

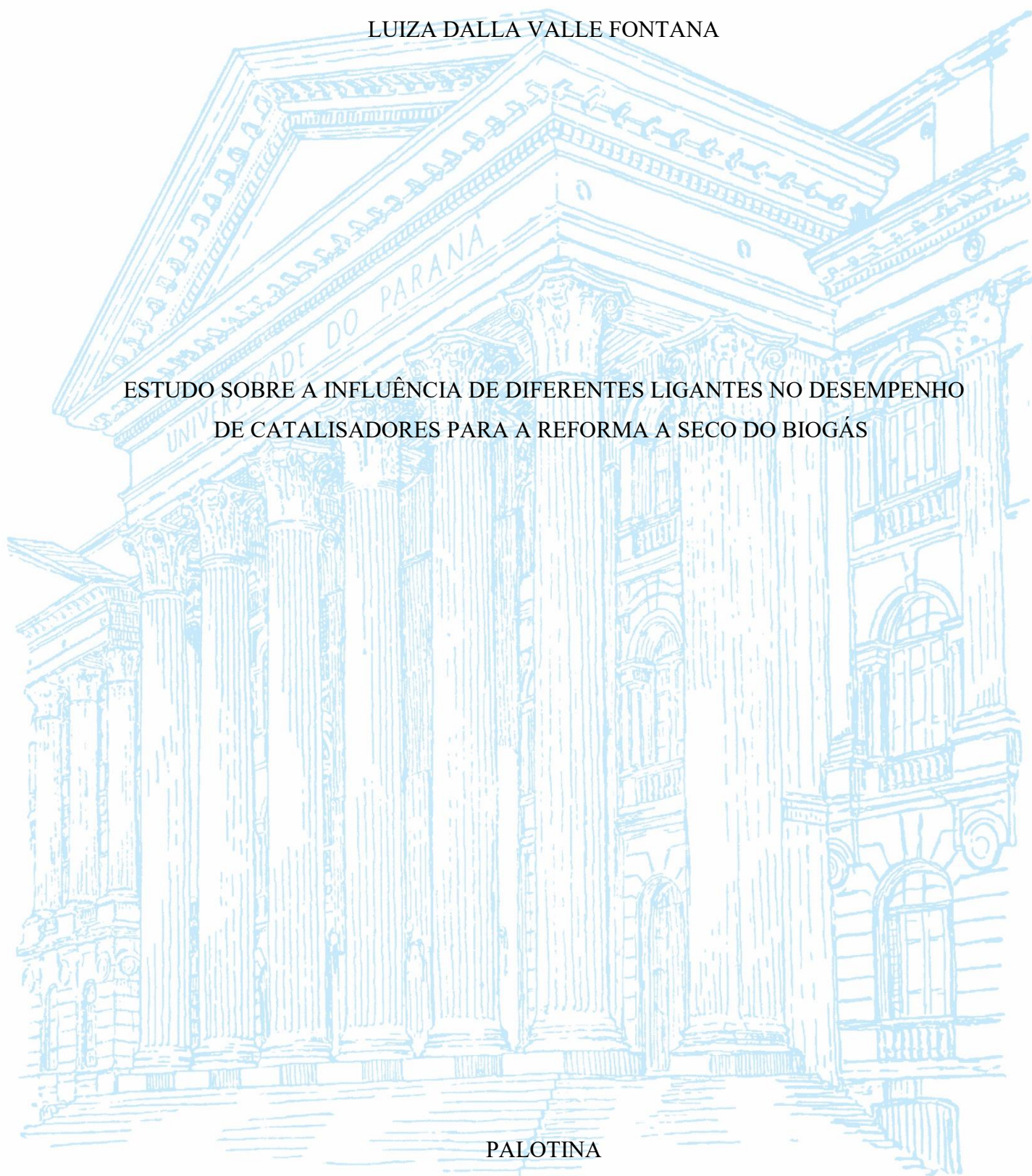
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIZA DALLA VALLE FONTANA

ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES LIGANTES NO DESEMPENHO  
DE CATALISADORES PARA A REFORMA A SECO DO BIOGÁS

PALOTINA

2025



LUIZA DALLA VALLE FONTANA

ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES LIGANTES NO DESEMPENHO  
DE CATALISADORES PARA A REFORMA A SECO DO BIOGÁS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Energia, Setor de Palotina, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Coorientador: Dr. Guilherme Emanuel de Queiros Souza

