sub>2</sub> como fonte energética e química.. ....	23
<b>Figura 4.1</b> - Etapas realizadas na preparação dos catalisadores por impregnação úmida. ....	38
<b>Figura 4.2</b> - Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.....	42
<b>Figura 5.1</b> - Perfis de termogravimetria (TGA) dos catalisadores.....	44
<b>Figura 5.2</b> - Perfis de termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores não calcinados, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III. ....	44
<b>Figura 5.3</b> - Difrátogramas de raios-X (DRX) dos catalisadores calcinados, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III. ....	47
<b>Figura 5.4</b> - Difrátogramas de raios-X (DRX) dos catalisadores reduzidos, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III. ....	49
<b>Figura 5.5</b> - Perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.....	50
<b>Figura 5.6</b> - Conversões de CO <sub>2</sub> em testes de metanação em rampa de temperatura sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.....	53
<b>Figura 5.7</b> - Seletividade para CH <sub>4</sub> na reação de metanação de CO <sub>2</sub> em função da temperatura sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III...57	57
<b>Figura 5.8</b> - Seletividade para CO na metanação de CO <sub>2</sub> em função da temperatura sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.....	58
<b>Figura 5.9</b> - Conversão de CO <sub>2</sub> em testes de estabilidade catalítica sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.....	60
<b>Figura 5.10</b> - Difrátogramas de raios-X (DRX) dos catalisadores após as reações, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.....	61
<b>Figura 5.11</b> - Perfis de oxidação à temperatura programada (TPO) dos catalisadores após as reações. ....	62

<b>Figura A.1</b> - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores calcinados (a) Ni5, (b) Ni10, (c) Ni15 e (d) Ni9Cu1.....	74
<b>Figura A.2</b> - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores calcinados (a) Ni10Cu1, (b) Ni10Fe1, (c) Ni10Co1 e (d) Ni10Zn1.....	75
<b>Figura A.3</b> - Curvas de distribuição de poros por método BJH dos catalisadores calcinados (a) Ni5, (b) Ni10, (c) Ni15 e (d) Ni9Cu1. ....	76
<b>Figura A.4</b> - Curvas de distribuição de poros por método BJH dos catalisadores calcinados (a) Ni10Cu1, (b) Ni10Fe1, (c) Ni10Co1 e (d) Ni10Zn1 .....	77
<b>Figura B.1</b> - Deconvoluções dos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados do Grupo I.....	78
<b>Figura B.2</b> - Deconvoluções dos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados do Grupo II.....	79
<b>Figura B.3</b> - Deconvoluções dos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados do Grupo III.....	79
<b>Figura C.1</b> - Perfis de termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores na oxidação à temperatura programada, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III. ....	80



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Principais gases de efeito estufa (GHG) e seus potenciais de aquecimento global (GWP), tendo CO <sub>2</sub> como referencial. ....	20
<b>Tabela 4.1</b> - Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.....	35
<b>Tabela 4.2</b> - Gases utilizados no pré-tratamento, caracterizações e testes catalíticos. ....	36
<b>Tabela 4.3</b> - Catalisadores Ni <sub>x</sub> My/SiO <sub>2</sub> preparados por impregnação úmida. ....	36
<b>Tabela 5.1</b> - Propriedades físico-químicas dos catalisadores calcinados. ....	46
<b>Tabela 5.2</b> - Diâmetro médio dos cristalitos dos catalisadores calcinados, reduzidos e usados em reações. ....	48
<b>Tabela 5.3</b> - Temperaturas e áreas percentuais dos picos de redução obtidos por deconvolução dos perfis de TPR.....	52
<b>Tabela 5.4</b> - Conversões de CO <sub>2</sub> e seletividade para CH <sub>4</sub> na metanação presentes na literatura. ....	56
<b>Tabela 5.5</b> - Percentuais de variação de massa na oxidação à temperatura programada (TPO) dos catalisadores usados em reações. ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*  
BJH – *Barrett-Joyner-Halenda*  
BP – *British Petroil*  
CCS – *Carbon Capture and Storage*  
CCU – *Carbon Capture and Utilization*  
CG – *Cromatógrafo Gasoso*  
CLC – *Chemical Looping Combustion*  
DBD – *Dielectric Barrier Discharge*  
DP – *Deposition-Precipitation*  
DR – *Dry Reforming*  
DRX – *Difração/Difratograma de Raios-X*  
DSC – *Differential Scanning Calorimetry*  
DTA – *Differential Thermal Analysis*  
DTG – *Derivative Thermogravimetry*  
FT – *Fischer-Tropsch*  
GHG – *Greenhouse Gases*  
GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*  
GNS – *Gás Natural Sintético*  
GWP – *Global Warming Potential*  
IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*  
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*  
NASA – *National Aeronautics Space Administration*  
P2G – *Power-to-Gas*  
SR – *Sabatier Reaction*  
RWGS – *Reverse Water-Gas Shift*  
TCD – *Thermal Conductivity Detector*  
TGA – *Thermogravimetric Analysis*  
TPO – *Temperature Programmed Oxidation*  
TPR – *Temperature Programmed Reduction*  
US-EPA – *United States Environmental Protection Agency*  
WGS – *Water-Gas Shift*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D_{DRX}$ – Diâmetro de cristalitos determinado pela Equação de Scherrer a partir de difração/difratograma de raios-X	[nm]
$D_{poros}$ – Diâmetro de poros	[nm]
$D_{Ni^0_{reag}}$ – Diâmetro de cristalitos de níquel metálico ( $Ni^0$ ) de catalisadores usados em reações	[nm]
$D_{Ni^0_{red}}$ – Diâmetro de cristalitos de níquel metálico ( $Ni^0$ ) de catalisadores reduzidos	[nm]
$D_{NiO}$ – Diâmetro de cristalitos de óxido de níquel ( $NiO$ ) de catalisadores calcinados	[nm]
$F_{CH_4s}$ – Vazão molar de metano ( $CH_4$ ) na saída do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
$F_{COs}$ – Vazão molar de monóxido de carbono ( $CO$ ) na saída do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
$F_{CO_{2e}}$ – Vazão molar de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) na entrada do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
$F_{CO_{2s}}$ – Vazão molar de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) na saída do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
$K$ – Fator de forma	[adimensional]
$m_{metal}$ – massa de metal impregnada	[g]
$m_{nitrato}$ – massa de nitrato do metal	[g]
$MM_{metal}$ – massa molar do metal impregnado	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$MM_{nitrato}$ – massa molar do nitrato do metal	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$S_{BET}$ – Área superficial específica determinada por método BET	[m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]
$S_{CH_4}$ – Seletividade para metano ( $CH_4$ )	[adimensional]
$S_{CO}$ – Seletividade para monóxido de carbono ( $CO$ )	[adimensional]
$T$ – Temperatura	[°C]
$V_{poros}$ – Volume de poros	[cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]
$X_{CO_2}$ – Conversão de dióxido de carbono ( $CO_2$ )	[adimensional]
$\beta$ – Largura do pico de difração de raios-X (DRX) à meia altura	[rad]
$\Delta H_R^0$ – Entalpia de reação padrão	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$\theta$ – Ângulo de difração	[rad]
$\lambda$ – Comprimento de onda da radiação	[nm]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1	Objetivos gerais .....	16
2.2	Objetivos específicos .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	17
3.1.1	Consumo de combustíveis e emissões de carbono: aspectos ambientais .	17
3.1.2	Tecnologias para captura de CO <sub>2</sub> .....	20
3.1.3	Reutilização de CO <sub>2</sub> .....	22
3.2	Metanação e aplicação do metano .....	23
3.3	Catalisadores para metanação .....	27
3.3.1	Métodos de preparação .....	27
3.3.2	Fases ativas.....	28
3.3.3	Promotores .....	30
3.3.4	Suportes .....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1	Materiais utilizados.....	35
4.2	Preparo dos catalisadores.....	36
4.3	Caracterização dos catalisadores .....	38
4.3.1	Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA-DTA) .....	39
4.3.2	Adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	39
4.3.3	Difração de raios-X (DRX) .....	39
4.3.4	Redução à temperatura programada (TPR) .....	40
4.3.5	Oxidação à temperatura programada e análise térmica diferencial (TPO-DTA) .....	41
4.4	Testes catalíticos .....	41
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
5.1	Caracterização dos catalisadores .....	43
5.1.1	Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA-DTA) .....	43
5.1.2	Adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	45
5.1.3	Difração de raios-X (DRX) .....	46

5.1.4	Redução à temperatura programada (TPR) .....	50
5.2	Testes catalíticos .....	53
5.2.1	Testes catalíticos em rampa de temperatura.....	53
5.2.2	Testes de estabilidade catalítica.....	59
5.3	Caracterização após testes catalíticos .....	60
5.3.1	Difração de raios-X (DRX) .....	60
5.3.2	Oxidação à temperatura programada (TPO-DTA).....	62
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE A – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> E CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS.....</b>	<b>74</b>
	<b>APÊNDICE B – DECONVOLUÇÕES DOS PERFIS DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE C – PERFIS DE TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) NA OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....</b>	<b>80</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento de emissões de gases poluentes tem preocupado cada vez mais a comunidade internacional e sociedade em geral, levando entidades internacionais ligadas à preservação ambiental e líderes de países desenvolvidos e emergentes à adoção de medidas. Entre estas, estão a assinatura de acordos climáticos e ambientais como o Protocolo de Quioto e o Acordo de Paris, com objetivo de reduzir o consumo de combustíveis fósseis e mitigar as emissões gasosas (ONU, 2015).

O consumo energético crescente decorre da elevada atividade industrial e do aumento populacional mundial. A maior parte dessa matriz energética advém do uso de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, sendo fontes não sustentáveis e esgotáveis, além de responsáveis pelos elevados níveis de emissões gasosas. Entre os gases causadores do efeito estufa ou *greenhouse gases* (GHG) na denominação em inglês, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o gás majoritário, correspondendo a cerca de 80% do total sendo, assim, o principal gás causador do efeito estufa (RAY; DEO, 2017).

Dessa forma, torna-se essencial o desenvolvimento e a aplicação de tecnologias capazes de reduzir as emissões provenientes de processos industriais, transporte e outras atividades. Como alternativa, processos de captura de carbono, tanto para armazenamento quanto para reutilização, vêm ganhando atenção na indústria, já que podem, inclusive, aumentar a eficiência e segurança dos processos. O  $\text{CO}_2$  possui diversas aplicações industriais, como na preparação de bebidas e uso como fluido supercrítico, ou ainda como matéria-prima para síntese química e como fonte energética renovável. Processos como reações de Fischer-Tropsch (FT), de reforma a seco de metano (DR) e de deslocamento gás-água reversa (RWGS) permitem transformar o  $\text{CO}_2$  em produtos de maior valor agregado, com grande importância industrial, como *syngas*, a partir do qual podem ser obtidos metanol, etanol, gasolina e diesel sintéticos (MEBRAHTU et al., 2019; RAFIEE; KHALILPOUR; MILANI, 2018).

A metanação de  $\text{CO}_2$ , também conhecida como reação de Sabatier (SR), é uma importante rota para a conversão de  $\text{CO}_2$ . A metanação consiste na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  de forma a produzir metano, que pode ser utilizado como fonte energética limpa na forma de gás natural sintético (GNS), com aplicações como na geração de energia

---

elétrica em processos *power-to-gas* (P2G) e como combustível. O processo de metanação é altamente exotérmico ( $\Delta H_{R^0} = -165 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ocorrendo em temperaturas baixas e moderadas (200-400 °C). No entanto, devido às limitações cinéticas impostas por barreiras termodinâmicas, torna-se necessário o uso de catalisadores para viabilização da reação. Tais catalisadores devem apresentar elevada atividade catalítica em baixas temperaturas, elevada seletividade, estabilidade e durabilidade, bem como custos acessíveis (FRONTERA et al., 2018; TADA et al., 2017; YOUNAS et al., 2016).

Catalisadores aplicados à metanação utilizam como fase ativa desde metais nobres, como rutênio (Ru) e ródio (Rh), até metais de transição, tais como níquel (Ni) e cobalto (Co). Ni é amplamente empregado, pois possui elevada atividade a baixas temperaturas e alta seletividade na metanação, bem como custo muito inferior aos metais nobres, embora sofra com desativação, principalmente em decorrência da deposição de carbono.

Diversos metais e óxidos metálicos podem ser empregados em conjunto com a fase ativa, com o objetivo de modificar propriedades físico-químicas e estruturais, aumentar a atividade, seletividade e resistência à desativação, como por exemplo, o cobre (Cu) utilizado para inibição de desativação, ferro (Fe), zinco (Zn), entre outros.

Uma variedade de suportes tem sido utilizada, principalmente óxidos como sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e céria ( $\text{CeO}_2$ ), mas também materiais como zeólitas e hidrotalcitas. Os suportes têm importância significativa nas características dos catalisadores, conferindo área superficial, dispersão metálica, sítios ácidos e básicos, entre outros (FRONTERA et al., 2017; GAO et al., 2015; TADA et al., 2017).

Nesse trabalho, foram utilizados catalisadores de níquel suportados em sílica, promovidos com cobre, ferro, cobalto e zinco. Níquel foi escolhido como fase ativa uma vez que é comprovadamente eficaz na metanação, enquanto o tipo de sílica empregado (não porosa) não é usual na literatura. Tal sistema, em conjunto com metais promotores, é pouco estudado, em especial na presença de Cu e Zn.

A dissertação está organizada iniciando com o presente capítulo que introduz brevemente o tema da dissertação. No capítulo 2, são detalhados os objetivos gerais e específicos do estudo. No capítulo 3, é feita a revisão da literatura, abordando aspectos relacionados ao dióxido de carbono, como impacto ambiental, técnicas e tecnologias existentes para mitigação, captura e utilização do  $\text{CO}_2$ . São abordadas

também as principais variáveis que afetam a reação de metanação, usos do metano e os catalisadores – metais ativos, promotores e suportes – empregados na metanação.

Os materiais e metodologias utilizados na preparação, caracterização e testes reacionais são apresentados no capítulo 4. O capítulo 5, por sua vez, apresenta os resultados obtidos tanto na caracterização dos catalisadores quanto nos testes de atividade catalítica.

No capítulo 6, são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais. São dadas sugestões para realização de trabalhos futuros no tema da dissertação no capítulo 7, e são listadas as referências utilizadas na elaboração do trabalho. Por fim, os APÊNDICES A, B e C compilam informações obtidas na etapa experimental, não incluídas no capítulo 4.



## **2 OBJETIVOS**

Os objetivos do trabalho, tanto de forma geral quanto especificamente, são apresentados a seguir.

### **2.1 Objetivos gerais**

O objetivo principal do presente trabalho foi a avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> na reação de metanação de CO<sub>2</sub>, quanto à atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores, tanto frente à variação do teor de Ni quanto da adição de Cu, Fe, Co e Zn como promotores.

### **2.2 Objetivos específicos**

Entre os objetivos específicos, estão a avaliação das características dos catalisadores por meio de diferentes técnicas de caracterização, como termogravimetria (TGA-DTA) na verificação do processo de calcinação, adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> quanto à morfologia, difração de raios-X (DRX) para análise de estrutura e fases cristalinas, redução à temperatura programada (TPR) para a obtenção dos perfis de redução, e oxidação à temperatura programada (TPO-DTA) quanto à presença de carbono, de forma a relacionar as características dos catalisadores com o desempenho catalítico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo, serão abordados diferentes aspectos relativos a este trabalho, conforme disposto na literatura. Inicialmente, discorre-se acerca das fontes de dióxido de carbono, seu impacto ambiental, e as técnicas e tecnologias disponíveis para sua redução e aproveitamento. Na sequência, trata-se da reação de metanação, analisando sua importância no meio científico e industrial, bem como as aplicações dos produtos advindos do processo. Por fim, abordam-se questões relativas aos catalisadores, desde métodos de preparo até seus diferentes componentes, funções e características para a metanação.

#### 3.1 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

##### 3.1.1 Consumo de combustíveis e emissões de carbono: aspectos ambientais

O rápido desenvolvimento das atividades humanas nas últimas décadas tem elevado progressivamente a demanda energética, exigindo uma exploração de recursos naturais cada vez maior (XU et al., 2016). Segundo levantamento da BP (British Petroil), em 2018 houve uma elevação no consumo de energia primária a nível global de cerca de 2,9%, o aumento mais acelerado desde 2010, sendo impulsionado pelo uso de fontes energéticas renováveis e gás natural. Embora o uso e a eficiência na produção e consumo de fontes renováveis tenham ganhado foco recentemente, estas correspondem a apenas 4% da energia consumida no mundo, sendo inferior ao consumo de energia nuclear, enquanto 85% da matriz energética mundial advém de combustíveis fósseis – petróleo, carvão e gás natural (BP, 2019).

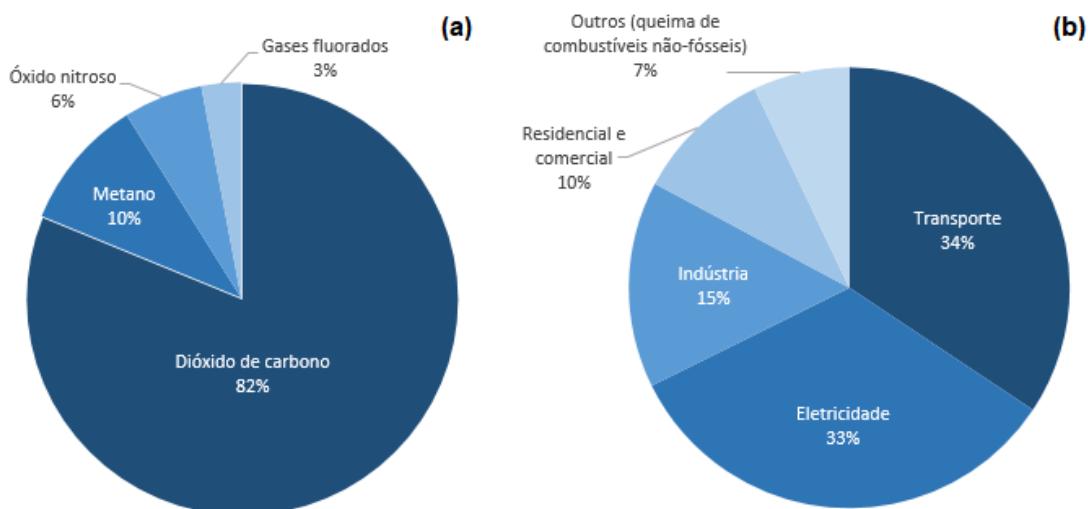
Além do aspecto finito das reservas de combustíveis fósseis, o impacto ambiental do elevado consumo dessas fontes na matriz energética tem causado grande preocupação na comunidade científica, autoridades e sociedade em geral. Embora ocorram emissões gasosas naturais, derivadas de processos biológicos, atividades vulcânicas, etc, são as emissões antropogênicas, causadas pelas atividades humanas, as principais causadoras de poluição atmosférica. Tais emissões podem causar uma série de riscos à saúde humana e animal, como doenças respiratórias e cardiovasculares, danos à flora e plantações pela assimilação de

poluentes, corrosão metálica e degradação de superfícies pela ação de chuva ácida, bem como efeitos climáticos (BRUSSEAU et al., 2019; D'AGOSTO, 2019).

O aquecimento global, ou efeito estufa, que ocasiona a elevação das temperaturas no planeta, ocorre devido a um aumento na camada de gases na atmosfera que absorvem parte da radiação proveniente do sol e impedem a saída pela atmosfera, refletindo de volta à Terra. Este aquecimento pode ter uma série de efeitos negativos no ecossistema global, como desertificação e redução de fontes de água potável; elevação dos mares pelo derretimento de geleiras, com conseqüente avanço sobre regiões costeiras e ilhas pequenas; aumento de catástrofes naturais por eventos climáticos e atmosféricos intensos, tais como tempestades, furacões e tornados; maiores ocorrências de óbitos em decorrência de catástrofes, bem como relacionados à escassez de água e suprimentos e doenças transmissíveis (SEE, 2001).

Entre os gases que compõem tais emissões e são relacionados ao efeito estufa, estão o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), CO (monóxido de carbono), CH<sub>4</sub> (metano), NO<sub>x</sub> (óxidos nítricos), SO<sub>x</sub> (óxidos de enxofre), NH<sub>3</sub> (amônia), HFCs (hidrofluorcarbonetos), PFCs (perfluorocarbonetos), SF<sub>6</sub> (hexafluoreto de enxofre), hidrocarbonetos, entre outros, sendo estes classificados como poluentes primários, por serem diretamente emitidos das fontes. Ainda, há os poluentes secundários, provenientes de reações entre os poluentes primários ou entre esses e gases atmosféricos, como O<sub>3</sub> (ozônio), formaldeído e aerossóis (SEE, 2001; TAN, 2014).

Conforme levantamento da British Petroil, as emissões de carbono atingiram cerca de 34 bilhões de toneladas mundialmente em 2018, sendo 9 bilhões apenas na China e 5 bilhões nos EUA, o que representou um aumento total de 2%, o crescimento mais acelerado em 7 anos (BP, 2019). Segundo a US-EPA (*United States Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos), em 2017 as emissões de CO<sub>2</sub> corresponderam a 82% do total nos EUA, sendo dois terços devido à combustão de carvão, petróleo e gás natural na geração de energia elétrica, e transporte, pelo uso de combustíveis como gasolina e diesel, conforme apresentado na Figura 3.1 (US-EPA, 2019). Outras fontes de emissão de CO<sub>2</sub> são provenientes de atividades de indústrias cimenteira, siderúrgica e metalúrgica, de combustíveis, de tratamento de resíduos, entre outras, de estabelecimentos comerciais e residências, ou queima de combustíveis de origem não-fóssil (SEE, 2001).



**Figura 3.1** - Emissões de gases causadores do efeito estufa nos EUA em 2017 (percentuais podem não atingir 100% devido à arredondamentos), onde: (a) principais GHGs emitidos e (b) fontes de emissões de CO<sub>2</sub>. Fonte: adaptado de US-EPA (2019).

O grande volume de emissões faz com que o CO<sub>2</sub> se torne o causador majoritário do efeito estufa (SEE, 2001; TAN, 2014). Embora em baixas concentrações o CO<sub>2</sub> não cause riscos à saúde humana, uma vez que está presente naturalmente na atmosfera. Entre os principais gases de efeito estufa é o de menor potencial relativo de aquecimento global (GWP, *Global Warming Potential*), sendo usado como referência como mostrado na Tabela 3.1.

Logo, torna-se essencial a aplicação de técnicas e o desenvolvimento de tecnologias que permitam a redução ou evitem as emissões de CO<sub>2</sub>, ou ainda que tornem possível seu reaproveitamento. A mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> deve passar diretamente pela redução do consumo de fontes energéticas de origem fóssil, com progressiva substituição por fontes renováveis e limpas, pela alteração dos hábitos de consumo humanos, redução das frotas de veículos ou substituição por meios de transportes mais eficientes, mas também medidas podem ser tomadas nas operações industriais que permitam maior eficiência nos processos, aliada ao desenvolvimento de processos de menor impacto ambiental (VON BORGSTEDT; ANDERSSON; JOHNSON, 2013).

**Tabela 3.1** - Principais gases de efeito estufa (GHG) e seus potenciais de aquecimento global (GWP), tendo CO<sub>2</sub> como referencial.

Nome do GHG	Fórmula química	GWP
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	1
Metano	CH <sub>4</sub>	24
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	310
Hidrofluorcarbonetos	HFC	140-11700
Perfluorocarbonetos	PFC	7400
Hexafluoreto de enxofre	SF <sub>6</sub>	23900

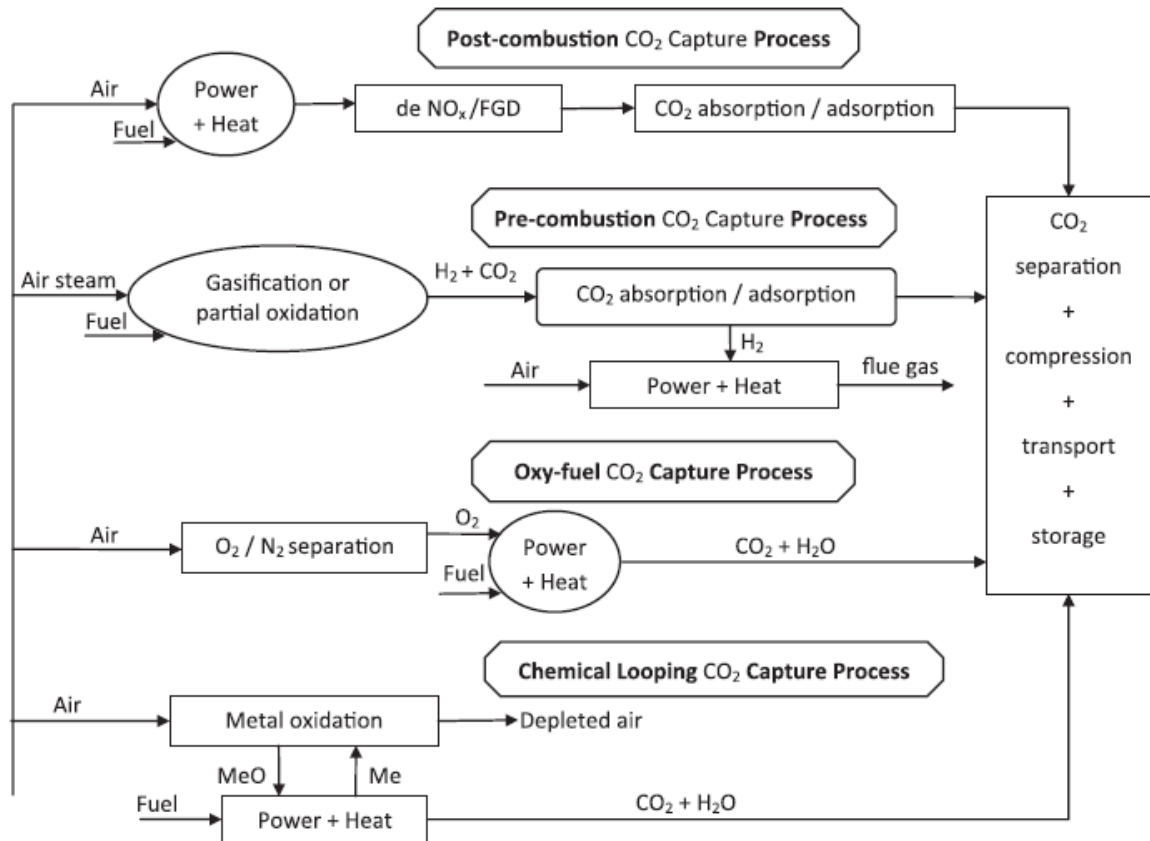
Fonte: TAN (2014).

### 3.1.2 Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub>

As tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS, *Carbon Capture and Storage*), ou sequestro de CO<sub>2</sub>, têm ganhado ênfase na redução das emissões de carbono, especialmente em processos relacionados à geração de energia, permitindo que estes atuem de forma mais limpa e tornando o uso de combustíveis fósseis não-impeditivo do ponto de vista ambiental. Os processos CCS consistem na captura do CO<sub>2</sub> anteriormente à emissão para a atmosfera, antes ou após processos de combustão, sendo então encaminhados a depósitos geológicos – como formações salinas profundas ou campos de extração de petróleo e gás natural esgotados – ou para outros usos industriais (BENNACEUR, 2013; BOUZALAKOS; MAROTO-VALER, 2010).

Estas tecnologias, como apresentadas na Figura 3.2, podem ser separadas em quatro grupos principais, conforme a etapa do processo de combustão ou tipo de atmosfera utilizada (BOUZALAKOS; MAROTO-VALER, 2010; SCIBIOH; VISWANATAN, 2018):

- Pós-combustão (*post-combustion*);
- Pré-combustão (*pre-combustion*);
- Combustão oxi-combustível ou oxi-combustão (*oxy-fuel combustion* ou *oxi-combustion*);
- Combustão com ciclo químico (*chemical looping combustion – CLC*).



**Figura 3.2** - Tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>. Fonte: LEUNG et al. (2014).

A pós-combustão consiste na captura do CO<sub>2</sub> do gás efluente da combustão, sendo mais utilizada em instalações pré-existentes, com desvantagens como a presença de contaminantes presentes no ar ou formados durante a combustão a partir de componentes do ar, como SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, que tornam mais difícil o tratamento do gás. A concentração de CO<sub>2</sub> no gás após a combustão varia entre 3 e 20%, podendo ser removido à pressão atmosférica e temperaturas de 120 a 180 °C (BOUZALAKOS; MAROTO-VALER, 2010; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Na pré-combustão, o combustível – carvão ou gás natural, usualmente – é submetido a um pré-tratamento, onde é realizada uma gaseificação com baixo teor de oxigênio, reduzindo a presença de contaminantes, sendo formado gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO), que passa por uma reação WGS (water-gas shift) com vapor, resultando em uma mistura H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> com teor CO<sub>2</sub> > 20%, que facilita a separação do CO<sub>2</sub>. Para o gás natural, pode ser realizada a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> para a formação do gás de síntese. Este processo é geralmente associado a plantas de ciclo combinado de

---

gaseificação integrada (IGCC, *Integrated Gasification Combined Cycle*), tendo como desvantagem uma leve perda de eficiência (7-8%). Para a etapa de separação, tanto na pós-combustão quanto na pré-combustão, utilizam-se processos como adsorção e absorção químicas e físicas, separação por membranas ou ainda destilação criogênica (SCIBIOH; VISWANATAN, 2018; TAN, 2014).

Nos processos oxi-combustível, ao invés do uso de ar como atmosfera comburente, utiliza-se oxigênio, o que permite uma combustão mais completa com alta concentração de CO<sub>2</sub> (> 90%), facilitando a separação do nitrogênio no gás efluente e reduzindo a presença de contaminantes. Como desvantagem, há a separação do ar em O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, etapa que exige alto gasto energético (BOUZALAKOS; MAROTO-VALER, 2010; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Entre os processos avançados de separação, a combustão com ciclo químico guarda algumas semelhanças com o processo oxi-combustível, como no uso de oxigênio na combustão. No entanto, o oxigênio é carregado através de um óxido metálico, que é reduzido durante a combustão, sendo encaminhado para reoxidação, formando um ciclo oxidação-redução. Este processo também permite elevada concentração de CO<sub>2</sub> e reduzida presença de N<sub>2</sub> no gás efluente, embora tenha algumas desvantagens operacionais, como a desativação do óxido metálico (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; SCIBIOH; VISWANATAN, 2018; TAN, 2014).

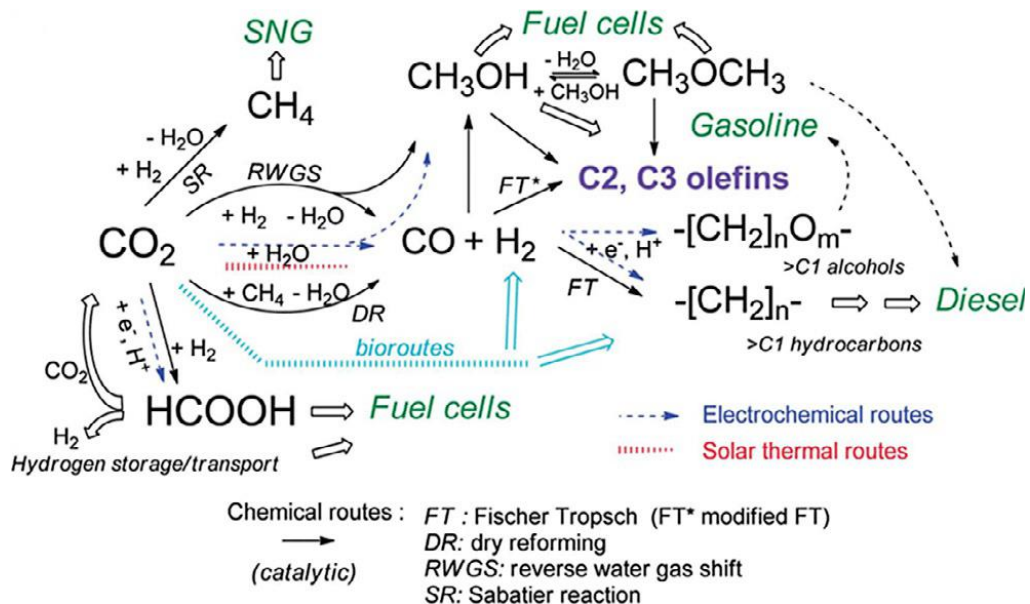
### 3.1.3 Reutilização de CO<sub>2</sub>

Além do armazenamento do CO<sub>2</sub>, há alternativamente a sua utilização através de processos físicos, químicos ou biológicos, por meio de tecnologias de captura e utilização de carbono (CCU, *Carbon Capture and Utilization*), podendo ainda obter-se o CO<sub>2</sub> da purificação do ar atmosférico. O CO<sub>2</sub> pode ser diretamente utilizado na preparação de bebidas carbonatadas, solventes, extintores de incêndio, entre outros ou como fluido supercrítico para processos de extração, geralmente passando por processos físicos de refrigeração e pressurização (MOON et al., 2018; RAFIEE; KHALILPOUR; MILANI, 2018).

No entanto, é o seu aproveitamento como matéria-prima na síntese de combustíveis e químicos que tem ganhado destaque, transformando em uma fonte de carbono e energética renovável e permitindo o fechamento do ciclo de carbono,

conforme mostrado na Figura 3.3. A conversão do CO<sub>2</sub> pode ser realizada por processos biológicos, onde podem ser gerados compostos como H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, por processos eletroquímicos e termosolares, como complemento a energias renováveis (MEBRAHTU et al., 2019; WANG et al., 2015).

Sínteses como Fischer-Tropsch (FT), que permite a obtenção de olefinas e parafinas, reforma a seco (DR) e de deslocamento gás-água reversa (RWGS) para obtenção de gás de síntese e metanol, e reação de Sabatier (SR) ou metanação para produção de metano, estão entre as principais rotas químicas para conversão do CO<sub>2</sub>. Além destes, diversos produtos podem ser obtidos, como gasolina e diesel sintéticos, etanol, ácido fórmico, dimetil éter, entre outros (MEBRAHTU et al., 2019; MOGHADDAM et al., 2018; RAFIEE; KHALILPOUR; MILANI, 2018; RAY; DEO, 2017).



**Figura 3.3** - Esquematização de rotas químicas e biológicas para conversão e aproveitamento de CO<sub>2</sub> como fonte energética e química. Fonte: MEBRAHTU et al. (2019).

### 3.2 Metanação e aplicação do metano

A reação catalítica de metanação de CO<sub>2</sub>, ou reação de Sabatier, foi primeiramente reportada pelos químicos franceses Paul Sabatier e Jean Baptiste Senderens em 1902, consistindo na hidrogenação do CO<sub>2</sub>, conforme exposto na Equação 3.1, tendo como principais produtos metano e água (STANGELAND et al., 2017):





Embora a metanação de  $\text{CO}_2$  possa ocorrer de forma direta, o mecanismo mais aceito na literatura envolve o acoplamento de duas reações – a reação reversa de deslocamento gás-água (*RWGS*, *Reverse Water-Gas Shift*) e a reação de metanação do  $\text{CO}$  (inversa à reforma a vapor de  $\text{CH}_4$ ), mostradas na Equação 3.2 e 3.3, respectivamente (STANGELAND et al., 2017):



Sendo a metanação uma reação altamente exotérmica, esta é favorecida a temperaturas baixas e moderadas, tipicamente entre 200 e 450 °C. Em temperaturas acima de 450 °C, a reação *RWGS*, por seu caráter endotérmico, passa a ser favorecida, deslocando a formação de produtos no sentido de  $\text{CO}$  e água. Embora temperaturas altas fossem mais indicadas para atingir taxas de reação mais elevadas, a redução da seletividade para a formação de  $\text{CH}_4$  devido à reação *RWGS* impõe um limite na faixa de temperatura usual que, dessa forma, torna a reação limitada pelo aspecto cinético, sendo então necessário o uso de catalisadores (GUO, X. et al., 2018; MEBRAHTU et al., 2019).

Outros produtos podem ser formados em teores minoritários, como os próprios reagentes  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , hidrocarbonetos e carbono sólido, devido a reações como a de Boudouard (Equação 3.4), de craqueamento do  $\text{CH}_4$  (Equação 3.5), redução do  $\text{CO}$  (Equação 3.6) e do  $\text{CO}_2$  (Equação 3.7), bem como devido ao caráter reversível das reações envolvidas. A ocorrência de deposição de carbono é uma das causas de desativação dos catalisadores, devido ao bloqueio dos sítios ativos, sendo um dos desafios na metanação; no entanto, outros fatores também têm influência na reação, como razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , pressão, presença de vapor de água e taxa de alimentação (KUZNECOVA; GUSCA, 2017; MEBRAHTU et al., 2019).





Razões  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  maiores ou iguais a 4 favorecem a reação de metanação, especialmente a reação direta, além de que, teoricamente, evita a formação de carbono, uma vez que a estequiometria se torna favorável (KUZNECOVA; GUSCA, 2017). Daroughegi et al. (2019) avaliaram o efeito da razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  entre 3 e 4 na metanação de  $\text{CO}_2$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sobre um catalisador  $25\text{Ni}-3\text{Mn}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , observando uma elevação na conversão de cerca 5%, atribuído a um crescimento na atividade de hidrogenação com o aumento da razão, pois em razões abaixo da estequiométrica o  $\text{H}_2$  age como limitante da reação, embora a seletividade não tenha apresentado alterações.

Embora tal reação possa ser conduzida em pressão atmosférica com bons resultados, o uso de pressões mais elevadas (cerca de 1-30 atm) favorece a formação de metano (Equações 3.1 e 3.3) conforme o princípio de Le Chatelier, uma vez que há redução do volume molar, e suprime a formação de carbono fazendo com que ocorra em temperaturas maiores (STANGELAND et al., 2017). Gao et al. (2012) apresentaram um estudo de simulação termodinâmica das reações de metanação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , e verificaram que o aumento da pressão evita a formação de carbono em temperaturas inferiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sem diminuir significativamente a conversão ou seletividade entre  $400$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Devido à formação de água pela reação RWGS, não houve indícios de presença de carbono na metanação de  $\text{CO}_2$ .

A presença de vapor na atmosfera reacional pode diminuir a formação de depósitos de carbono pela inibição da redução de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  (Equações 3.6 e 3.7), embora também reduza a conversão do  $\text{CO}_2$  e a seletividade para  $\text{CH}_4$ , além de causar a oxidação dos metais ativos e acelerar a sinterização dos sítios ativos dos catalisadores (MEBRAHTU et al., 2019). Aziz et al. (2015) observaram que a taxa de reação foi reduzida em 30% em 5 h em presença de vapor de água na metanação sobre um catalisador  $5\text{Ni}/\text{MSN}$  (sílica mesoporosa nanoestruturada), que pode ser

devido a reação WGS (inversa à RWGS) entre o intermediário CO e água, levando à formação de CO<sub>2</sub>.

A influência da taxa de alimentação pode ser avaliada pelo GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*), que é a medida da velocidade espacial dos reagentes em relação à quantidade de catalisador presente em um leito, em condições padronizadas (25 °C e 1 atm). Quanto maior o valor do GHSV, menor será o tempo de contato entre os reagentes e partículas, assim reduzindo a quantidade de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas que participarão da reação (GAO et al., 2012; STANGELAND et al., 2017). Isto foi demonstrado no trabalho de Moghaddam et al. (2018), onde o aumento do GHSV entre 6000 e 18000 mL.(g<sub>cat</sub>.h)<sup>-1</sup> reduziu em cerca de 30% a conversão do CO<sub>2</sub> na metanação sobre o catalisador 30Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0,5SiO<sub>2</sub> a 350 °C, embora a seletividade para CH<sub>4</sub> não tenha sido afetada.

Uma vez que o CO<sub>2</sub> é uma molécula com características ácidas, a presença de sítios básicos favorece sua adsorção e posterior reação, embora não há consenso quanto à força dos sítios na literatura (MEBRAHTU et al., 2019). Guilera et al. (2019) reporta que sítios básicos fortes podem adsorver CO<sub>2</sub> irreversivelmente, reduzindo a disponibilidade para reação, e que sítios moderados têm influência positiva na metanação.

Outro fator que representa dificuldade na metanação é a elevada estabilidade termodinâmica da molécula de CO<sub>2</sub>, sendo necessária grande quantidade de energia para quebrar as ligações duplas C=O, que pode, no entanto, ser diminuída na presença de metais e sítios ácido-básicos de catalisadores, os quais são capazes de promover a ativação do CO<sub>2</sub> (KUZNECOVA; GUSCA, 2017; MEBRAHTU et al., 2019).

O CH<sub>4</sub> produzido pela metanação é essencialmente utilizado como gás sintético natural (GNS) sendo, portanto, uma alternativa ao uso do gás natural derivado de combustíveis fósseis na produção energética e em uso como combustível veicular. A tecnologia *power-to-gas* (P2G) utiliza a metanação como uma forma mais eficiente de transporte e armazenagem de H<sub>2</sub> obtido por fontes renováveis (FRONTERA et al., 2018; STANGELAND et al., 2017).

Além do uso industrial, a metanação tem atraído interesse da agência norte-americana NASA (*National Aeronautics Space Administration*) na exploração espacial. Sendo a atmosfera de Marte composta basicamente por CO<sub>2</sub>, este pode ser capturado e, juntamente com hidrogênio proveniente da Terra, utilizado para produção de

---

metano e água. Enquanto a água pode ser utilizada para subsistência humana, bem como junto ao CO<sub>2</sub> permitir a fotossíntese de plantas, assim liberando oxigênio, essencial para o desenvolvimento da vida em Marte; a água produzida também pode passar por eletrólise, para obtenção de oxigênio e recuperação do hidrogênio. Já o metano pode ser utilizado como propelente para foguetes, ou queimado para recuperação de hidrogênio (AZIZ et al., 2014; MURDOCH et al., 2005).

### 3.3 Catalisadores para metanação

Devido às limitações cinéticas da reação de metanação, é necessário o uso de catalisador para a ocorrência da reação. No entanto, uma série de características é requerida em tais catalisadores, devido às condições de processo aplicáveis na metanação. Os catalisadores devem possuir elevada atividade, boa seletividade em relação à formação de CH<sub>4</sub>, alta estabilidade térmica e resistência à desativação por sinterização ou deposição de carbono, assim como custo baixo (FRONTERA et al., 2017; MEBRAHTU et al., 2019).

#### 3.3.1 Métodos de preparação

Os principais métodos utilizados na preparação de catalisadores suportados para metanação são a impregnação – úmida e incipiente – e a precipitação ou coprecipitação. No entanto, outros métodos têm se mostrado promissores, como deposição-precipitação (DP), sol-gel, ou ainda com o uso de técnicas auxiliares, como descarga de barreira dielétrica (DBD), descarga luminescente e ultrassom (DAROUGHEGI; MESHKANI; REZAEI, 2019; MEHRABADI et al., 2017; YAN et al., 2013; ZHANG; SUN; CHU, 2013).

Na impregnação, metais são depositados na superfície e no interior dos poros de um material poroso que serve como suporte da fase ativa; a impregnação úmida ou com excesso de solvente consiste na preparação de uma solução contendo os precursores metálicos cujo volume é maior que o volume de poros do suporte, “encharcando” o material; já na impregnação incipiente ou a seco, o volume da solução de precursores é igual ou menor que o volume de poros do suporte, evitando o excesso de líquido (MEHRABADI et al., 2017; ROSS, 2019). Os métodos de

impregnação são de simples operação, com poucas etapas, não sendo necessário realizar filtração, porém com a secagem sendo uma etapa chave; enquanto a impregnação úmida permite maior homogeneidade na dispersão dos metais sobre o suporte, a impregnação incipiente garante maior controle sobre o teor de metal na superfície (RIBEIRO, 2008; ROSS, 2019).

Na precipitação, uma solução de íons metálicos é precipitada junto a um suporte pela ação de uma solução alcalina; quando a solução metálica possui dois ou mais cátions a serem precipitados, denomina-se coprecipitação. A presença de múltiplos metais permite a formação de óxidos mistos a partir de hidróxidos duplos lamelares, ou compostos tipo hidrotalcita, formados no precipitado. O controle de pH, temperatura e agitação constante são parâmetros determinantes nesse método que, mantidas as condições de síntese, é facilmente reproduzível (ROSS, 2019; ROSSET, 2017).

### 3.3.2 Fases ativas

A atividade e a seletividade dos catalisadores são fortemente influenciadas pela escolha da fase ativa, sendo os metais de transição do grupo VIII da tabela periódica amplamente ditos como ativos para a metanação, favorecendo a quimissorção, dissociação e ativação do CO<sub>2</sub> (FRONTERA et al., 2017; XU et al., 2016). Entre os metais utilizados como fase ativa, estão metais nobres como Rh, Ru, Pd e Pt, além de Ni, Fe, Co e Cu, entre outros. Embora os metais nobres apresentem alta atividade, estabilidade e seletividade na formação de CH<sub>4</sub>, têm como empecilho os elevados custos e baixa disponibilidade, o que limita significativamente o uso em aplicações industriais (MEBRAHTU et al., 2019).

O ródio (Rh) é um dos metais mais ativos, embora a seletividade tenha grande influência da presença de outros metais, ou dos parâmetros do processo como temperatura e pressão. O rutênio (Ru) é reportado como o metal mais ativo e estável para a metanação, inclusive a temperaturas baixas (< 300 °C), embora seja dependente da dispersão do metal sobre um suporte, bem como do suporte escolhido e da adição de outros modificadores. Já o paládio (Pd) possui boa atividade catalítica, além de promover a dissociação das moléculas de H<sub>2</sub>, provendo átomos de hidrogênio para a reação (FRONTERA et al., 2017; KUZNECOVA; GUSCA, 2017).

Zamani et al. (2015) prepararam catalisadores de Pd, Rh e Ru promovidos com Mn e suportados em Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por impregnação incipiente, e aplicaram à metanação do CO<sub>2</sub>. O catalisador com 5% de teor de Ru apresentou as maiores conversões de CO<sub>2</sub>, atingindo 100% em 300 °C. O catalisador com teor de 10% de Ru não apresentou sinais de desativação significativa em teste de estabilidade a 220 °C por 7 h, com conversões acima de 94%. Para os catalisadores de Ru, o aumento do teor do metal entre 5 e 15% reduziu a área específica e aumentou o diâmetro dos poros.

O ferro (Fe) é um metal altamente ativo, embora pouco seletivo para a metanação. Além de poder ser utilizado em uma ampla faixa de temperatura, o Fe possui custo muito baixo e alta durabilidade. O cobalto (Co) possui alta atividade e seletividade, no entanto tem custo mais elevado (KUZNECOVA; GUSCA, 2017).

O níquel (Ni) é comumente o metal mais utilizado como fase ativa, uma vez que é altamente ativo e seletivo para a formação de CH<sub>4</sub>, além de possuir baixo custo e larga disponibilidade. Entretanto, catalisadores de níquel sofrem com desativação, principalmente por depósitos de carbono – em especial em temperaturas elevadas – que bloqueiam os poros e o metal ativo, e baixa estabilidade, o que reduz significativamente sua durabilidade (FRONTERA et al., 2017; KUZNECOVA; GUSCA, 2017; MEBRAHTU et al., 2019).

Zhang et al. (2019) prepararam catalisadores de Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnação incipiente, variando o teor de Ni entre 2,5 e 50%, e testaram na metanação de CO<sub>2</sub>. O aumento do teor de Ni levou a uma redução no tamanho dos poros e na área específica, assim como elevou a quantidade de sítios básicos médios e fortes, embora não tenha afetado significativamente o tamanho dos cristalitos de Ni pela forte interação entre metal e suporte. Baixos teores de Ni não foram ativos para a metanação, mas favoreceram a reação RWGS, principalmente com o aumento da temperatura reacional. Para teores acima de 10%, o maior rendimento para CH<sub>4</sub> indica o favorecimento da metanação em relação à reação RWGS, atingindo cerca de 70% de rendimento e 60% de conversão de CO<sub>2</sub> a 400°C para teor de 25%, e mantendo-se estável para teores maiores entre 400 e 500 °C. Os catalisadores mantiveram atividade por 7 h a 450 °C em testes de estabilidade, embora os catalisadores com 15 e 25% de Ni tenham apresentado queda no rendimento de CH<sub>4</sub> e aumento no rendimento de CO. Embora não tenha havido indícios de sinterização, houve formação de carbono especialmente sobre catalisadores com teores inferiores a 15%.

Martin et al. (2017) estudaram a metanação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores com 3% de Ni, Rh e Pd sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e ZSM-5, preparados por impregnação incipiente (exceto o catalisador Ni/ZSM-5, preparado por troca iônica), com os catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> apresentando maiores áreas superficiais. Os catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> apresentaram as maiores conversões de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub>, seguido pelos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; o catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a menor formação de CO e a maior seletividade para CH<sub>4</sub> em 350 °C, enquanto entre os catalisadores de Ni a maior conversão foi observada sobre o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub>, e os catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> atingiram as menores seletividades na formação de CH<sub>4</sub>. O catalisador Rh/CeO<sub>2</sub> atingiu a maior conversão de CO<sub>2</sub>, 44%, aliada a alta seletividade para CH<sub>4</sub> em 350 °C.

Dumrongbunditkul et al. (2016) prepararam catalisadores coprecipitados de Co-Cu-ZrO<sub>2</sub> com diferentes proporções Co/Cu. O catalisador 20Co-40Cu-40ZrO<sub>2</sub> apresentou maiores área superficial e volume de poros, sendo também o mais ativo, atingindo cerca de 70% de conversão do CO<sub>2</sub> e rendimento de CH<sub>4</sub> de 60% a 300 °C, embora o catalisador binário 60Co-40ZrO<sub>2</sub> tenha apresentado maior seletividade na formação de CH<sub>4</sub>, acima de 90% entre 240 e 300 °C. O catalisador 20Co-40Cu-40ZrO<sub>2</sub> mostrou alta resistência à desativação, uma vez que manteve o mesmo nível de conversão de CO<sub>2</sub> a 280 °C por 50 h em teste de estabilidade.

### 3.3.3 Promotores

A adição de promotores é realizada de forma a modificar as características de catalisadores monometálicos, alterando as propriedades físicas e químicas pela interação dos componentes e formação de ligas, geralmente levando a um efeito sinérgico. Características estruturais, como dispersão metálica, área superficial e porosidade, ou químicas como alcalinidade e acidez, atividade e seletividade podem ser modificadas com a adição de promotores, possibilitando ainda alteração de redutibilidade e aumento de resistência do catalisador a determinado tipo de desativação (MEBRAHTU et al., 2019; STANGELAND et al., 2018).

Metais de transição, tais como aqueles utilizados como fase ativa, metais alcalinos e alcalino-terrosos, ou ainda óxidos metálicos são comumente utilizados na promoção de catalisadores para metanação. Fe, Co e Ru podem elevar a atividade e

a seletividade dos catalisadores, enquanto o cobre (Cu) pode ser utilizado para suprimir a formação de carbono e aumentar a redutibilidade, embora seja seletivo para formação de CO. Molibdênio (Mo) pode elevar a resistência a envenenamento em sistemas que utilizem reagentes contaminados por compostos de enxofre, bem como aumentar a seletividade para CH<sub>4</sub> (AGNELLI; MIRODATOS, 2000; KUZNECOVA; GUSCA, 2017).

Alrafei et al. (2019) obtiveram uma série de catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com teores entre 5 e 25%, e catalisadores promovidos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com teores de 10 a 20% de Ni e 3 a 10% de Co, aplicando na metanação do CO<sub>2</sub>. A adição de Co apresentou leve redução na área superficial em relação aos catalisadores apenas com Ni, enquanto o volume de poros não apresentou variação significativa. A adição de Co elevou a atividade dos catalisadores, sendo que o catalisador 20Ni-8Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atingiu 90% de conversão de CO<sub>2</sub> entre 300 e 350 °C, próximo à conversão de equilíbrio, com 100% de seletividade para CH<sub>4</sub>. Em testes de estabilidade, o catalisador 10Ni-10Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresentou sinais de desativação nem redução de seletividade para CH<sub>4</sub> em 200 h de reação a 350 °C.

Ray et al. (2018) obtiveram catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com Fe, Co e Cu por impregnação para aplicação na metanação do CO<sub>2</sub>, com teor total de metais de 15% e proporção Ni:M = 3:1. A liga formada entre Ni e Fe no catalisador 75Ni25Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou ser a mais ativa, enquanto o catalisador 75Ni25Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou ter uma liga Ni-Cu relativamente inativa em comparação aos demais catalisadores.

Ren et al. (2015) também prepararam catalisadores de Ni promovidos com Fe, Co e Cu por impregnação, porém suportados em ZrO<sub>2</sub>, com teor de Ni de 30% e 0 a 7% de promotores. As adições de Fe e Co elevaram a conversão de CO<sub>2</sub> entre 210 e 250 °C, atingindo 100% em 270 °C, e o catalisador contendo Fe aumentou a seletividade para CH<sub>4</sub> acima de 90% nas mesmas temperaturas, quando comparado ao catalisador contendo apenas Ni. O catalisador contendo Cu teve redução de cerca de 20% na conversão de CO<sub>2</sub> e de 5% na seletividade de CH<sub>4</sub> em comparação ao catalisador de Ni.

Guilera et al. (2019) obtiveram catalisadores de Ni/λ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos por uma série de óxidos metálicos (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>) por impregnação úmida, com teor de Ni de 25% e de óxido de 15%. A adição dos óxidos levou a uma redução



nas áreas superficiais e no volume de poros, bem como aumentou a dispersão e redutibilidade do Ni; os catalisadores contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  apresentaram sítios básicos moderados, que promoveram o aumento de atividade do Ni, atingindo conversões de  $\text{CO}_2$  acima de 90% acima de 300 °C.

### 3.3.4 Suportes

A escolha do suporte tem importância significativa na preparação de catalisadores para a metanação. Os suportes são responsáveis por conferir uma série de características dos catalisadores, como área superficial, porosidade, sítios ácidos/alcalinos, dispersão da fase metálica, estabilidade térmica, bem como a interação entre fase ativa e suporte pode elevar a atividade catalítica. Materiais inertes que não formem compostos com a fase ativa são desejados, sendo óxidos metálicos largamente utilizados, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , embora materiais como zeólitas e hidrotalcitas também sejam aplicados (LE et al., 2017; ROSS, 2019).

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um dos suportes mais utilizados, possuindo elevada área superficial, poros acessíveis, sendo relativamente inerte e de baixo custo. A fase de transição da alumina mais utilizada em catálise é a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sendo que sua acidez pode ter influência nas características do catalisador. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) também é largamente utilizada, sendo bastante inerte e tendo elevada área superficial, além de não apresentar transições de fase (ROSS, 2019).

Guo et al. (2018) testaram a metanação de  $\text{CO}_2$  sobre catalisadores de Ni (10%) suportados em ZSM-5, SBA-15, MCM-41,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , preparados por impregnação úmida. O catalisador Ni/SBA-15 apresentou a maior área superficial e volume de poros, enquanto o catalisador Ni/ $\text{SiO}_2$  teve diâmetro de poros muito mais elevado que os demais catalisadores. O catalisador Ni/ZSM-5 apresentou uma maior quantidade de partículas de Ni pequenas, de forte interação com o suporte e mais ativas na metanação, com maior quantidade de sítios básicos fracos e médios, fazendo com que atingisse a maior conversão de  $\text{CO}_2$ , de 76%, e seletividade para  $\text{CH}_4$ , de 99%, em 400 °C, sendo a ordem de atividade então: Ni/ZSM-5 > Ni/SBA-15 > Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Ni/ $\text{SiO}_2$  > Ni/MCM-41. O catalisador Ni/ZSM-5 também mostrou elevada estabilidade em teste a 400 °C.

Le et al. (2017) utilizaram impregnação úmida na preparação de catalisadores com 10% de Ni suportados em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , e coprecipitação para obtenção de catalisadores Ni- $\text{CeO}_2$  para aplicação na metanação de CO e  $\text{CO}_2$ . O catalisador Ni/ $\text{SiO}_2$  teve a maior área superficial e volume de poros, enquanto o catalisador Ni/ $\text{TiO}_2$  teve o maior diâmetro de poros; ao menor diâmetro de cristalitos e presença de sítios básicos fortes foi atribuída a elevada atividade do catalisador Ni/ $\text{CeO}_2$ , atingindo 100% de conversão de CO e  $\text{CO}_2$  e 100% de rendimento de  $\text{CH}_4$  em cerca de 230 °C. Entre os catalisadores coprecipitados,  $\text{Ni}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_x$  teve o menor diâmetro de cristalitos, sendo o mais ativo e atingindo 100% de conversão de  $\text{CO}_2$  e de rendimento de  $\text{CH}_4$  em 220 °C, no entanto utilizando uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 50$  nos testes catalíticos.

Nguyen et al. (2019) testou catalisadores de Ru (3%) preparados por deposição-precipitação sobre agregados de  $\text{CeO}_2$  e nanocompósitos de  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , obtidos por método solvotérmico, na metanação de  $\text{CO}_2$ . O catalisador Ni/ $\text{CeO}_2$  teve a maior dispersão metálica, com a maior área superficial atribuída ao catalisador Ni/ $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ . No entanto, o catalisador Ni/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  foi o mais ativo, atingindo 80% de rendimento de  $\text{CH}_4$  em 300% e mantendo estabilidade por 24 h em teste a 400 °C.

Os suportes, assim como as fases ativas, podem ser modificados a fim de alterar suas propriedades, em especial relacionadas à estrutura e sítios ativos. Garbarino et al. (2019) modificaram o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{La}_2\text{O}_3$  em diferentes proporções (4, 14 e 37%), utilizando Ni (13,6%) como fase ativa, sendo a preparação realizada por impregnação incipiente. Embora a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  tenha reduzido a área superficial, este altera os sítios ácidos da alumina, fazendo com que o catalisador apresente mais sítios básicos que aumentam a adsorção de  $\text{CO}_2$  e tornam o catalisador mais ativo. O catalisador contendo 14% em teor de  $\text{La}_2\text{O}_3$  atingiu rendimento de  $\text{CH}_4$  de 90% a 350 °C, próximo ao equilíbrio termodinâmico, sendo o catalisador mais ativo.

He et al. (2014) compararam catalisadores Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$  derivados de hidrotalcitas de Ni-Al, preparadas por precipitação e impregnado com K (K-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ ), com catalisadores impregnados Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 e 78% de Ni) na metanação do  $\text{CO}_2$ . O catalisador Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$  apresentou elevada dispersão metálica e diâmetro de cristalitos pequenos em comparação aos catalisadores impregnados, além de apresentar forte interação entre Ni e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo o catalisador mais ativo, com conversão de  $\text{CO}_2$  de 82,5% e seletividade para  $\text{CH}_4$  de 99,4% a 350 °C, e mantendo

a atividade por 20 h em testes de estabilidade. A adição de K aumentou a quantidade de sítios básicos fortes, elevando a conversão para 84% e a seletividade para CH<sub>4</sub> para 99,8% a 350 °C.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, são detalhados os materiais utilizados e as metodologias empregadas no preparo, pré-tratamento e caracterização dos catalisadores, assim como nos testes catalíticos. O preparo dos catalisadores e os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), enquanto as caracterizações foram realizadas no PROCAT e na Central Analítica (CA), localizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (DEQUI/UFRGS).

### 4.1 Materiais utilizados

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores estão dispostos na Tabela 4.1, enquanto os gases utilizados nas etapas de caracterização e testes catalíticos estão apresentados na Tabela 4.2:

**Tabela 4.1** - Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.

Reagentes	Fórmula química	Pureza	Marca/Fabricante
Água deionizada	H <sub>2</sub> O	-	-
Nitrato de cobalto hexahidratado, P.A.	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	98%	Vetec/Sigma-Aldrich
Nitrato de cobre trihidratado, P.A.	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	98%	Labsynth/Synth
Nitrato de ferro (III) nonahidratado, P.A.	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	98%	Vetec/Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado, P.A.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	97%	Vetec/Sigma-Aldrich
Nitrato de zinco hexahidratado, P.A.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	96%	Labsynth/Synth
Sílica Aerosil® 200	SiO <sub>2</sub>	99,8%	Evonik Degussa

**Tabela 4.2** - Gases utilizados no pré-tratamento, caracterizações e testes catalíticos.

Gases	Fórmula química	Pureza	Marca/fabricante
Ar sintético	20 ± 0,5% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	99,997%	White Martins
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	99,99%	White Martins
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	99,999%	White Martins
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	99,999%	White Martins

## 4.2 Preparo dos catalisadores

Os catalisadores suportados foram preparados utilizando níquel (Ni) como fase ativa, sílica (SiO<sub>2</sub>) como suporte, e cobre (Cu), ferro (Fe), cobalto (Co) e zinco (Zn) como promotores. Os catalisadores foram denotados como NixMy/SiO<sub>2</sub> ou NixMy, sendo x o teor de Ni aplicado (x = 5, 9, 10 ou 15 %p.), M sendo o metal promotor (M = Cu, Fe, Co, Zn) e y o teor de promotor aplicado (y = 0 ou 1 %p.).

Estes foram divididos em três diferentes grupos, como mostrados na Tabela 4.3; o grupo I consiste em três catalisadores com diferentes teores de Ni, sem o uso de promotores; o grupo II consiste em dois catalisadores baseados na amostra Ni10 – escolhido conforme resultados preliminares – promovidos com Cu, sendo um com substituição e outro com adição de cobre; o grupo III é composto por três catalisadores também baseados na amostra Ni10, com promoção por Fe, Co e Zn.

**Tabela 4.3** - Catalisadores NixMy/SiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida.

Grupo	Catalisador	Teor nominal de metal (%p.)				
		Ni	Cu	Fe	Co	Zn
I	Ni5	5	-	-	-	-
	Ni10	10	-	-	-	-
	Ni15	15	-	-	-	-
II	Ni9Cu1	9	1	-	-	-
	Ni10Cu1	10	1	-	-	-
III	Ni10Fe1	10	-	1	-	-
	Ni10Co1	10	-	-	1	-
	Ni10Zn1	10	-	-	-	1

Empregou-se o método de impregnação com excesso de solvente, para obtenção dos catalisadores, conforme trabalho desenvolvido anteriormente no grupo de pesquisa (BERNDT, 2016). A determinação das massas de nitratos necessárias para obtenção dos teores de metais desejados foi obtida por meio da Equação 4.1.

$$m_{\text{nitrato}} = m_{\text{metal}} \times \frac{MM_{\text{nitrato}}}{MM_{\text{metal}}} \quad (4.1)$$

onde  $m_{\text{metal}}$  é a massa de metal (g) necessária para atingir o teor desejado em relação à massa de suporte (1 g),  $MM_{\text{nitrato}}$  a massa molar de nitrato e  $MM_{\text{metal}}$  a massa molar do metal.

Conforme disposto na Figura 4.1, os catalisadores não promovidos foram obtidos por meio da Rota A, enquanto os catalisadores providos foram obtidos pela combinação das Rotas A e B. A Rota A consiste na dissolução de nitrato de níquel no teor desejado em 50 mL de água deionizada, sendo adicionado 1 g de sílica à solução aquosa; a Rota B consiste na dissolução do nitrato do metal promotor, com teor de 1%, na solução aquosa preparada conforme a Rota A. As soluções foram então mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 4 h, sendo posteriormente secas em estufa a 80 °C por uma noite. As amostras foram moídas e peneiradas à granulometria entre 42 e 32 mesh ( $355 < d_p < 500 \mu\text{m}$ ), e calcinadas a 500 °C por 2 h com fluxo de ar sintético de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , para converter os precursores metálicos a formas oxidadas.

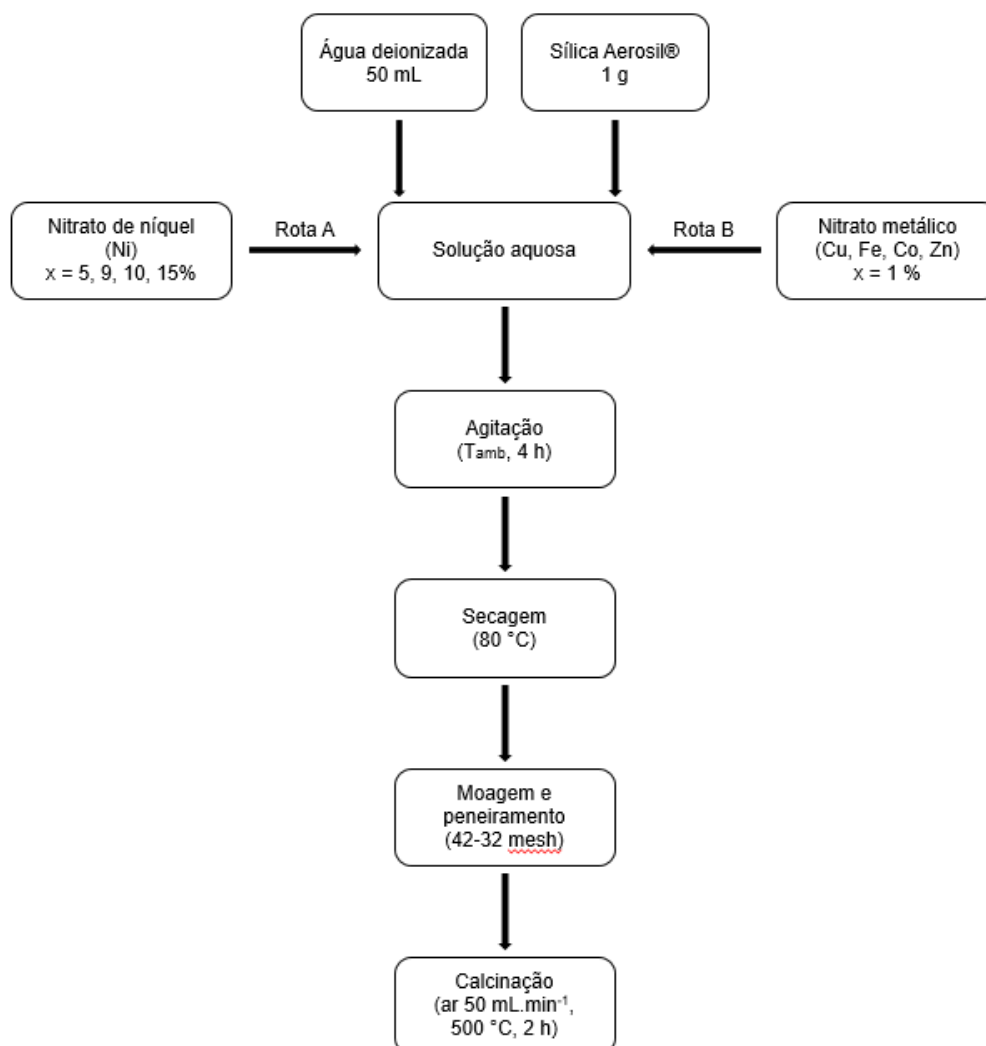


Figura 4.1 - Etapas realizadas na preparação dos catalisadores por impregnação úmida.

### 4.3 Caracterização dos catalisadores

Uma série de análises foi realizada, de forma a caracterizar os catalisadores não calcinados, calcinados, reduzidos e usados em reações, com o objetivo de verificar as diferentes mudanças físicas e químicas ocorridas nos catalisadores em diferentes etapas de preparação e uso. Foram realizadas análises térmicas, como termogravimetria (TGA), análise térmica diferencial (DTA), redução à temperatura programada (TPR) e oxidação à temperatura programada (TPO-DTA), e análises superficiais e estruturais, como adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e difração de raios-X (DRX). As análises de TGA-DTA, adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, DRX e TPR foram aplicadas a catalisadores frescos, enquanto catalisadores usados foram submetidos a análises de DRX e TPO-DTA.

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA-DTA)

A análise termogravimétrica (TGA-DTA) é utilizada com intuito de observar as transformações físico-químicas ocorridas no processo de calcinação, por meio da variação de massa e eventos reacionais endotérmicos ou exotérmicos conforme o aumento da temperatura, sob atmosfera oxidante ou inerte (BERNDT, 2016).

As análises foram realizadas em catalisadores não calcinados, em uma termobalança SDT Q600 (TA Instruments). Utilizou-se cerca de 10 mg de amostra, sob atmosfera de ar sintético na vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>, sendo as análises conduzidas da temperatura ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2 Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

Ensaio de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> são realizados de forma a obter isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub>, as quais permitem extrair informações como área superficial específica, volume e diâmetro de poros, bem como determinar a natureza micro, meso ou macroporosa de um material (BERNDT, 2016).

As análises foram conduzidas em um analisador de área e tamanho de poros NOVA 4200e (Quantachrome). As amostras calcinadas foram submetidas a um pré-tratamento térmico *in situ* sob vácuo, a 300 °C por 3 h, para secagem e degaseificação, sendo as análises então realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> a -196 °C. A área superficial específica foi determinada por meio do método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), e o volume e diâmetro de poros obtidos conforme o método BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*).

#### 4.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que permite avaliar a estrutura cristalina de materiais, tanto qualitativa quanto quantitativamente, pela comparação entre picos detectados e picos característicos de compostos conhecidos, além de



permitir a determinação de tamanho de cristalitos a partir da intensidade de sinal dos picos (LIMA, 2014).

Análises foram realizadas para amostras calcinadas, reduzidas e usadas em reações, sendo feitas em um difratômetro de raios-X D2 Phaser (Bruker, 30 kV, 10 mA), sendo utilizada fonte de radiação Cu-K $\alpha$ , incrementos de varredura de 0,02°, tempo de exposição de 1 s por ponto, com ângulo de difração 2 $\theta$  entre 10 e 70°.

Com auxílio do software X'Pert Highscore Plus (PANalytical), o diâmetro médio dos cristalitos foi estimado por meio da Equação de Scherrer (Equação 3.2):

$$D_{DRX} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

onde K (0.9) é o fator de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação Cu-K $\alpha$  (1.5406 nm),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico mais intenso do difratograma – NiO (2 0 0) para catalisadores calcinados ou Ni (1 1 1) para catalisadores reduzidos e usados em reação – e  $\theta$  é o ângulo relativo ao pico considerado.

#### 4.3.4 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada (TPR) é utilizada de forma a avaliar os eventos de redução de metais oxidados à fase metálica conforme o aumento da temperatura, na presença de um gás redutor, como H<sub>2</sub>, além de permitir avaliar a intensidade da interação entre metais e suportes.

As análises foram realizadas em um equipamento multipropósito (SAMP3), munido com detector de condutividade térmica (TCD). As amostras calcinadas foram analisadas em um reator em U, sendo utilizados 100 mg de amostra. Uma mistura gasosa de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL.min<sup>-1</sup>) foi alimentada, tendo como referencial 30 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, sendo realizado pré-tratamento em 100 °C até estabilização do sinal do TCD, com a temperatura então elevada à 800 °C à taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.5 Oxidação à temperatura programada e análise térmica diferencial (TPO-DTA)

Na oxidação a temperatura programada (TPO-DTA) a variação de massa de uma amostra conforme o aumento de temperatura sob atmosfera oxidante é observada, de forma a identificar eventos reacionais endotérmicos ou exotérmicos relacionados à oxidação de metais ou presença de compostos carbonáceos depositados na superfície do material.

As análises das amostras usadas em reações foram realizadas em uma termobalança SDT Q600 (TA Instruments), utilizando cerca de 10 mg de amostra, sob atmosfera de ar sintético na vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>, com a faixa de temperatura sendo entre a ambiente e 800 °C, e com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

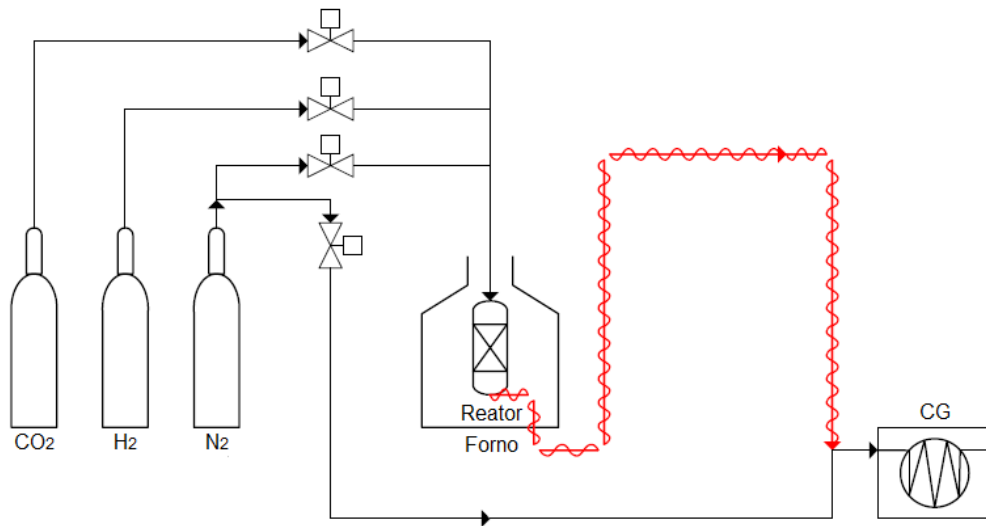
#### 4.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator tubular de quartzo, com 9 mm de diâmetro interno e 370 mm de comprimento. O sistema reacional utilizado, conforme apresentado na Figura 4.2, é composto por um forno elétrico resistivo, com controle de temperatura auxiliado por termopar fixado à altura do leito catalítico e monitoramento de pressão em manômetro, tendo as vazões de alimentação dos gases ajustadas em controladores digitais. Para análise dos gases efluentes, utilizou-se um cromatógrafo gasoso (CG) Star 3600 Cx (Varian) conectado em linha ao sistema, equipado com coluna Porapak-Q e detector de condutividade térmica (TCD), tendo N<sub>2</sub> como gás de arraste.

Previamente aos testes catalíticos, realizou-se uma etapa de ativação *in situ* dos catalisadores calcinados pela redução dos óxidos da fase ativa à forma metálica, com atmosfera de 10% de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (100 mL.min<sup>-1</sup>) a 400 °C durante 1 h. Para as reações, utilizou-se um leito de 100 mg de catalisador suportado por lã de quartzo, com 100 mL.min<sup>-1</sup> de atmosfera reacional na proporção N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 15:4:1 (v/v), mantendo a razão estequiométrica H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, e GHSV (*gas hourly space velocity*) igual a 60000 mL.(g<sub>cat</sub>.h)<sup>-1</sup>.

Os testes em rampa de temperatura foram conduzidos entre 200 e 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, com incrementos de temperatura de 50 °C, sendo realizadas 5 análises cromatográficas de 10 min em cada temperatura. Para estas

análises, foi utilizada uma programação de rampa de temperatura na coluna, onde a temperatura inicial foi mantida em 50 °C por 2 min, sendo então aquecida até 130 °C com uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figura 4.2** - Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos. Fonte: SOUZA (2010).

Foram realizados testes de estabilidade nas mesmas condições reacionais dos testes em rampa e etapa prévia de redução, sendo conduzidos na temperatura de 400 °C durante 300 min, com injeções no CG a cada 10 min e temperatura da coluna fixada em 100 °C. As conversões de CO<sub>2</sub> e seletividades para CH<sub>4</sub> e CO foram obtidas conforme as Equações 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2e} - F_{CO_2s}}{F_{CO_2e}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4s}}{F_{CH_4s} + F_{CO_s}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{F_{CO_s}}{F_{CH_4s} + F_{CO_s}} \times 100 \quad (4.5)$$

onde  $F_{CO_2e}$  e  $F_{CO_2s}$  são as vazões molares (mol/min) de CO<sub>2</sub> na entrada e na saída do reator, respectivamente,  $F_{CH_4s}$  é a vazão molar de CH<sub>4</sub> e  $F_{CO_s}$  é a vazão molar de CO, ambas na saída do reator.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos nos testes experimentais e a devida discussão dos dados, com base no referencial teórico. Inicialmente, a caracterização dos catalisadores frescos – não calcinados, calcinados e reduzidos – quanto às características físico-químicas são apresentadas. A seguir, avalia-se o desempenho dos catalisadores na reação de metanação do  $\text{CO}_2$  quanto à atividade reacional, seletividade de produtos e estabilidade catalítica. Por fim, é apresentada a caracterização dos catalisadores usados nos testes catalíticos conforme as alterações físico-químicas ocorridas no decurso da aplicação reacional.

### 5.1 Caracterização dos catalisadores

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA-DTA)

Os perfis de termogravimetria (TGA) dos catalisadores não calcinados são apresentados na Figura 5.1, relacionando a perda de massa com a elevação da temperatura. Os perfis de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (*DTG, Derivative Thermogravimetry*), que indicam as variações de temperatura das amostras e a derivada da perda de massa em relação à temperatura, são mostrados na Figura 5.2.

Conforme os perfis de TGA, observa-se que os catalisadores sofrem perdas de massa em três diferentes eventos durante o processo de calcinação. Mile et al. (1988) propuseram que a calcinação do  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ocorre em um processo de múltiplas etapas, onde o primeiro evento (i), entre 20 e 150 °C, corresponde à eliminação de água, onde o nitrato de níquel perde hidratação tornando-se  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . As perdas de massa entre 170 e 300 °C, em torno de 5 a 12%, são decorrentes da oxidação do nitrato de níquel em múltiplas etapas. O segundo evento (ii), entre 170 e 250 °C corresponde à perda de ácido nítrico ( $-\text{HNO}_3$ ) e água ( $-1,5\text{H}_2\text{O}$ ) em uma a duas etapas, onde o nitrato torna-se  $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . O terceiro evento (iii), que ocorre entre 250 e 300 °C, o intermediário da etapa anterior é oxidado à  $\text{NiO}$  com nova eliminação de ácido nítrico ( $-\text{HNO}_3$ ) e água ( $-2,5\text{H}_2\text{O}$ ).

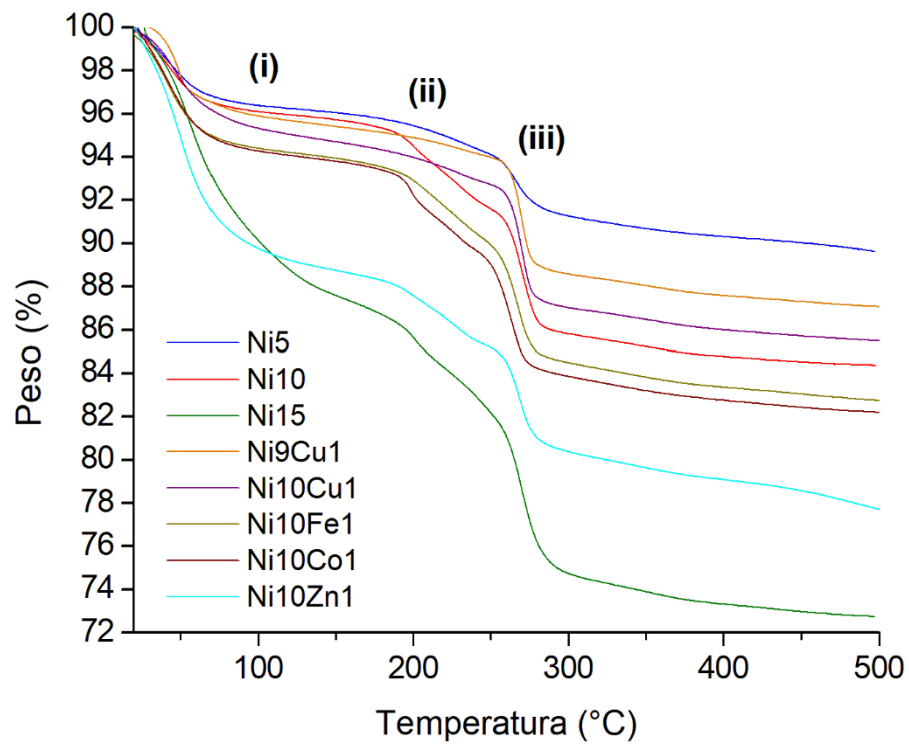


Figura 5.1 - Perfis de termogravimetria (TGA) dos catalisadores.

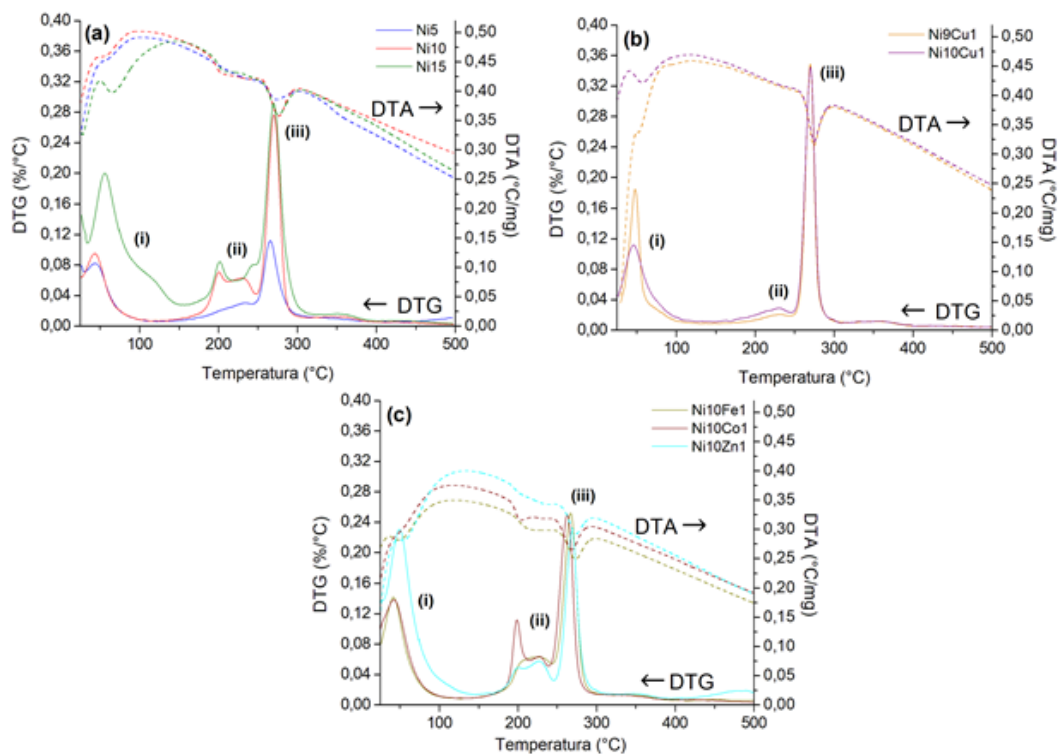


Figura 5.2 - Perfis de termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores não calcinados, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.

Todos os catalisadores apresentaram os eventos térmicos (i) e (iii) tais como descritos, embora os catalisadores promovidos com Cu tenham claramente aumentado a intensidade da perda de massa na última etapa de oxidação. No evento (ii), os catalisadores Ni5, Ni10, Ni15, Ni10Co1 e Ni10Zn1 apresentaram oxidação em duas etapas, enquanto Ni9Cu1, Ni10Cu1 e Ni10Fe1 em apenas uma etapa, como confirmado pelos eventos exotérmicos nos perfis de DTG e endotérmicos nos perfis de DTA, sendo atribuídos à formação das fases óxidas mistas (RAD et al., 2012; SUBRAHMANYAM et al., 2007).

### 5.1.2 Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

Os dados de área superficial específica, volume e tamanho de poros, obtidos por meio de ensaios de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> nos catalisadores calcinados, estão dispostos na Tabela 5.1.

Todos catalisadores apresentam uma diminuição na área superficial em relação à sílica, devido à cobertura da superfície do suporte. Observa-se que, para os catalisadores do Grupo I, a área superficial e o diâmetro de poros aumentam ligeiramente quanto maior o teor de níquel utilizado, possivelmente devido ao desenvolvimento de porosidade entre as partículas metálicas, uma vez que a sílica Aerosil® é um material de não poroso (ALRAFEL et al., 2019; AZIZ et al., 2015). Ainda que o volume de poros não apresente consistência com o aumento do teor de Ni, o catalisador Ni10 apresentou maior volume. No entanto, as variações das propriedades são pouco significativas, sendo inferiores a 5%.

Para os catalisadores do Grupo II, observa-se que a adição de cobre promoveu um aumento mais significativo – em comparação com o catalisador Ni10 – da área superficial e do volume de poros, e uma diminuição ou manutenção do diâmetro dos poros, que indicam o aumento da dispersão metálica (BERNDT; PEREZ-LOPEZ, 2017; CARRERO; CALLES; VIZCAÍNO, 2007). Comportamento semelhante pode ser observado para os catalisadores do Grupo III, principalmente para os catalisadores promovidos com ferro e zinco, porém com aumento de área superficial e volume de poros ainda mais expressivo, que aponta maiores dispersões do níquel sobre o suporte (LIANG et al., 2019; RAY; SENGUPTA; DEO, 2017).

**Tabela 5.1** - Propriedades físico-químicas dos catalisadores calcinados.

Grupo	Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	D <sub>poros</sub> (nm) <sup>b</sup>
-	SiO <sub>2</sub>	200 <sup>c</sup>	-	-
I	Ni5	149,7	0,340	16,22
	Ni10	153,7	0,352	16,41
	Ni15	154,6	0,339	16,43
II	Ni9Cu1	162,8	0,372	16,40
	Ni10Cu1	164,3	0,354	16,31
III	Ni10Fe1	176,3	0,458	12,85
	Ni10Co1	165,3	0,405	18,09
	Ni10Zn1	174,5	0,456	12,83

<sup>a</sup> Determinado pelo método BET

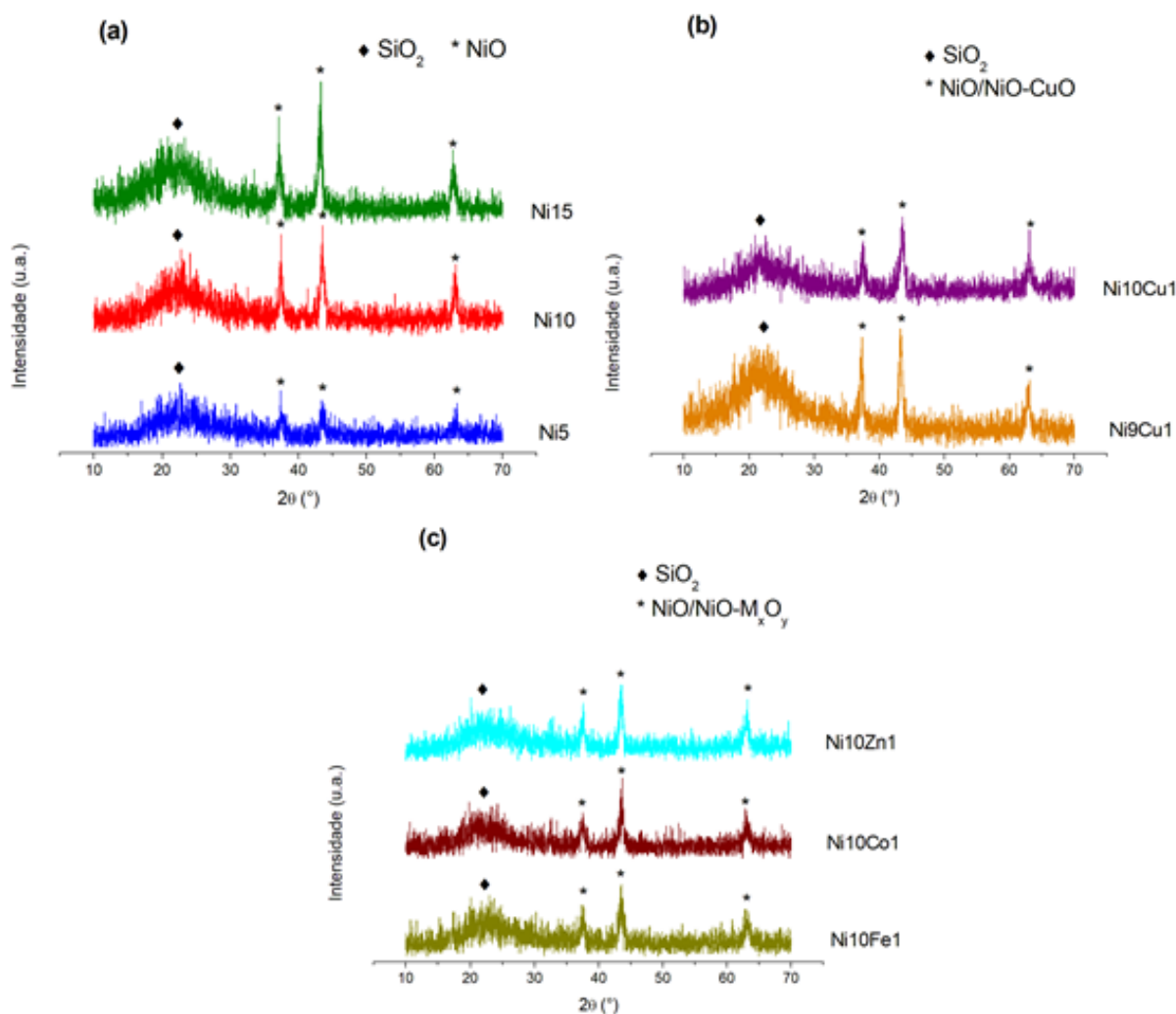
<sup>b</sup> Determinado pelo método BJH

<sup>c</sup> Fonte: EVONIK (2019).

As isotermas de adsorção (APÊNDICE A), indicam serem do tipo IV, com típica histerese em pressões relativas entre 0,5 e 0,9, que indicam uma distribuição de tamanho de poros estreita, sendo relativas a presença de mesoporos, em acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poros, estando estes entre 2 e 50 nm, conforme classificação da IUPAC (GONG et al., 2018; THOMMES et al., 2015).

### 5.1.3 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras calcinadas são apresentados na Figura 5.3, relacionando a intensidade dos picos com o ângulo de difração. Observa-se que em todos catalisadores há a presença de um pico largo em  $2\theta = 22^\circ$  referente à sílica em sua forma amorfa, também evidenciado pela presença de ruído, já que apenas os metais impregnados apresentaram cristalinidade (RAD et al., 2012). As reflexões em  $2\theta = 37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$  e  $62,9^\circ$  decorrem da presença do NiO, sendo relacionadas às faces planares (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente, estando presentes em todos difratogramas dos catalisadores calcinados, tendo estrutura do tipo cúbica de face centrada (RICHARDSON; SCATES; TWIGG, 2003).



**Figura 5.3** - Difratoigramas de raios-X (DRX) dos catalisadores calcinados, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.

A ausência de picos relativos aos óxidos de Cu, Fe, Co e Zn ocorre provavelmente devido aos baixos teores utilizados, elevada dispersão dos metais, ou ainda em consequência de um efeito de diluição dos metais promovidos na fase de NiO – pela formação de ligas entre os metais – apresentando fases óxidas mistas (CARRERO; CALLES; VIZCAÍNO, 2007; GUO; LU, 2014; PANDEY; DEO, 2014, 2016; WU et al., 2014). A ausência de picos atribuídos a silicatos pode indicar fraca interação metal-suporte (RAD; KHOSHGOUEI; REZVANI, 2011). Com ausência de picos relativos aos nitratos de níquel e metais promotores, pode-se concluir que os metais foram completamente oxidados na etapa de calcinação (SUBRAHMANYAM et al., 2007).



Ainda, quanto maiores os teores de Ni aplicados, maior a intensidade dos picos e maior o diâmetro médio dos cristalitos, como observado na Tabela 5.2 para os catalisadores do Grupo I. Entre estes, nota-se que o catalisador Ni5 tem o menor diâmetro médio de cristalitos, indicando uma maior dispersão das partículas metálicas. A diminuição do diâmetro nos catalisadores promovidos, quando comparado com o catalisador Ni10, indica que a adição dos metais elevou a dispersão do Ni, como discorrido na Seção 5.1.2.

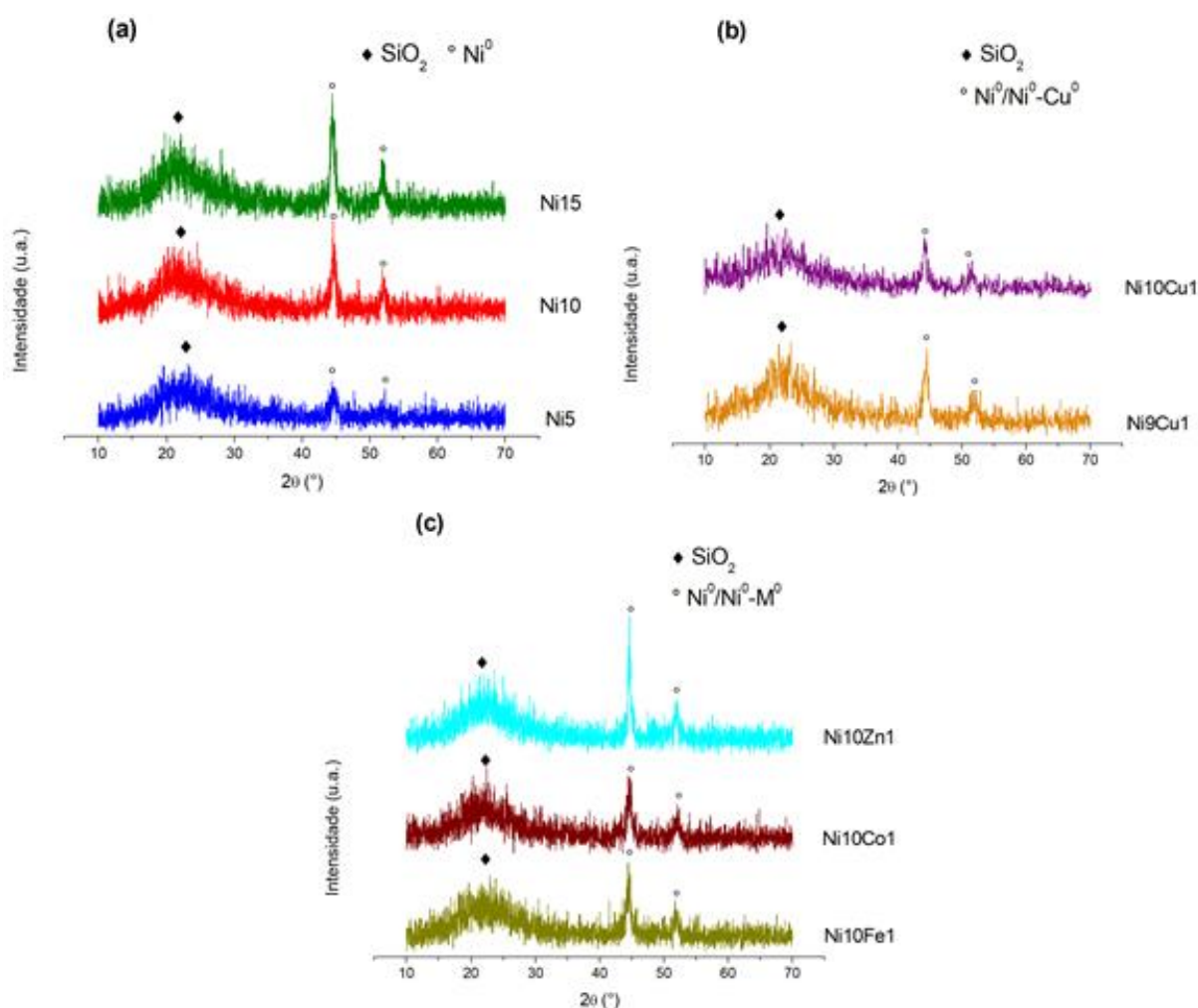
**Tabela 5.2** - Diâmetro médio dos cristalitos dos catalisadores calcinados, reduzidos e usados em reações.

Grupo	Catalisador	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)		
		D <sub>NiO</sub> <sup>a</sup> (calcinados a 500 °C)	D <sub>Ni<sup>0</sup> red</sub> <sup>b</sup> (reduzidos a 400 °C)	D <sub>Ni<sup>0</sup> reag</sub> <sup>b</sup> (após a reação)
I	Ni5	8,5	9,2	10,2
	Ni10	14,4	15,3	16,0
	Ni15	14,6	15,1	16,0
II	Ni9Cu1	13,4	13,5	13,5
	Ni10Cu1	13,1	12,7	13,1
III	Ni10Fe1	10,4	12,5	13,5
	Ni10Co1	11,2	11,4	11,8
	Ni10Zn1	11,8	17,1	16,1

<sup>a</sup> Determinado pela Equação de Scherrer a partir do difratograma de NiO (2 0 0)

<sup>b</sup> Determinado pela Equação de Scherrer a partir do difratograma de Ni<sup>0</sup> (1 1 1)

Na Figura 5.4 são apresentados os difratogramas dos catalisadores reduzidos. Assim como para os catalisadores calcinados, todos os difratogramas apresentam o pico largo em  $2\theta = 22^\circ$  referente ao suporte. Os demais picos, em  $2\theta = 44,5^\circ$  e  $51,9^\circ$ , são correspondentes ao níquel em forma metálica, sendo os planos cristalográficos de Ni<sup>0</sup> (1 1 1) e (2 0 0), respectivamente. Da mesma forma que para as amostras calcinadas, apenas os picos relativos ao Ni metálico são observados, indicando que os metais permaneceram em ligas que foram completamente reduzidas à forma metálica, ou ainda em decorrência dos mesmos fatores apontados nos catalisadores calcinados (RAD et al., 2012; RICHARDSON; SCATES; TWIGG, 2003).

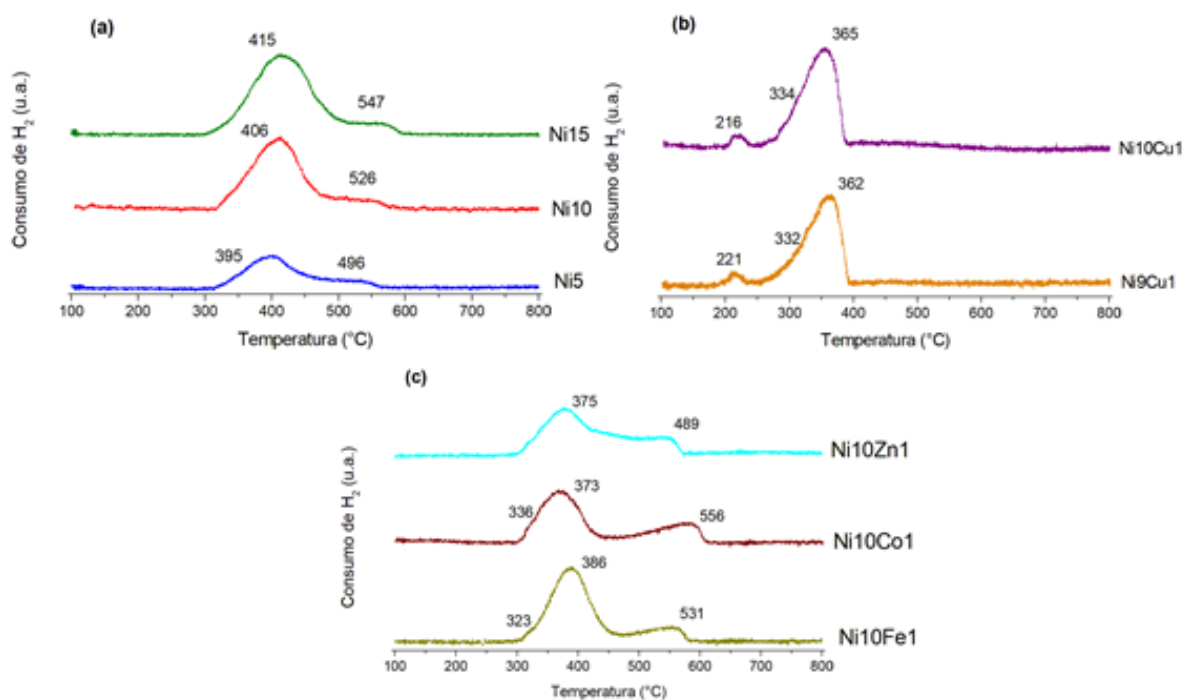


**Figura 5.4** - Difratoformas de raios-X (DRX) dos catalisadores reduzidos, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.

Analisando o diâmetro médio dos cristalitos dos catalisadores reduzidos, conforme disposto na Tabela 5.2, nota-se que há pequenos aumentos no tamanho dos cristalitos, que podem indicar leve aglomeração de partículas na transição da fase óxida para fase metálica, à exceção do catalisador Ni10Zn1, que tem aumento mais significativo. Em especial, os catalisadores contendo Cu e Co mantêm cristalitos com mesmo tamanho entre as fases, ou seja, estes metais promoveram um aumento na resistência à sinterização das partículas de Ni (LIANG et al., 2019).

#### 5.1.4 Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 5.5 dispõe os perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados, relacionando a intensidade dos picos – em termos de consumo de H<sub>2</sub> – com as temperaturas de redução dos óxidos metálicos.



**Figura 5.5** - Perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III

Analisando os perfis dos catalisadores do Grupo I (Figura 5.5a), nota-se que estes possuem dois picos de redução, onde o primeiro pico (395-415 °C) corresponde à redução de partículas de NiO grandes, livres e de baixa interação com o suporte, que apresentam maior redutibilidade. O segundo pico (496-547 °C) é relativo à redução de partículas pequenas de NiO, fortemente ligadas ao suporte, sendo mais difíceis de reduzir. Ainda, quanto maior o teor de Ni empregado, maior o consumo de H<sub>2</sub> na redução, além de deslocar os picos para temperaturas maiores em consequência da maior quantidade de partículas de Ni (GUO, X. et al., 2018; LE; KANG; PARK, 2018).

Para os catalisadores contendo cobre (Figura 5.5b), observa-se a presença de dois picos, onde o primeiro (216-221 °C) corresponde à redução de partículas de CuO grandes e de fraca interação com o suporte, enquanto o segundo pico corresponde à redução de ligas NiO-CuO e resulta do somatório de outros dois picos: o primeiro (332-334 °C) relacionado à redução de partículas grandes, e o segundo (362-365 °C) devido à redução de partículas pequenas). Como efeito da adição de Cu e presença de óxido misto de NiO-CuO, os picos de redução são deslocados significativamente para temperaturas inferiores, ou seja, aumenta a redutibilidade tanto de partículas grandes quanto pequenas de NiO, o que pode ser devido à maior quantidade de H<sub>2</sub> ativado por Cu, que leva a uma maior nucleação do NiO (CARRERO; CALLES; VIZCAÍNO, 2010; CHOI; LEE, 2001; ZHAO et al., 2016).

Para os catalisadores do Grupo III (Figura 5.5c), verifica-se que os catalisadores contendo ferro e cobalto são reduzidos em três etapas. O catalisador Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> tem primeira etapa de redução em 323 °C, relativa à redução simultânea de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe +III) para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe +II, +III) e NiO, e em 386 °C, de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para Fe<sup>0</sup> e de NiO, devido à presença de ligas Ni-Fe. A redução de partículas grandes de níquel em presença de ferro ocorre em temperaturas menores que do níquel puro, embora não haja grande variação para as partículas menores, ocorrendo em 531 °C (PANDEY; DEO, 2014, 2016; RAY; SENGUPTA; DEO, 2017).

O catalisador Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> tem perfil de redução semelhante a Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub>, com etapa inicial de redução, em 336 °C, devido à redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co +II, +III) para CoO (Co +II) e NiO simultâneas, com a segunda etapa (373 °C) correspondente à redução de CoO a Co<sup>0</sup> e de NiO, pela presença de ligas Ni-Co. Na terceira etapa, ocorre a redução de partículas menores, em 556 °C, sendo deslocada para uma temperatura maior em relação a Ni<sub>10</sub>. Dessa forma, as partículas grandes são mais facilmente redutíveis, pois há uma diminuição na temperatura de redução pela presença de Co, enquanto o oposto ocorre para as partículas menores (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2017; GUO; LU, 2014; RAY; SENGUPTA; DEO, 2017).

Para o catalisador promovido com Zn, observa-se que a redução ocorre em apenas duas etapas, semelhante aos catalisadores do Grupo I. No entanto, observa-se que as reduções ocorrem em temperaturas menores, indicando aumento da redutibilidade, possivelmente devido à uma atenuação da interação entre Ni e suporte na presença de Zn, ainda que este não apresente redução. O primeiro pico, em

375 °C, corresponde à redução de partículas grandes de NiO, enquanto o segundo, em 489 °C, à redução das partículas pequenas (LIANG et al., 2019; ZHU et al., 2011).

A Tabela 5.3 compila as temperaturas dos picos de redução e as áreas percentuais de cada pico, em relação à área total dos picos, obtidos a partir de deconvolução dos perfis de redução dos catalisadores (APÊNDICE B).

**Tabela 5.3** - Temperaturas e áreas percentuais dos picos de redução obtidos por deconvolução dos perfis de TPR

Grupo	Catalisador	Temperaturas dos picos (°C)			Áreas percentuais dos picos (% u.a.)		
		T <sub>P1</sub>	T <sub>P2</sub>	T <sub>P3</sub>	AP <sub>1</sub>	AP <sub>2</sub>	AP <sub>3</sub>
I	Ni5	395	496	-	75,20	24,80	-
	Ni10	406	526	-	88,93	11,07	-
	Ni15	415	547	-	90,81	9,19	-
II	Ni9Cu1	216	334	365	6,38	58,05	35,58
	Ni10Cu1	221	332	362	4,86	63,07	32,07
III	Ni10Fe1	323	386	531	0,46	81,57	17,98
	Ni10Co1	336	373	556	4,77	66,18	29,05
	Ni10Zn1	375	489	-	58,99	41,01	-

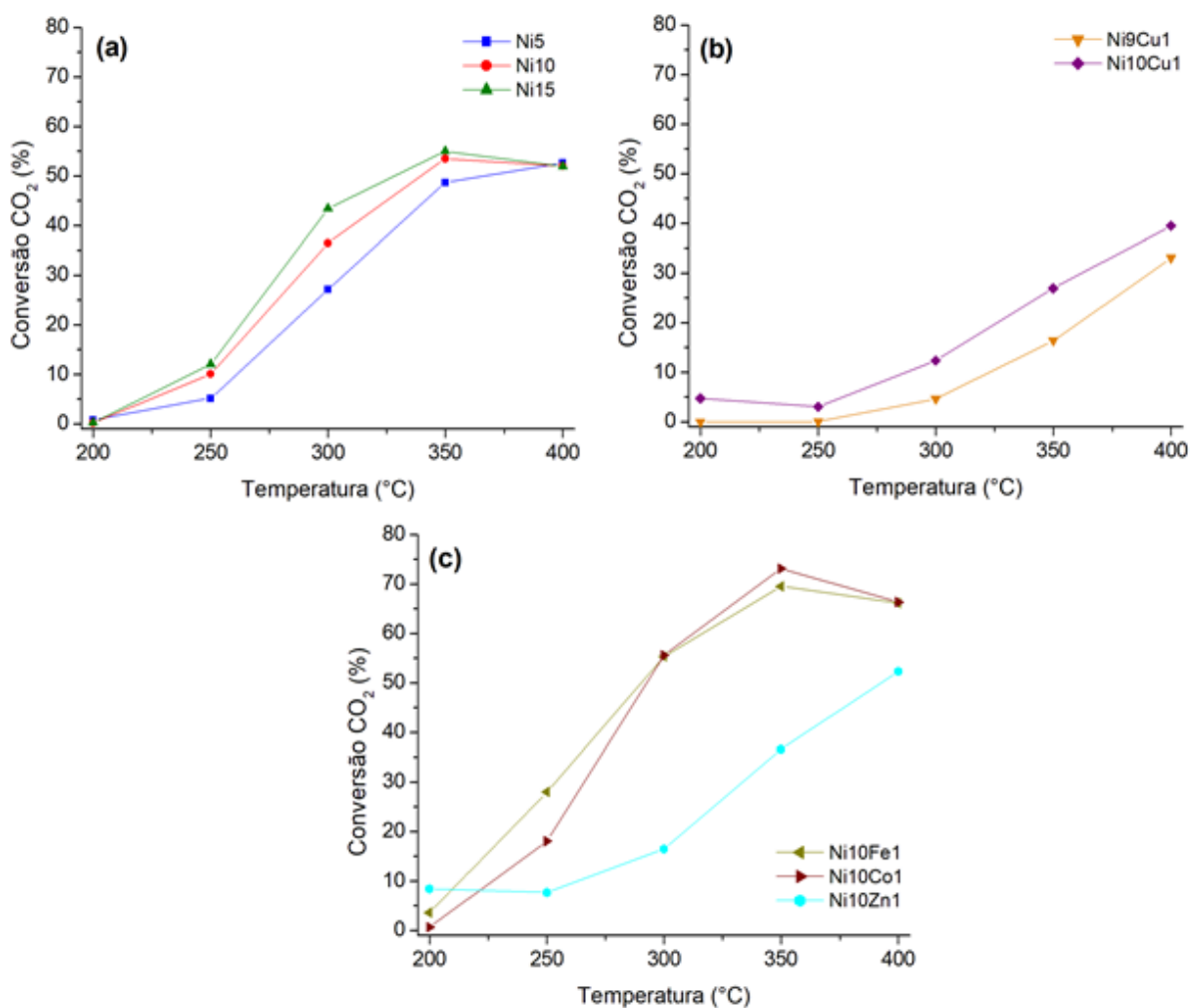
Nota: percentuais podem não somar 100% devido a arredondamentos.

Conforme os dados de áreas percentuais dos picos, nota-se que, para os catalisadores contendo apenas níquel, quanto menor o teor utilizado, maior a área do segundo pico, indicando a presença de maior quantidade de cristalitos pequenos. Para os catalisadores contendo cobre, observa-se um aumento da proporção da área do terceiro pico em relação ao segundo, devido à diminuição no tamanho das partículas como efeito da adição de Cu, em comparação a Ni10, estando em acordo com os resultados obtidos nas análises de área específica e difração de raios-X. Comportamento semelhante ocorre com os catalisadores do Grupo III, principalmente para os catalisadores contendo cobalto e zinco, que pode ser em decorrência de menor interação das partículas de Ni com o suporte como efeito da promoção metálica. Isto indica que a adição dos metais levou a um aumento da redutibilidade do NiO (LIANG et al., 2019).

## 5.2 Testes catalíticos

### 5.2.1 Testes catalíticos em rampa de temperatura

As curvas de conversão de CO<sub>2</sub> em função da temperatura reacional, obtidas nos testes de metanação em rampa de temperatura, são mostradas na Figura 5.6.



**Figura 5.6** - Conversões de CO<sub>2</sub> em testes de metanação em rampa de temperatura sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.

Observa-se que em baixas temperaturas a reação tem forte controle cinético, uma vez que a constante de velocidade da reação, conforme a lei de Arrhenius, depende do aumento da temperatura reacional, apresentando então taxas de reação baixas, sendo as conversões de CO<sub>2</sub> inferiores a 20% na faixa de 200-250 °C, em geral. À exceção dos catalisadores promovidos com cobre e zinco, as curvas possuem

comportamento crescente na faixa de temperatura testada, com aumento significativo de conversão entre 250 e 350 °C onde as taxas de reação são favorecidas (GUO, X. et al., 2018).

O aumento do teor de níquel nos catalisadores do Grupo I levou a um aumento de conversão, pela maior quantidade de sítios ativos disponíveis, ainda que partículas de Ni grandes não contribuam tanto quanto partículas pequenas na metanação (GUO, X. et al., 2018). No entanto, enquanto os catalisadores Ni10 e Ni15 atingem conversões máximas de 53,5 e 55% em 350 °C, respectivamente, o catalisador Ni5 atinge máximo de 52,6% apenas em 400 °C, onde os demais apresentam queda. Isto pode estar relacionado à presença de cristalitos menores em Ni5, que possuem menor redutibilidade como mostrado na Seção 5.1.4, indicando que os sítios ativos não tenham sido completamente reduzidos à forma metálica na etapa de ativação, mas sim durante a reação pela presença do reagente H<sub>2</sub>. Além disso, este comportamento também pode indicar a ocorrência de desativação por sinterização ou deposição de carbono nos catalisadores Ni10 e Ni15. Uma vez que os resultados para estes catalisadores são semelhantes, optou-se pelo catalisador Ni10 para modificação com promotores, devido ao menor teor de níquel utilizado.

Os catalisadores promovidos com cobre apresentaram redução significativa na atividade quando comparados aos demais, atingindo apenas 33% e 39,5% em 400 °C para Ni9Cu1 e Ni10Cu1, respectivamente, ainda que tenham apresentado aumento de área superficial, redução no tamanho de cristalitos e maior redutibilidade. Isto pode ocorrer devido à formação de ligas Ni-Cu com Cu inativo. Ainda que a adição de Cu tenha como efeito a redução da desativação dos catalisadores, pela redução das taxas de sinterização ou deposição de carbono, pode também limitar a taxa de reação inicial dos catalisadores, principalmente em baixas temperaturas (AGNELLI; MIRODATOS, 2000). Dessa forma, o uso de temperaturas mais altas pode elevar a atividade desses catalisadores, como é mostrado pela tendência das curvas. Outro fator que pode contribuir para a menor atividade desses catalisadores é a baixa habilidade de adsorção de H<sub>2</sub> pelo Cu, o que o torna menos atrativo para reações de hidrogenação (KITAYAMA et al., 1997).

A adição de ferro e cobalto levou a um aumento expressivo na conversão do CO<sub>2</sub>, apresentando boa atividade acima de 250 °C e tendo melhor desempenho já em 300 °C, quando comparados aos demais catalisadores, atingindo máximos de 69,6%

para Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> e 73% para Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> em 350 °C. O bom desempenho na presença desses promotores pode ser devido à formação de ligas Ni-Fe e Ni-Co que se mostraram altamente ativas, que promoveram aumento de área superficial e volume de poros e reduziram o diâmetro dos cristalitos, levando a uma melhor dispersão do Ni. A presença de maior quantidade de sítios ativos e partículas metálicas com menor diâmetro também pode ter influenciado, principalmente no catalisador Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> que manteve diâmetro mais uniforme. Apesar da ativação destes ocorrer em temperaturas mais altas em comparação a Ni<sub>10</sub>, apresentaram um aumento na redutibilidade das partículas maiores, conforme os perfis de TPR. Liang et al. (2019) sugerem que a adição desses metais pode promover maior adsorção e ativação de CO<sub>2</sub> pela presença de vacâncias de oxigênio ou múltiplas valências nos óxidos metálicos.

A adição de zinco também apresentou efeito similar às adições de ferro e cobalto, com elevada área superficial e volume de poros, menor diâmetro de cristalitos e aumento de redutibilidade, além de apresentar a mais elevada atividade inicial entre todos catalisadores, em 200 °C. Com o aumento de temperatura a atividade do catalisador aumentou lentamente, atingindo um máximo de conversão de 52,4% apenas em 400 °C. Isto pode ocorrer devido a um aumento significativo no diâmetro dos cristalitos durante a etapa de ativação, como visto na análise de DRX, levando a menor atividade. A elevada atividade de catalisadores à base de Zn na reação WGS, como estudado por Rad et al. (2011), que ocorre na mesma faixa de temperatura da metanação – especialmente em temperaturas baixas – levando à formação de CO<sub>2</sub> a partir do intermediário CO, pode indicar um favorecimento desta reação em relação à metanação, levando a uma menor conversão de CO<sub>2</sub>.

Apesar da termodinâmica indicar que a conversão de equilíbrio de CO<sub>2</sub> na metanação seja em torno de 85% em 400 °C e maior que 90% para temperaturas inferiores a 350 °C, as conversões obtidas foram inferiores em comparação a outros trabalhos similares presentes na literatura, como mostrado na Tabela 5.4 desconsiderando diferenças entre catalisadores. Isto pode decorrer das condições de processo, como a razão inerte:H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ou vazão de CO<sub>2</sub> utilizadas, pressão, massa de catalisador, presença de vapor de água e GHSV. GHSV altos, por exemplo, podem reduzir o tempo de contato entre reagentes e sítios ativos, diminuindo a adsorção e a taxa de reação, e conseqüentemente atingindo menores conversões de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> (STANGELAND et al., 2017, 2018).



Dessa forma, a ordem de atividade dos catalisadores foi observada como sendo: Ni10Co1 > Ni10Fe1 > Ni15 > Ni10 > Ni5 > Ni10Zn1 > Ni10Cu1 > Ni9Cu1.

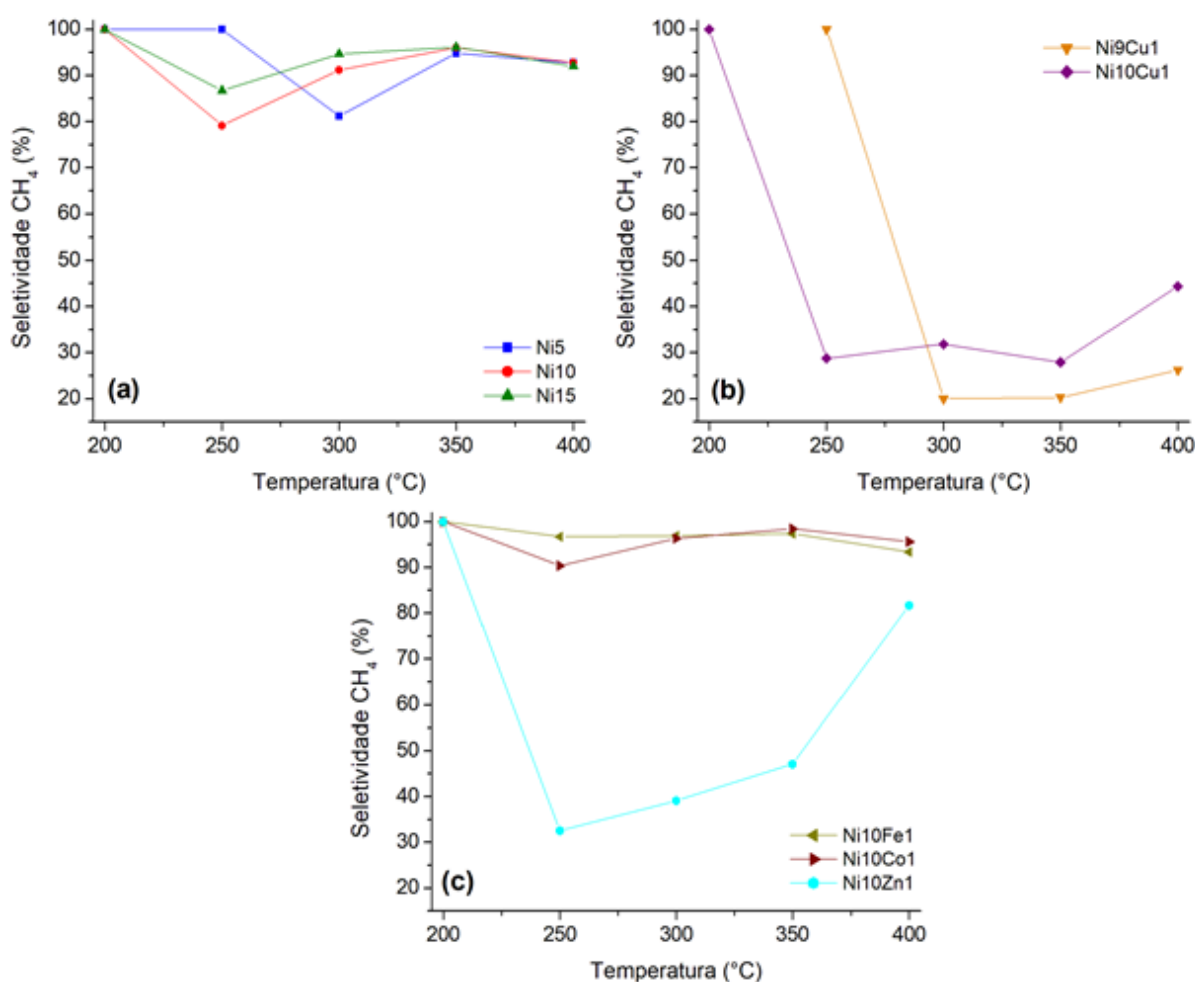
**Tabela 5.4** - Conversões de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> na metanação presentes na literatura.

Catalisador (% p.)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	T (°C)	GHSV (mL.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	Referência
Ni10Co1/SiO <sub>2</sub>	73	98,5	350	60000	4:1	Este trabalho
Ni10/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	95	350	133000	4:1	Alrafei et al. (2019)
Ni10Co10/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,5	95				
Ni5/SiO <sub>2</sub>	42,4	96,6	300	50000	4:1	Aziz et al. (2014)
Ni10/SiO <sub>2</sub>	78	93 a	400	13200	4:1	Guo, Lu (2014)
Ni10Co2/SiO <sub>2</sub>	79	99				
Ni10/SiO <sub>2</sub>	68	65	400	2400 (h <sup>-1</sup> )	4:1	Guo et al. (2018)
Ni10/SiO <sub>2</sub>	100	100	350	60000	50:1	Le et al. (2018)
Ni20/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51					
Ni20Cu5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22					
Ni20Fe5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	-	350	11400	4:1	Liang et al. (2019)
Ni20Co5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80					
Ni20Zn5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68					
Ni20Fe2.8	63	92	400	12000 (h <sup>-1</sup> )	4:1	Wierzbicki et al. (2019)

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam as curvas de seletividade para CH<sub>4</sub> e CO em função da temperatura reacional. Em 200 °C, apenas CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O foram identificados nos produtos, o que sugere que nesta temperatura a reação ocorra apenas pelo mecanismo de metanação de CO<sub>2</sub> direto (Equação 3.1). Este comportamento se repete em 250 °C apenas para os catalisadores Ni5 e Ni9Cu1, que são ativados lentamente; para os demais catalisadores, CO também passou a ser identificado entre os produtos, indicando a ocorrência da reação RWGS e o mecanismo acoplado RWGS-metanação de CO.

Ainda que a formação de CO tenha apresentado um máximo em 250 °C – à exceção de Ni5 e Ni9Cu1, que tiveram este comportamento apenas em 300 °C – esta

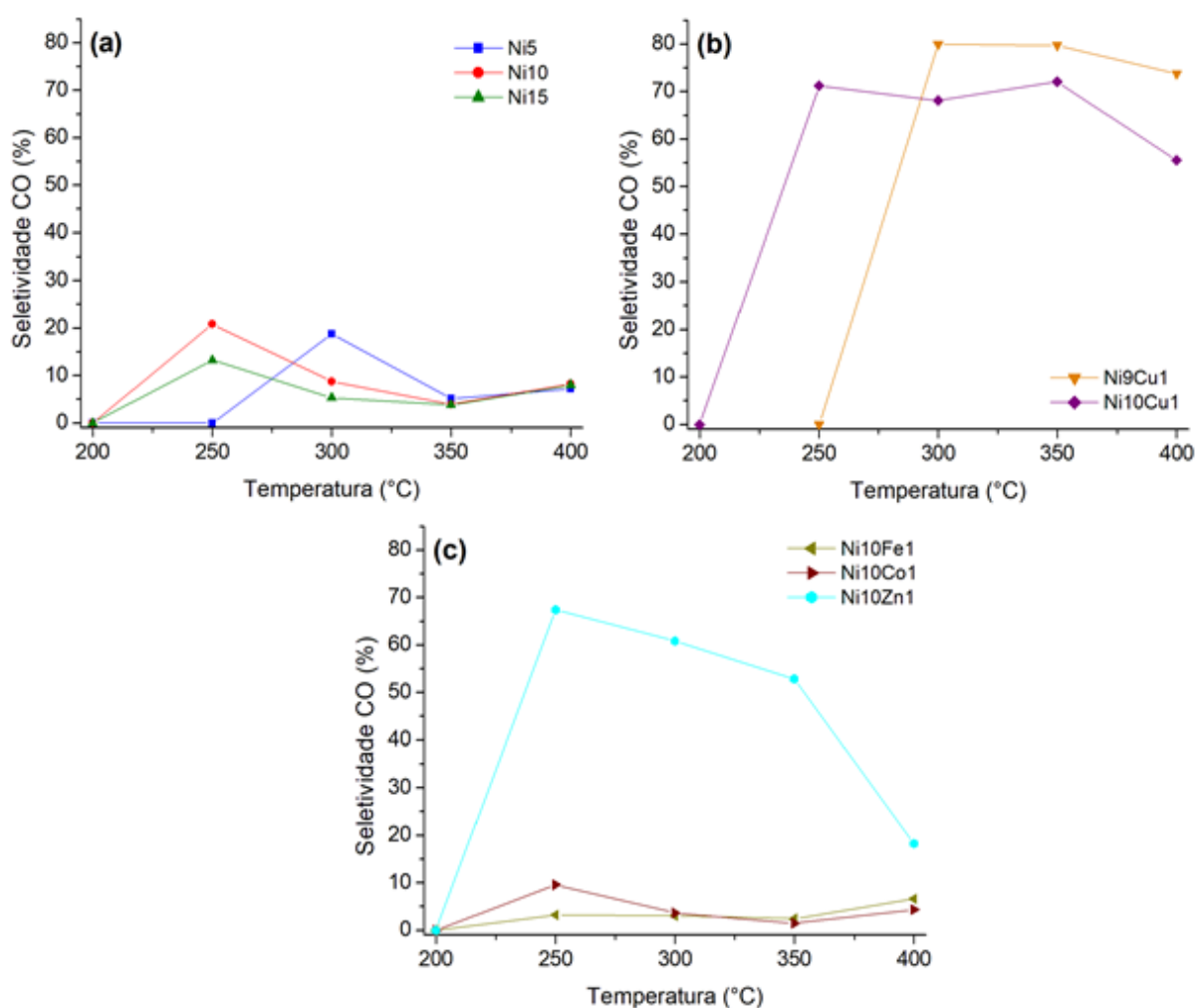
decreceu entre 300 e 350 °C, representando um aumento na seletividade para CH<sub>4</sub>. Em 400 °C, observa-se pequena diminuição na seletividade para CH<sub>4</sub> para os catalisadores Ni5, Ni10, Ni15, Ni10Fe1 e NiCo1, que indica o favorecimento da reação RWGS em relação à metanação, levando a um aumento na produção de CO. Isto pode se refletir também na diminuição da conversão de CO<sub>2</sub> sobre estes catalisadores, que são os mais ativos, principalmente pela maior produção de água que inibe a atividade do catalisador, ainda que esta diminuição possa indicar uma desativação por sinterização ou deposição de carbono (GUO, X. et al., 2018; MOGHADDAM et al., 2018).



**Figura 5.7** - Seletividade para CH<sub>4</sub> na reação de metanação de CO<sub>2</sub> em função da temperatura sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.

Os catalisadores contendo apenas Ni como fase ativa tiveram seletividade para CH<sub>4</sub> acima de 80% em toda faixa de temperatura, atingindo máximos de 94,8% para

Ni5, 96% para Ni10 e 96,1% para Ni15 em 350 °C. Os catalisadores promovidos com Fe e Co mantiveram seletividade para CH<sub>4</sub> acima de 90% em todo o intervalo de temperaturas, com máximos de 97,4% para Ni10Fe1 e 98,5% para Ni10Co1 em 350 °C. Estes resultados mostram a elevada seletividade atingida por esses catalisadores, em concordância com os resultados apresentados na literatura (Tabela 5.4).



**Figura 5.8** - Seletividade para CO na metanação de CO<sub>2</sub> em função da temperatura sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.

Os catalisadores contendo Cu apresentaram elevadas seletividades para CO, sendo uma característica desse metal, que favorece a reação RWGS em relação à metanação. As seletividades máximas para CO foram de 80% para Ni9Cu1 em 300 °C e 72,1% para Ni10Cu1 em 350 °C, sendo o catalisador substituído parcialmente com

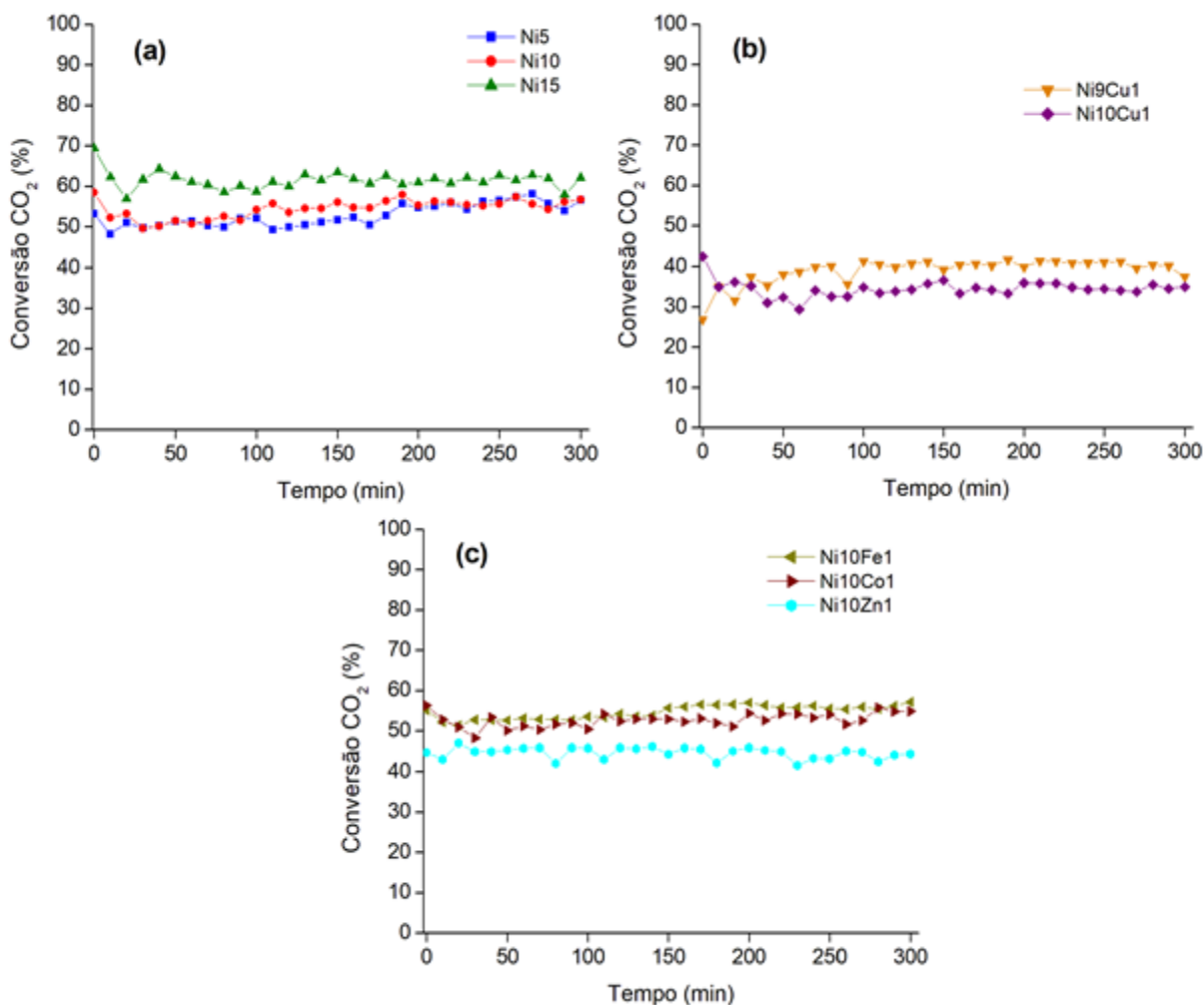
Cu (Ni<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>) mais seletivo devido à maior razão Cu/Ni (KITAYAMA et al., 1997). A seletividade para CH<sub>4</sub> aumenta em 400 °C, ainda que CO permaneça como produto principal. Comportamento semelhante é observado para o catalisador contendo Zn, que apresenta maior seletividade para CO entre 250 e 350 °C, com máximo de 67,4% em 250 °C; porém, com o aumento da temperatura, há uma inversão na seletividade, onde a seletividade para CH<sub>4</sub> aumenta, atingindo 81,7% em 400 °C. A seletividade superior para CO pode ser em decorrência da atividade do Zn na reação WGS, e consequentemente na reação RWGS, promovendo maior produção de CO (RAD; KHOSHGOUEI; REZVANI, 2011).

Assim, a ordem de seletividade para CH<sub>4</sub> foi observada como sendo igual à ordem de atividade: Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> > Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> > Ni<sub>15</sub> > Ni<sub>10</sub> > Ni<sub>5</sub> > Ni<sub>10</sub>Zn<sub>1</sub> > Ni<sub>10</sub>Cu<sub>1</sub> > Ni<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>.

### 5.2.2 Testes de estabilidade catalítica

Os testes de estabilidade, realizados em 400 °C, sendo a condição mais severa de operação dentro das utilizadas nesse trabalho, estão dispostos na Figura 5.9, relacionando a conversão de CO<sub>2</sub> com o tempo de reação. Observa-se que, após um tempo de estabilização inicial das reações – cerca de 30 min, todos os catalisadores mantiveram a atividade durante 5 h (300 min), embora com níveis de conversão de CO<sub>2</sub> relativamente diferentes dos testes em rampa de temperatura, com Ni<sub>5</sub> e Ni<sub>10</sub> estando em mesmos níveis, assim como Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> e Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub>. O catalisador Ni<sub>15</sub> mostrou-se mais ativo, enquanto os catalisadores com Cu apresentaram uma inversão, com Ni<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> sendo mais ativo. Uma vez que os catalisadores não apresentaram sinais de desativação, isto indica não haver sinterização significativa das partículas metálicas nem depósitos de carbono nesta temperatura.

Portanto, a ordem de atividade dos catalisadores na estabilidade foi observada como sendo: Ni<sub>15</sub> > Ni<sub>5</sub> ≈ Ni<sub>10</sub> ≈ Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> ≈ Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> > Ni<sub>10</sub>Zn<sub>1</sub> > Ni<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> > Ni<sub>10</sub>Cu<sub>1</sub>.

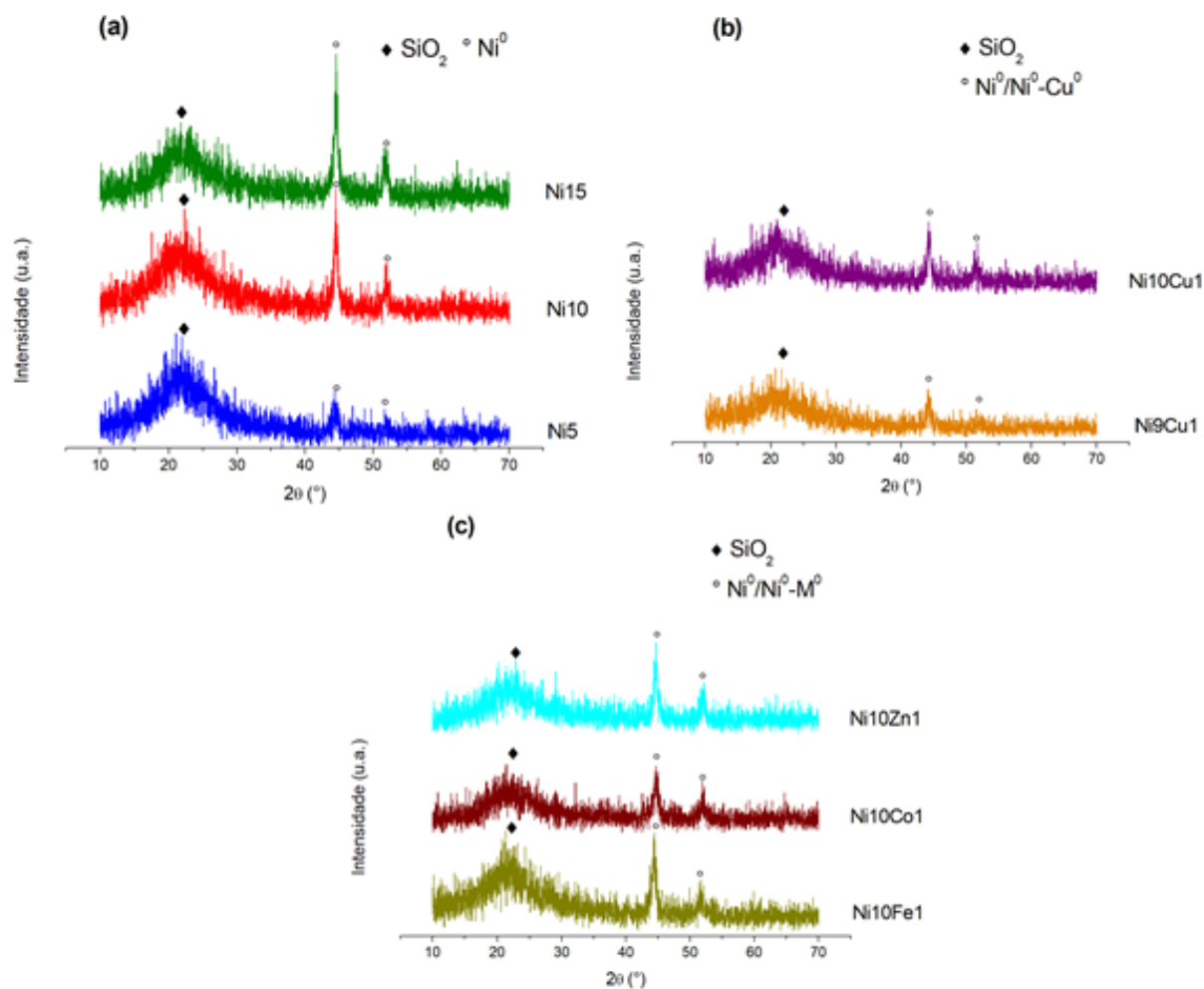


**Figura 5.9** - Conversão de CO<sub>2</sub> em testes de estabilidade catalítica sobre catalisadores (a) do Grupo I, (b) do Grupo II e (c) do Grupo III.

### 5.3 Caracterização após testes catalíticos

#### 5.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores utilizados nas reações estão dispostos na Figura 5.10. Nota-se que todos catalisadores apresentam o pico largo relativo à sílica amorfa em  $2\theta = 22^\circ$  e mantêm os picos relativos ao Ni<sup>0</sup>, em  $2\theta = 44,5^\circ$  (1 1 1) e  $51,9^\circ$  (2 0 0), indicando que os sítios ativos foram preservados na forma metálica, sem ocorrência de oxidação (RICHARDSON; SCATES; TWIGG, 2003).

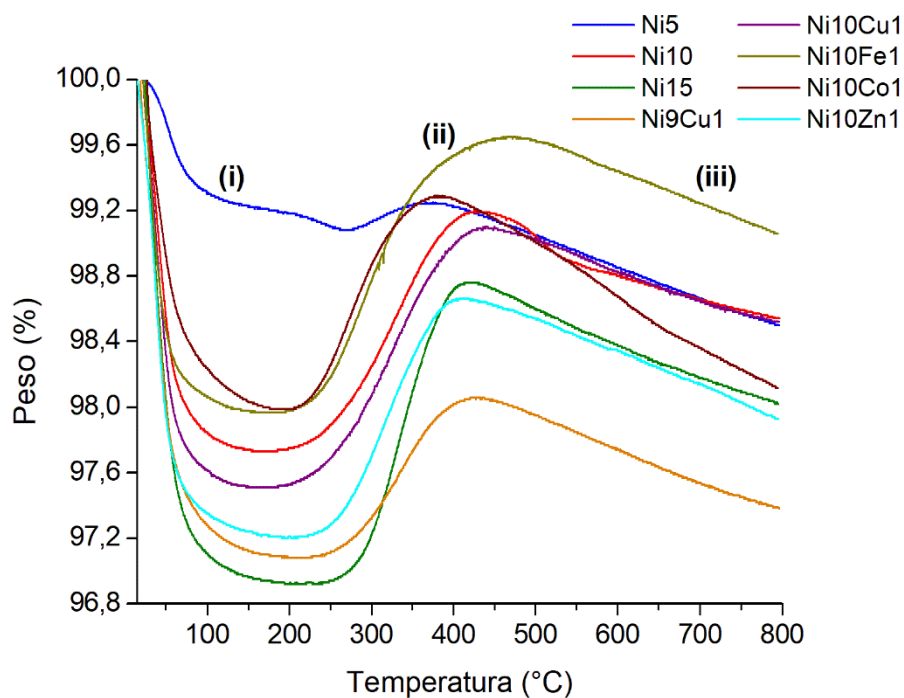


**Figura 5.10** - Difratoogramas de raios-X (DRX) dos catalisadores após as reações, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.

Embora ocorra um pequeno aumento na intensidade do pico em  $2\theta = 22^\circ$ , que poderia ser atribuída à presença de carbono, não foram detectados depósitos significativos de carbono sobre os catalisadores, como verificado em trabalho anterior realizado no grupo de pesquisa (BERNDT, 2016). Analisando o diâmetro médio dos cristalitos, conforme a Tabela 5.2, observa-se que há pequena variação, indicando não haver ocorrência de sinterização dos metais, principalmente nos catalisadores promovidos com Cu e Co, como dito anteriormente na Seção 5.1.3, que elevaram a resistência à sinterização e deposição de carbono e mantiveram a atividade e estabilidade dos catalisadores (LIANG et al., 2019).

### 5.3.2 Oxidação à temperatura programada (TPO-DTA)

Os perfis de oxidação à temperatura programada (TPO) estão dispostos na Figura 5.11. Observa-se que todos os catalisadores possuem o mesmo padrão de variação de massa, com três diferentes etapas: na primeira etapa (i), entre 20 e 200 °C há perda de massa relacionada à eliminação de água; na segunda etapa (ii), entre 200 e 450 °C, ocorre um evento exotérmico, como confirmado pelos perfis de DTG e DTA (APÊNDICE C), relativo à reoxidação dos cristais metálicos; por fim, a etapa (iii) apresenta nova perda de massa que ocorre devido à oxidação de compostos carbonáceos (BERNDT; PEREZ-LOPEZ, 2017; PEREZ-LOPEZ et al., 2006).



**Figura 5.11** - Perfis de oxidação à temperatura programada (TPO) dos catalisadores após as reações.

No entanto, como as perdas de massa na etapa (iii) são mínimas, como mostrado na Tabela 5.5, é possível dizer que não houve formação de carbono durante as reações, ou apenas formações pontuais. Os percentuais de ganho de massa na oxidação dos metais acompanham o teor total de metais impregnados, enquanto as menores perdas de massa na etapa (iii) foram observadas nos catalisadores Ni9Cu1, Ni10Cu1 e Ni10Fe1, o que indica que as adições de Cu e Fe promoveram um aumento

na resistência à formação de carbono, o que está de acordo com os resultados de DRX e testes de estabilidade.

**Tabela 5.5** - Percentuais de variação de massa na oxidação à temperatura programada (TPO) dos catalisadores usados em reações.

Grupo	Catalisador	Etapa (i) (%)	Etapa (ii) (%)	Etapa (iii) (%)	Carbono formado (mg/g <sub>cat</sub> )
I	Ni5	-1,0	+0,17	-0,75	7,5
	Ni10	-2,6	+1,47	-0,7	7,0
	Ni15	-3,1	+1,83	-0,76	7,6
II	Ni9Cu1	-2,9	+0,96	-0,65	6,5
	Ni10Cu1	-2,5	+1,6	-0,6	6,0
III	Ni10Fe1	-2,1	+1,69	-0,58	5,8
	Ni10Co1	-2,0	+1,3	-1,17	11,7
	Ni10Zn1	-2,8	+1,46	-0,73	7,3

Entre os fatores operacionais que podem ter influenciado na redução de depósitos de carbono, estão o uso de razão estequiométrica H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4, onde a maior quantidade de H<sub>2</sub> favorece a seletividade na metanação do CO<sub>2</sub> para a formação de CH<sub>4</sub>, o uso de temperaturas inferiores às usuais de formação de carbono, ou ainda a significativa formação de água, que suprime a taxa de formação de carbono ao inibir as reações de redução de CO e CO<sub>2</sub> (MEBRAHTU et al., 2019; STANGELAND et al., 2017).



## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram preparados catalisadores à base de níquel (Ni) suportados sobre sílica ( $\text{SiO}_2$ ) promovidos ou não com cobre (Cu), ferro (Fe), cobalto (Co) e zinco (Zn) por impregnação úmida, caracterizados por meio de análises superficiais/estruturais (adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , DRX) e térmicas/termogravimétricas (TGA-DTA, TPO-DTA, TPR), e avaliados na metanação do  $\text{CO}_2$  de forma a avaliar o desempenho catalítico quanto à atividade, seletividade e estabilidade.

Verificou-se que a calcinação dos catalisadores ocorre em três diferentes etapas, que envolvem a eliminação de água e ácido nítrico dos nitratos precursores. A adição dos promotores, em especial Cu e Fe, levou a pequenas alterações nas etapas de calcinação, atribuídas à formação de óxidos mistos  $\text{NiO-M}_x\text{O}_y$  durante o processo. Ainda, verificou-se que a temperatura adotada na calcinação foi suficiente para a completa oxidação dos precursores metálicos.

Observou-se que o aumento do teor de Ni nos catalisadores não promovidos levou a um aumento na área superficial específica e no volume de poros – embora pouco significativo – e tamanho de poros, que pode ser decorrente do desenvolvimento de porosidade entre os cristalitos metálicos, uma vez que o suporte é não poroso. A adição de promotores elevou significativamente a área superficial específica e o volume de poros dos catalisadores, além de formar cristalitos de menor diâmetro, o que indica um aumento na dispersão dos metais sobre o suporte, como indicado na literatura. Todos os catalisadores apresentaram características mesoporosas.

A adição dos promotores também teve grande influência no processo de ativação dos catalisadores, em especial a adição de Cu, que diminuiu significativamente as temperaturas necessárias para redução dos óxidos para a forma metálica; os demais metais também apresentaram aumento de redutibilidade de cristalitos grandes. Observou-se que a formação de ligas entre o Ni e os demais metais, de forma geral, tiveram efeito positivo na redução, que pode ser atribuído a um aumento na capacidade de nucleação dos óxidos pela maior presença de  $\text{H}_2$  ativado. Ainda, notou-se que os cristalitos pequenos estiveram mais presentes nos catalisadores

promovidos, afetando significativamente os perfis de redução pela maior interação entre metais e suporte.

A partir das análises de difração de raios-X, confirmou-se que os parâmetros utilizados nas etapas de calcinação e ativação foram suficientes para a completa oxidação e redução dos metais, respectivamente, além de indicar a formação das ligas entre os metais. Foi possível analisar que os diâmetros dos cristalitos não aumentam significativamente entre essas etapas, em especial nos catalisadores promovidos com Cu e Co, o que indica um aumento na estabilização da superfície e de resistência à sinterização, além de promover aumento na dispersão dos metais.

Nos testes de atividade catalítica em rampa de temperatura, observou-se que o aumento do teor de níquel elevou a atividade e seletividade para CH<sub>4</sub> dos catalisadores, em função da maior disponibilidade de sítios ativos para reação, além da maior área superficial. Os catalisadores promovidos com Cu, embora apresentem aumento de área específica e menor tamanho de cristalitos, resultaram em diminuição da atividade dos catalisadores, em decorrência da formação de ligas Ni-Cu com Cu inativo. A presença de Cu também fez com que a seletividade dos catalisadores fosse modificada significativamente, passando a ter elevada seletividade para CO.

As adições de Fe e Co elevaram significativamente a atividade e seletividade para CH<sub>4</sub>, com o catalisador Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> atingindo os melhores resultados em 350 °C, com 73% de conversão de CO<sub>2</sub> e 98,5% de seletividade para CH<sub>4</sub>. A esses resultados, são atribuídos ao aumento da área superficial e redutibilidade, bem como ao diâmetro de cristalitos pequeno, e formação de ligas altamente ativas. O catalisador promovido com zinco, apesar de possuir características de superfície semelhantes a Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> e Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub>, apresentou baixa atividade catalítica e seletividade majoritariamente para CO na faixa de temperatura reacional, o que pode ser em decorrência da atividade do Zn em reações WGS e RWGS. A ordem de atividade e seletividade para CH<sub>4</sub> dos catalisadores foi verificada como sendo: Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> > Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub> > Ni<sub>15</sub> > Ni<sub>10</sub> > Ni<sub>5</sub> > Ni<sub>10</sub>Zn<sub>1</sub> > Ni<sub>10</sub>Cu<sub>1</sub> > Ni<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>.

Os testes de estabilidade indicaram que os catalisadores se mantêm ativos por longos períodos reacionais, sem evidência significativa de sinterização metálica ou deposição de carbono, corroborado pelas análises de DRX e TPO, em especial para os catalisadores promovidos por Cu e Fe, que elevaram a resistência à desativação dos catalisadores.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são dadas algumas sugestões para trabalhos vindouros acerca da metanação de CO e/ou CO<sub>2</sub>:

- Preparar catalisadores promovidos com outros metais ou óxidos metálicos, tais como zircônio, lantânio, cério, nióbio e molibdênio, e/ou aplicar outros materiais como suportes, como alumina, céria e zeólitas, para obtenção de catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis;
- Utilizar outras técnicas de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX/EDS) e de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), e espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), de forma a obter mais informações acerca dos efeitos estruturais de promotores e suportes, além de determinações mais precisas quanto à ocorrência de sinterizações e deposições de carbono em reações;
- Analisar a influência e força de sítios ácidos e básicos na atividade catalítica e capacidade de adsorção de CO<sub>x</sub>, por meio de técnicas como dessorção à temperatura programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>) e de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>);
- Avaliar a influência de parâmetros reacionais, como GHSV, razão H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> e pressão, de forma a otimizar as reações para obtenção de maior rendimento e eficiência, ou ainda alterar parâmetros de calcinação e ativação dos catalisadores.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNELLI, M.; MIRODATOS, C. CO hydrogenation on nickel-based catalysts: Effects of copper addition. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 192, n. 1, p. 204–214, 2000.
- ALRAFEI, B. et al. Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. **Catalysis Today**, [s. l.], n. Mar., 2019.
- AZIZ, M. A. A. et al. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 147, p. 359–368, 2014.
- AZIZ, M. A. A. et al. CO<sub>2</sub> methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 757–764, 2015.
- BENNACEUR, K. CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration. **Future Energy: Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet**, [s. l.], p. 583–611, 2013.
- BERNDT, F. M. **Decomposição do metano sobre catalisadores a base de níquel modificados com cobre**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- BERNDT, F. M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: influence of Cu addition. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 120, n. 1, p. 181–193, 2017.
- BOUZALAKOS, S.; MAROTO-VALER, M. M. Overview of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage technology. **Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture and Storage Technology**, [s. l.], v. 2, p. 1–24, 2010.
- BRITISH PETROIL (BP). **BP Statistical Review of World Energy**. 68 ed. 2019. Disponível em: <<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 26 jun. 2019.
- BRUSSEAU, M. L. et al. Atmospheric pollution. *In*: BRUSSEAU, M. L.; PEPPER, I. L.; GERBA, C. P. (org.). **Environmental and pollution science**. 3 ed. Londres: Academic Press, 2019.
- CALGARO, C. O.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Decomposition of methane over Co<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=0–2) coprecipitated catalysts: The role of Co phases in the activity and stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 50, p. 29756–29772, 2017.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 327, n. 1, p. 82–94, 2007.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for ethanol steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 163, n. 3, p. 395–402, 2010.

CHOI, Y. H.; LEE, W. Y. Effect of second metals and Cu content on catalyst performance of Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane into vinyl chloride monomer. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 174, n. 1–2, p. 193–204, 2001.

D'AGOSTO, M. de A. **Transportation, energy use and environmental impacts**. Amsterdã: Elsevier, 2019.

DAROUGHEGI, R.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Characterization and evaluation of mesoporous high surface area promoted Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> methanation. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], 2019.

DUMRONGBUNDITKUL, P. et al. Preparation and characterization of Co-Cu-ZrO<sub>2</sub> nanomaterials and their catalytic activity in CO<sub>2</sub> methanation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 8, p. 10444–10451, 2016.

EVONIK. **Sílica Pirogênica Hidrofílica**. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/product/aerosil/pt/products/hydrophilic-fumed-silica/pages/default.aspx>>. Acesso em: 28 jul. 2019.

FRONTERA, P. et al. Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. **Catalysts**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 59, 2017.

FRONTERA, P. et al. CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation over Ni-supported materials. **Functional Materials Letters**, [s. l.], v. 11, n. 05, p. 1850061, 2018.

GAO, J. et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 2358–2368, 2012.

GAO, J. et al. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 29, p. 22759–22776, 2015.

GARBARINO, G. et al. A study of Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A competitive system for CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 248, n. August 2018, p. 286–297, 2019.

GONG, D. et al. Lanthanum and cerium co-modified Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO methanation from syngas. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 434, p. 351–364, 2018.

GUILERA, J. et al. Metal-oxide promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as CO<sub>2</sub> methanation micro-size catalysts. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 30, n. October 2018, p. 11–17, 2019.

GUO, M.; LU, G. The effect of impregnation strategy on structural characters and CO<sub>2</sub> methanation properties over MgO modified Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 54, p. 55–60, 2014.

GUO, X. et al. Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 3681–3689, 2018.

HE, L. et al. Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO<sub>2</sub> methanation: Cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 587–592, 2014.

KITAYAMA, Y. et al. Catalytic reduction of carbon dioxide on Ni-Cu alloys. **Energy**, [s. l.], v. 22, n. 2–3, p. 177–182, 1997.

KUZNECOVA, I.; GUSCA, J. Property based ranking of CO and CO<sub>2</sub> methanation catalysts. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 128, p. 255–260, 2017.

LE, T. A. et al. CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 293–294, p. 89–96, 2017.

LE, T. A.; KANG, J. K.; PARK, E. D. CO and CO<sub>2</sub> Methanation Over Ni/SiC and Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 61, n. 15–17, p. 1537–1544, 2018.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 39, p. 426–443, 2014.

LIANG, C. et al. Methanation of CO<sub>2</sub>: Impacts of modifying nickel catalysts with variable-valence additives on reaction mechanism. **Fuel**, [s. l.], v. 254, n. April, p. 115654, 2019.

LIMA, D. S. **Obtenção de hidrocarbonetos superiores a partir da conversão do etanol utilizando catalisadores suportados em ZSM-5**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

MARTIN, N. M. et al. Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 1086–1094, 2017.

MEBRAHTU, C. et al. **CO<sub>2</sub> Methanation: Principles and Challenges**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier B.V., 2019. v. 178.

MEHRABADI, B. A. T. et al. **A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. v. 61.

MILE, B. et al. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 114, n. 2, p. 217–229, 1988.

MOGHADDAM, S. V. et al. Synthesis of nanocrystalline mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 41, p. 19038–19046, 2018.

MOON, D. H. et al. New Ni-based quaternary disk-shaped catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation: Fabrication, characterization, and performance. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 218, p. 88–94, 2018.

MURDOCH, K. et al. **Sabatier Methanation for Space Exploration**. NASA Technical Reports Server (NTRS). 2005. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20050110128>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

NGUYEN, H. T. T. et al. Highly durable Ru catalysts supported on CeO<sub>2</sub> nanocomposites for CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 577, n. March, p. 35–43, 2019.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **Adoção do Acordo de Paris**. 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acordodeparis/>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

PANDEY, D.; DEO, G. Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni-Fe catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 382, p. 23–30, 2014.

PANDEY, D.; DEO, G. Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation reaction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 33, p. 99–107, 2016.

PEREZ-LOPEZ, O. W. et al. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 303, n. 2, p. 234–244, 2006.

RAD, A. R. S. et al. Study of Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared from a novel precursor, [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(dipic)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, for water gas shift reaction. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 96, n. 3, p. 9–15, 2012.

RAD, A. R. S.; KHOSHGOUEI, M. B.; REZVANI, A. R. Water gas shift reaction over Zn-Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared from [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[Ni(NCS)<sub>6</sub>]-H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> precursor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 344, n. 1–2, p. 11–17, 2011.

RAFIEE, A.; KHALILPOUR, K. R.; MILANI. CO<sub>2</sub> conversion and utilization pathways. In: KHALILPOUR, K. R. (org.). **Polygeneration with polystorage for chemical and energy hubs**. Londres: Academic Press, 2019. Cap. 8.

RAY, K.; DEO, G. A potential descriptor for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni and Ni-based alloy catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 218, p. 525–537, 2017.

RAY, K. et al. Developing descriptors for CO<sub>2</sub> methanation and CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni and low-cost Ni based alloy catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 20, n. 23, p. 15939–15950, 2018.

RAY, K.; SENGUPTA, S.; DEO, G. Reforming and cracking of CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 156, p. 195–203, 2017.

REN, J. et al. Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 137, p. 204–211, 2015.

RIBEIRO, N. F. P. **Catalisadores de ouro nano-suportados aplicados na reação de oxidação seletiva do CO**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RICHARDSON, J. T.; SCATES, R.; TWIGG, M. V. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 246, n. 1, p. 137–150, 2003.

ROSS, J. R. H. **Contemporary catalysis: Fundamental and current applications**. Amsterdã: Elsevier, 2019.

ROSSET, M. **Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATAN, B. **Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels**. Amsterdã: Elsevier, 2018.

SEE, M. **Greenhouse gas emissions: Global business aspects**. Londres: Springer, 2001.

SOUZA, G. **Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na Síntese Fischer-Tropsch**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

STANGELAND, K. et al. CO<sub>2</sub> Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 105, n. 1876, p. 2022–2027, 2017.

STANGELAND, K. et al. Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Energy**, [s. l.], v. 227, n. Aug. 2017, p. 206–212, 2018.



SUBRAHMANYAM, M. et al. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 1782–1788, 2007.

TADA, S. et al. Sponge Ni catalyst with high activity in CO<sub>2</sub> methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 51, p. 30126–30134, 2017.

TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. [s.l: s.n.].

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US-EPA). **Greenhouse Gas Emissions**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>>. Acesso em: 07 jul. 2019.

VON BORGSTEDT, C.; ANDERSSON, M.; JOHNSON, F. Public attitudes to climate change and carbon mitigation-Implications for energy-associated behaviours. **Energy Policy**, [s. l.], v. 57, p. 182–193, 2013.

WANG, Z. Q. et al. High-Performance and Long-Lived Cu/SiO<sub>2</sub> Nanocatalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 4255–4259, 2015.

WIERZBICKI, D. et al. Ni-Fe layered double hydroxide derived catalysts for non-plasma and DBD plasma-assisted CO<sub>2</sub> methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], n. xxxx, p. 2–11, 2019.

WU, Q. et al. In situ observation of Cu-Ni alloy nanoparticle formation by X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, and transmission electron microscopy: Influence of Cu/Ni ratio. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 301–310, 2014.

XU, L. et al. CO<sub>2</sub> methanation over a Ni based ordered mesoporous catalyst for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 34, p. 28489–28499, 2016.

YAN, X. et al. Methanation over Ni/SiO<sub>2</sub>: Effect of the catalyst preparation methodologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 2283–2291, 2013.

YOUNAS, M. et al. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 8815–8831, 2016.

ZAMANI, A. H.; ALI, R.; ABU BAKAR, W. A. W. Optimization of CO<sub>2</sub> methanation reaction over M\*/Mn/Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M\*: Pd, Rh and Ru) catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 29, p. 238–248, 2015.

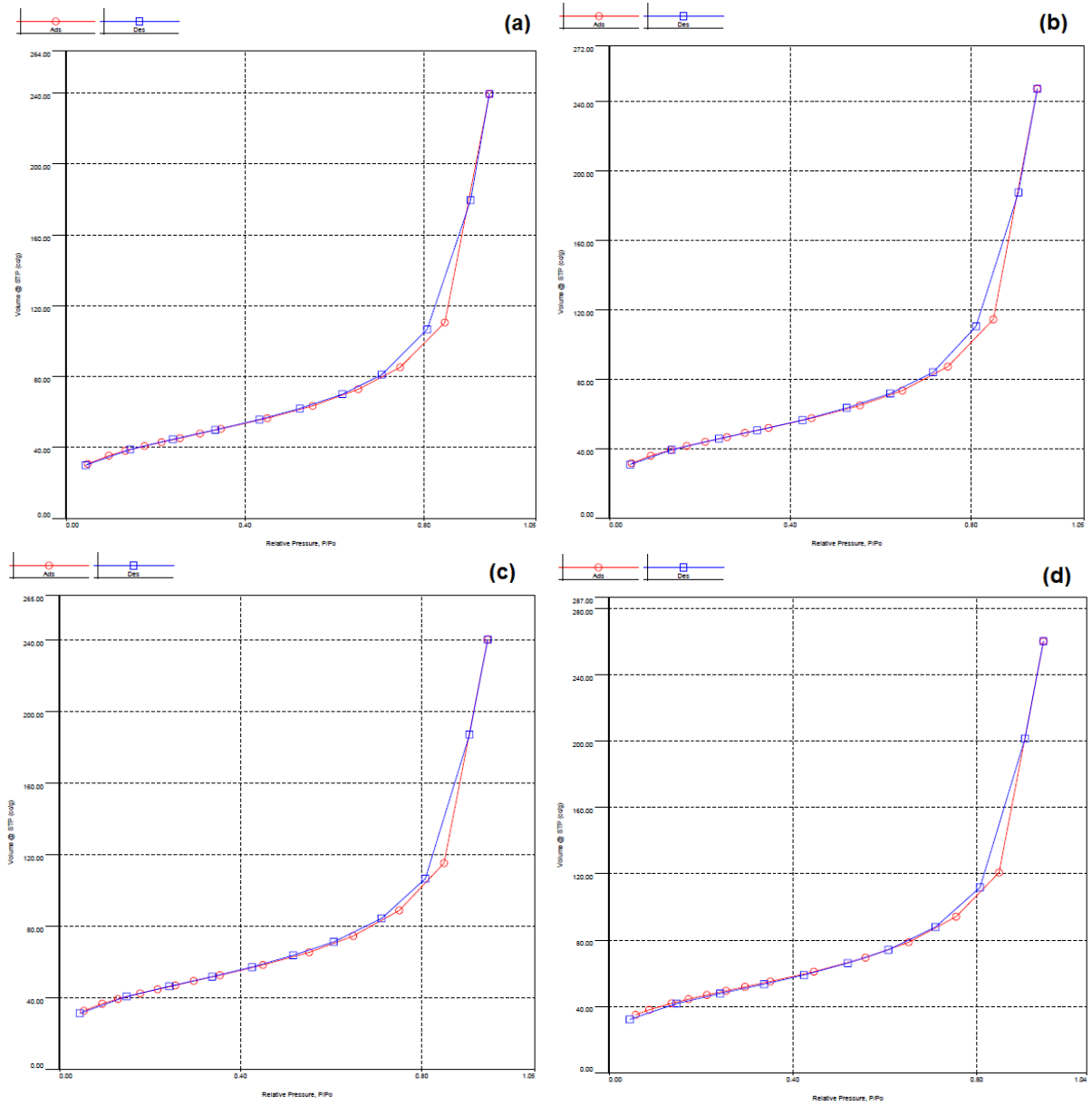
ZHANG, X.; SUN, W.; CHU, W. Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 96–101, 2013.

ZHANG, Z. et al. Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/ $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 18, p. 9291–9306, 2019.

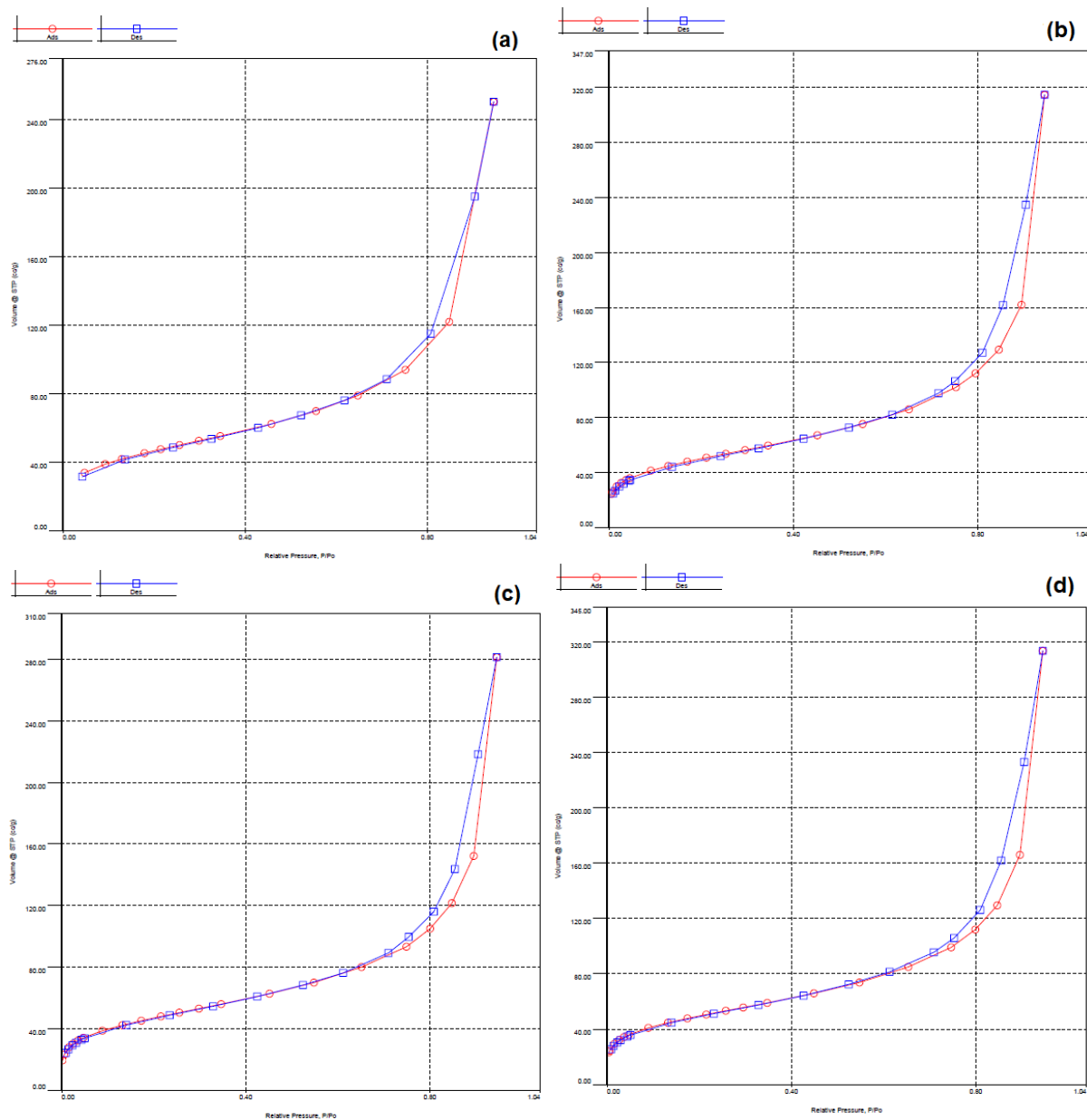
ZHAO, Y. et al. Ni-containing Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for the chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 276, p. 28–35, 2016.

ZHU, J. et al. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 7094–7104, 2011.

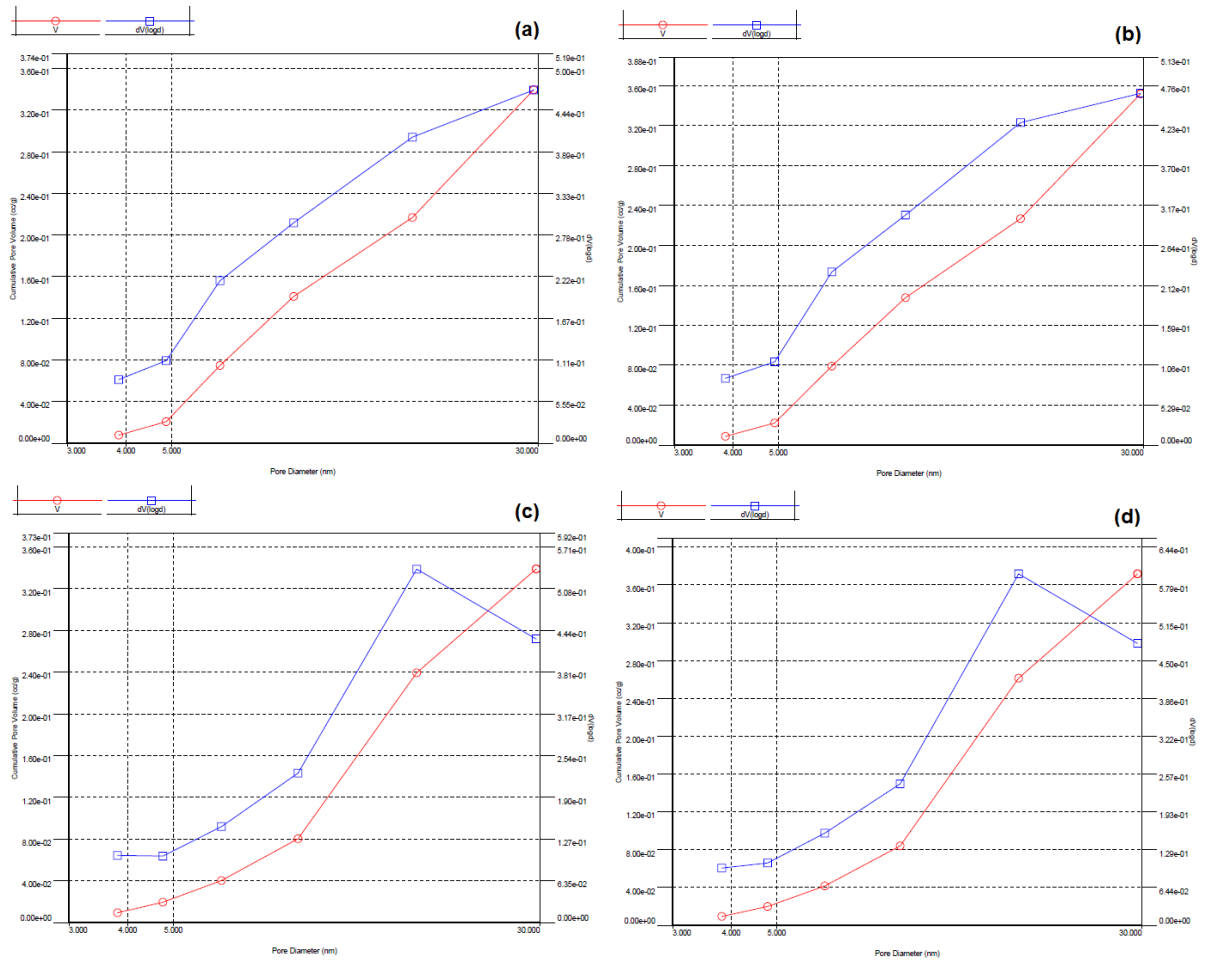
## APÊNDICE A – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N<sub>2</sub> E CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS



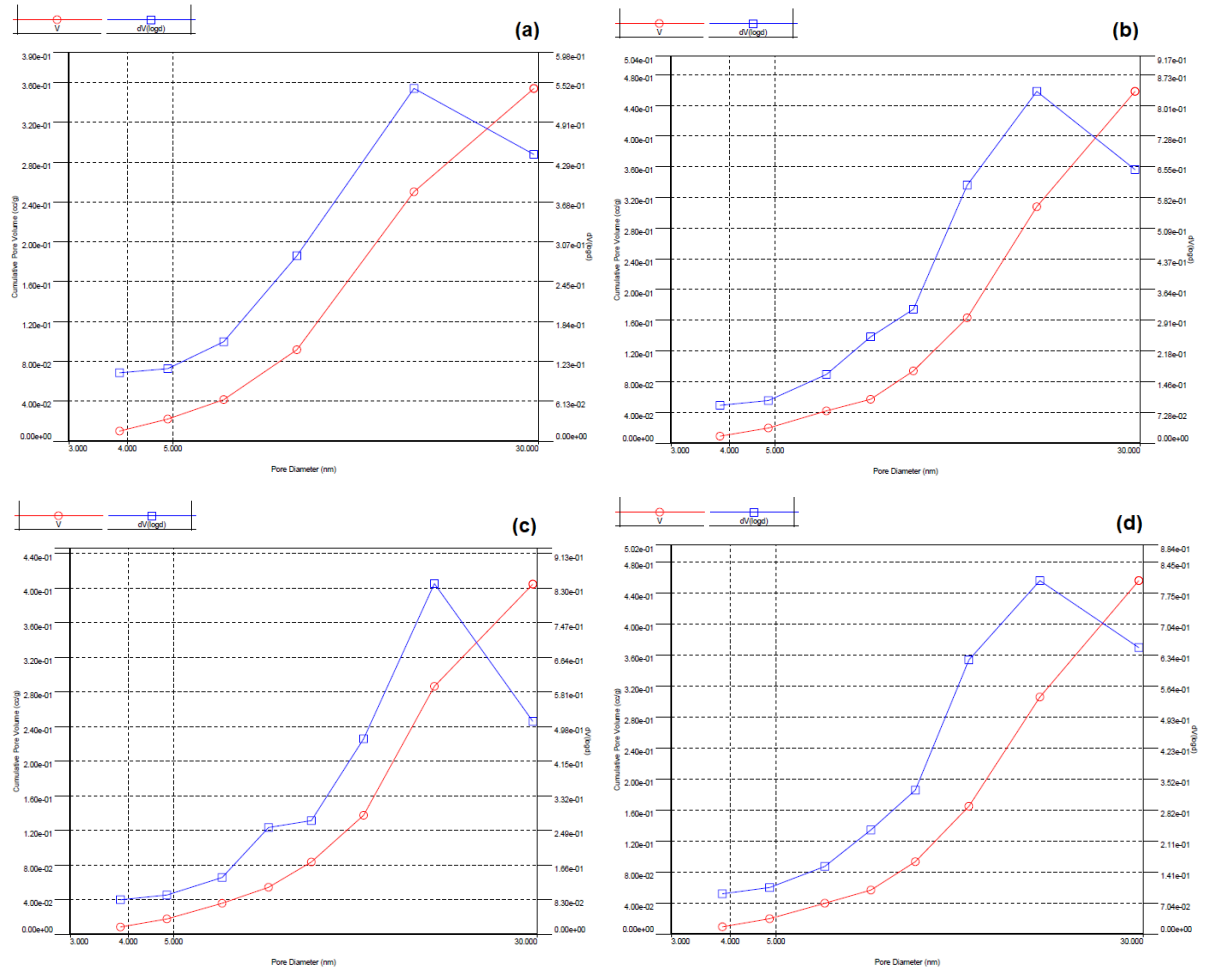
**Figura A.1** - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores calcinados (a) Ni5, (b) Ni10, (c) Ni15 e (d) Ni9Cu1.



**Figura A.2** - Isothermas de adsorção-dessorção dos catalisadores calcinados (a) Ni<sub>10</sub>Cu<sub>1</sub>, (b) Ni<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub>, (c) Ni<sub>10</sub>Co<sub>1</sub> e (d) Ni<sub>10</sub>Zn<sub>1</sub>.

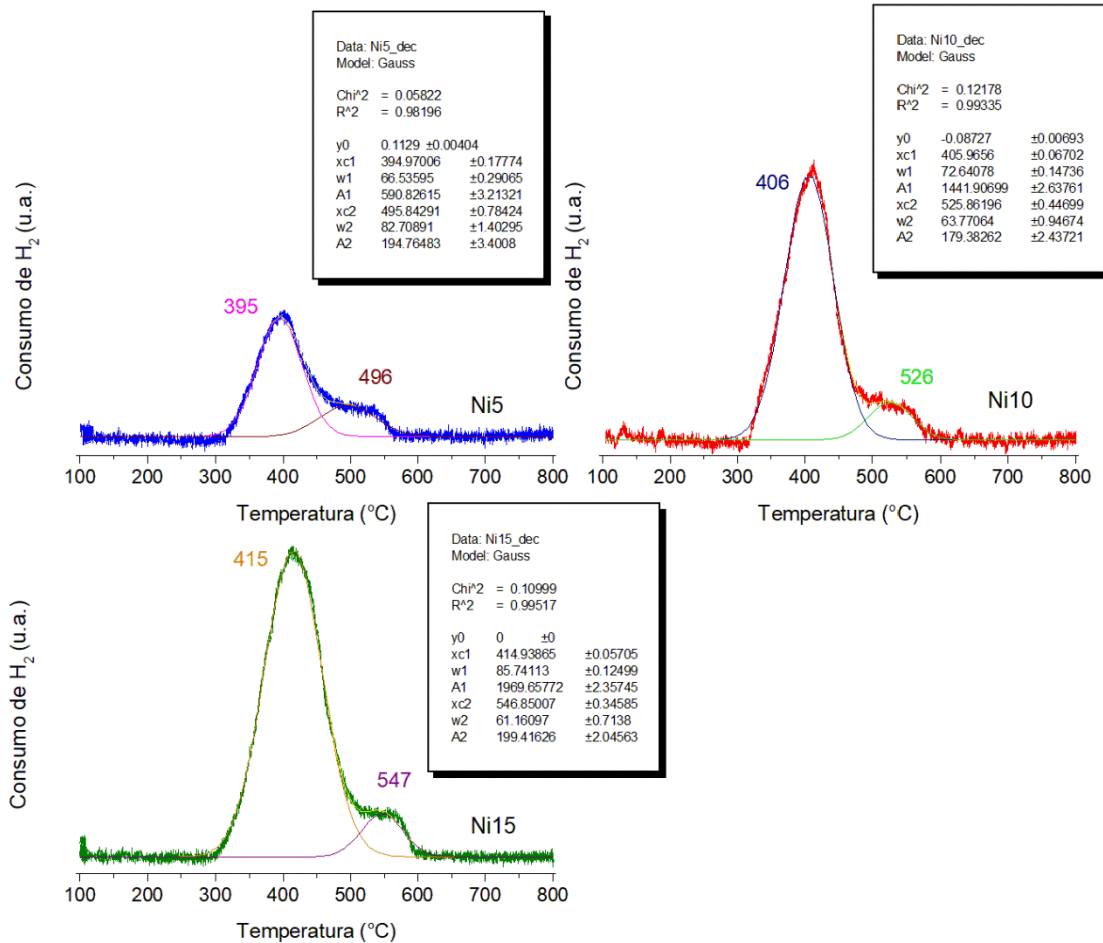


**Figura A.3** - Curvas de distribuição de poros por método BJH dos catalisadores calcinados (a) Ni5, (b) Ni10, (c) Ni15 e (d) Ni9Cu1.

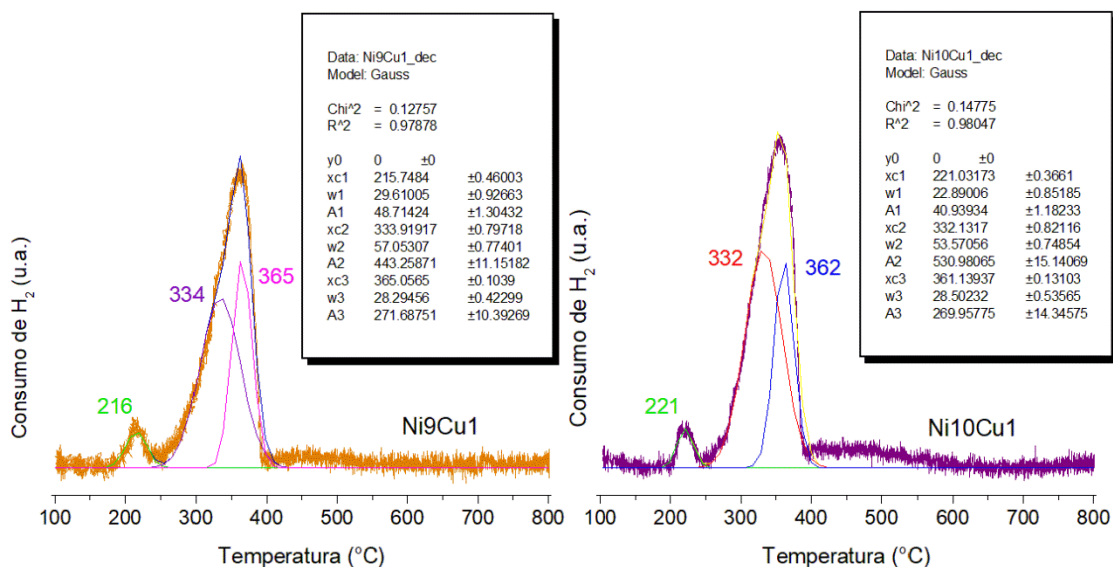


**Figura A.4** - Curvas de distribuição de poros por método BJH dos catalisadores calcinados (a) Ni10Cu1, (b) Ni10Fe1, (c) Ni10Co1 e (d) Ni10Zn1

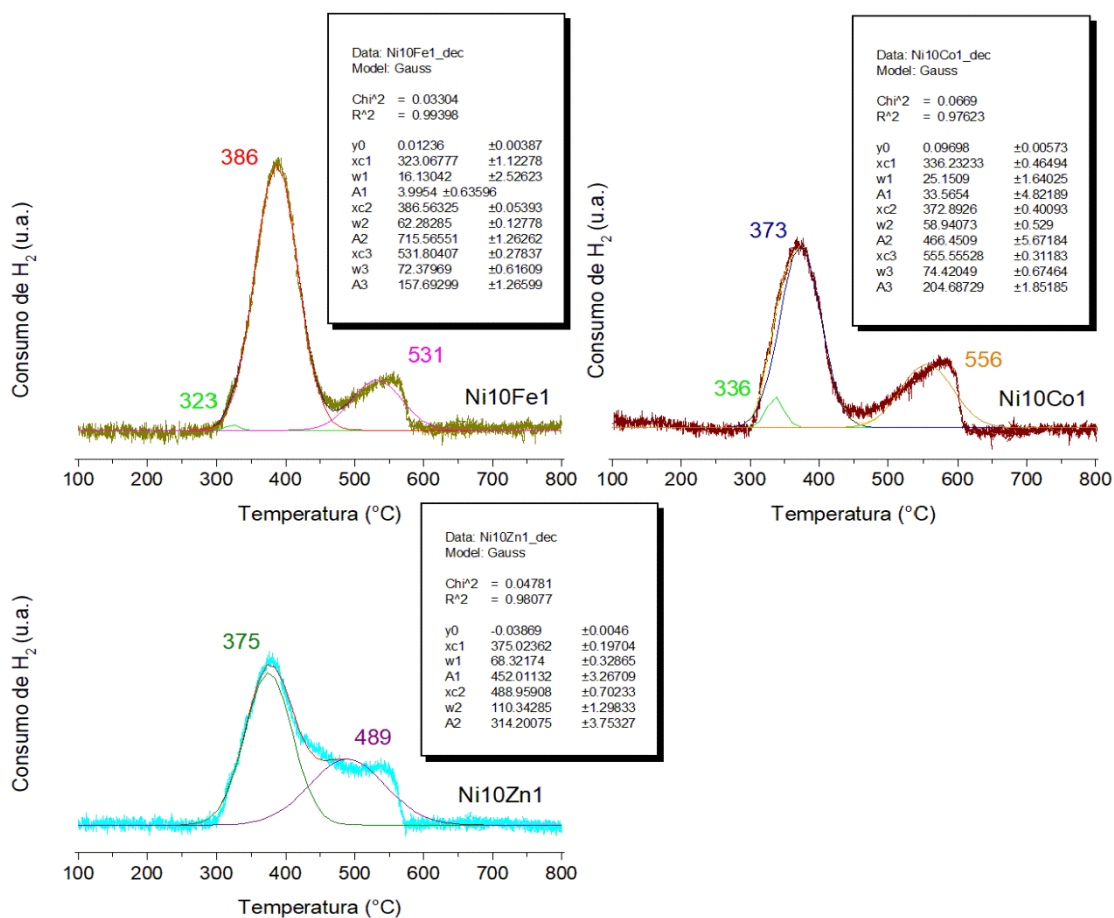
## APÊNDICE B – DECONVULÇÕES DOS PERFIS DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)



**Figura B.1** - Deconvoluções dos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados do Grupo I.



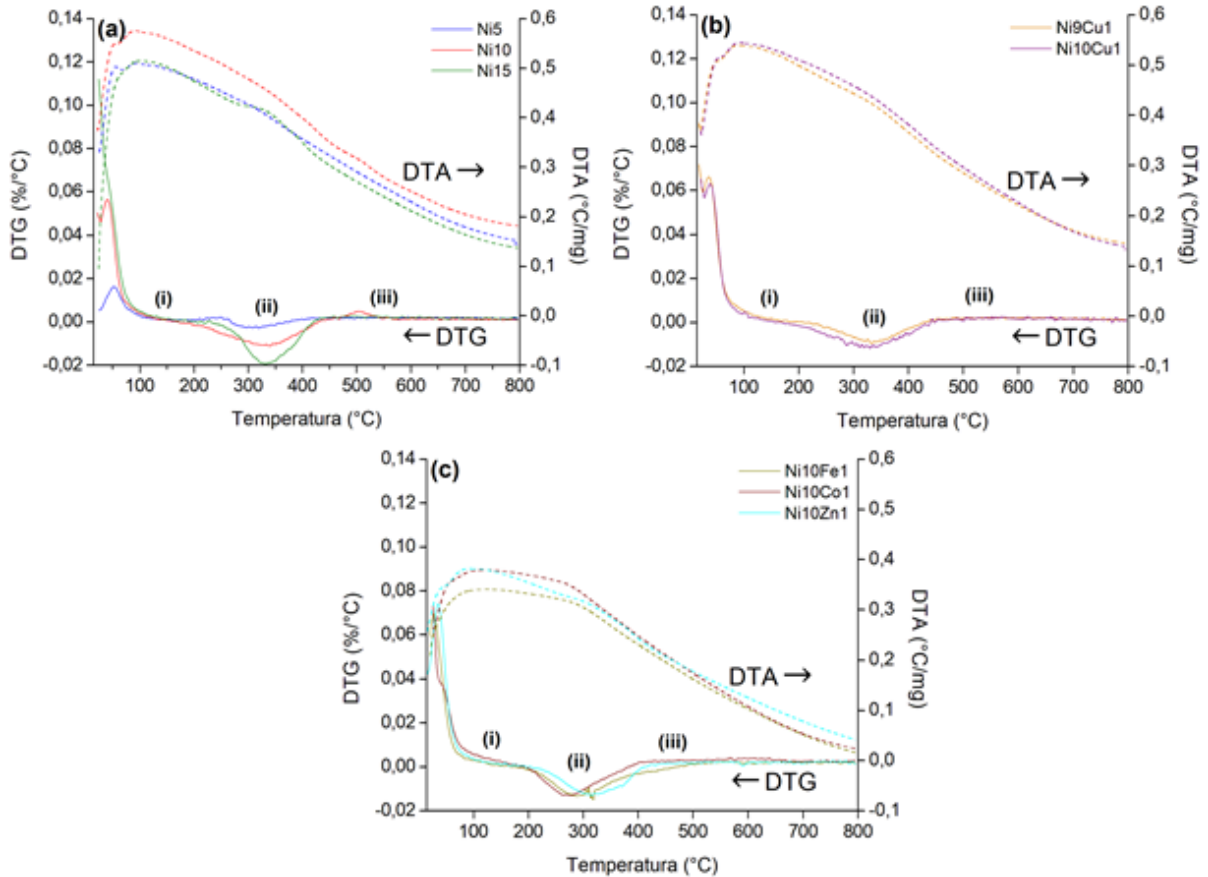
**Figura B.2** - Deconvoluções dos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados do Grupo II.



**Figura B.3** - Deconvoluções dos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados do Grupo III.



## APÊNDICE C – PERFIS DE TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) NA OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA



**Figura C.1** - Perfis de termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores na oxidação à temperatura programada, onde (a) Grupo I, (b) Grupo II e (c) Grupo III.