PALOTINA

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

## ATA DE REUNIÃO

Aos dois dias do mês de Dezembro do ano de 2025, das 16h00min às 17h40min, de maneira remota, pela plataforma Microsoft Teams; compareceram para defesa pública do Trabalho de Conclusão de Curso, requisito obrigatório para a obtenção do título de Engenheiro(a) de Energia o(a) aluno(a) Luiza Dalla Valle Fontana, tendo como Título do Trabalho de Conclusão de Curso "Estudo sobre a influência de diferentes ligantes no desempenho de catalisadores para a reforma a seco do biogás". Constituíram a Banca Examinadora: **Prof. Dr. Helton José Alves (Orientador e Presidente da Banca)**, **Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken** e o **Me. Carlos de Jesus de Oliveira**. O(a) orientador(a) e Presidente da Banca concedeu a palavra ao(a) aluno(a), para exposição do seu trabalho. A seguir, foi concedida a palavra em ordem sucessiva aos membros da Banca de Exame, os quais passaram a arguir o(a) discente. Ultimada a defesa, que se desenvolveu nos termos normativos, a Banca de Exame, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo atribuído ao(a) discente as seguintes notas: **Prof. Dr. Helton José Alves, nota: 98 (noventa e oito)**, **Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken, nota: 98 (noventa e oito)**, e o **Me. Carlos de Jesus de Oliveira, nota: 98 (noventa e oito)**. A nota final do(a) discente, após a média aritmética dos três membros da banca de exame, foi **98 (noventa e oito)** considerando o(a) discente **APROVADO(A)**. As considerações e sugestões feitas pela Banca de Exame deverão ser atendidas pelo(a) discente sob acompanhamento de seu orientador. Nada mais havendo a tratar foi lavrada a presente ata, que, lida e aprovada, vai por todos assinada eletronicamente.



Documento assinado eletronicamente por **JOEL GUSTAVO TELEKEN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 02/12/2025, às 17:47, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **CARLOS DE JESUS DE OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 02/12/2025, às 17:52, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **HELTON JOSE ALVES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 02/12/2025, às 17:56, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **8056152** e o código CRC **AC345753**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me dar todas as ferramentas necessárias para chegar até aqui.

À minha família, pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha vida, em especial à minha mãe, Luciana, aos meus pais, Alécio e Sérgio, e aos meus irmãos, Vitor, Larissa, Lucas e Alexia.

Ao meu orientador, professor Dr. Helton José Alves, pela orientação e pelas oportunidades desde a iniciação científica até o estágio.

Ao meu coorientador, Dr. Guilherme Emanuel, por me auxiliar em inúmeros momentos, nas reações, na escrita e nas conversas fora do âmbito acadêmico.

Ao técnico de laboratório Lázaro, por todos os ensinamentos e suporte ao longo do período em que estive no LABMATER.

Ao Pedro, por estar comigo em inúmeros momentos, pelo companheirismo e pela compreensão.

À Letícia, por todas as aventuras que vivemos dentro e fora do laboratório, desde Palotina até Curitiba.

À Anna, minha psicóloga, que esteve comigo em todo o processo.

Ao João e Carlos pela ajuda com caracterizações e parceria.

Ao Marcos, que me socorreu várias vezes, com escrita, análises e tantas outras coisas.

Ao Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), da Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina, que disponibilizou toda a infraestrutura e os materiais necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CRC - Centro de revestimentos cerâmicos e à NEXT Química, pelo fornecimento dos materiais utilizados na pesquisa

A todos os professores do curso de Engenharia de Energia da UFPR, por todo o conhecimento repassado ao longo dos anos da graduação.

Aos meus amigos dos grupos Terça Noite das Meninas e Família Barbie. É impossível citar os nomes de todos, mas foram fundamentais do início ao fim da graduação.

A todos os colegas do LABMATER, que acompanharam todo o meu crescimento na pesquisa e me auxiliaram em tudo o que precisei.

E a todos os que participaram, direta ou indiretamente, da minha vida e da minha graduação.

Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar  
(Chico Science, 2009)

## RESUMO

A reforma a seco (RS) do biogás (constituído majoritariamente de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) é uma rota promissora para a produção de gás de síntese (mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ), contribuindo para a redução de gases de efeito estufa e para a produção de um combustível de alto valor agregado. Para aplicação industrial, os catalisadores utilizados na RS devem apresentar elevada atividade, estabilidade térmica e resistência mecânica, a fim de suportar condições operacionais severas sem sofrer fragmentação ou perda de desempenho. Nesse contexto, estudou-se o desempenho do catalisador Ni/MCM-41, variando-se a adição e a concentração de diferentes ligantes (bentonita, caulim e nanosílica 100%) em teores de 10%, 12,5% e 15% (m/m), visando aumentar a resistência mecânica sem comprometer as propriedades catalíticas, realizando testes de compressão dos materiais e análises de Fisissorção de  $\text{N}_2$ , oxidação a temperatura programada (TPO), difratometria de raio-x (DRX). Com isso, os testes de compressão confirmaram a importância e a eficácia da adição de ligantes, elevando significativamente a resistência mecânica do material, de 104,9 N no catalisador sem ligante para até 17.080 N no CatB15% (bentonita). As análises de fisissorção de  $\text{N}_2$  classificaram todos os materiais como mesoporosos, com isotermas Tipo IV e histereses do tipo H2, mas indicaram que a adição dos ligantes causou uma redução da área superficial e do volume de poros, sendo essa redução mais acentuada nas amostras com nanosílica. Apesar dessa redução na área superficial dos materiais, todos os catalisadores se mostraram altamente ativos e estáveis durante as 8 horas de reação de RS, apresentando conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  acima de 90% e uma razão molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  próxima de 1,0. Dentre os materiais testados, o catalisador CatC10% apresentou o melhor desempenho reacional, com as maiores conversões de  $\text{CH}_4$  (95,76%) e de  $\text{CO}_2$  (97,93%). Após os testes reacionais, as análises de TPO apontaram depósitos de carbono sólido nos catalisadores, sendo o CatC15% o que apresentou a maior quantidade. Assim, o estudo demonstrou a viabilidade do uso do caulim, um material de baixo custo, para o desenvolvimento de catalisadores com alta estabilidade e desempenho na reforma a seco do biogás.

Palavras-chave: catalisador; caulim; bentonita; nanosílica; gás de síntese.

## ABSTRACT

Dry reforming (DR) of biogas (composed mainly of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) is a promising route to produce synthesis gas (a mixture of H<sub>2</sub> and CO), contributing to the reduction of greenhouse gases and the production of a high value-added fuel. For industrial applications, the catalysts used in DR must exhibit high activity, thermal stability, and mechanical strength to withstand severe operating conditions without fragmentation or loss of performance. In this context, the performance of the Ni/MCM-41 catalyst was studied by varying the addition and concentration of different binders (bentonite, kaolin, and 100% nanosilica) at levels of 10%, 12.5%, and 15% (w/w), aiming to increase mechanical strength without compromising catalytic properties. Compression tests of the materials and analyses of N<sub>2</sub> physisorption, temperature-programmed oxidation (TPO), and X-ray diffractometry (XRD) were performed. Thus, compression tests confirmed the importance and effectiveness of adding binders, significantly increasing the material's mechanical strength from 104.9 N in the unbound catalyst to up to 17,080 N in CatB15% (bentonite). Nitrogen physisorption analyses classified all materials as mesoporous, with Type IV isotherms and H<sub>2</sub>-type hysteresis, but indicated that the addition of binders reduced surface area and pore volume, with the reduction more pronounced in samples containing nanosilica. Despite this reduction in the surface area of the materials, all catalysts proved to be highly active and stable during the 8-hour RS reaction, exhibiting CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions above 90% and an H<sub>2</sub>/CO molar ratio close to 1.0. Among the materials tested, the CatC10% catalyst showed the best reaction performance, with the highest conversions of CH<sub>4</sub> (95.76%) and CO<sub>2</sub> (97.93%). After the reaction tests, TPO analyses indicated solid carbon deposits in the catalysts, with CatC15% showing the highest quantity. Thus, the study demonstrated the viability of using kaolin, a low-cost material, to develop catalysts with high stability and performance for the dry reforming of biogas.

Keywords: catalyst; kaolin; bentonite; nanosilica; syngas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz Energética Mundial 2022 .....	14
Figura 2 - Matriz Energética Brasil .....	15
Figura 3 - Aplicações do <i>Syngas</i> .....	17
Figura 4 - Tipos de sílica mesoporosa .....	21
Figura 5 - Figura esquemática da unidade experimental para reação de reforma a seco .....	29
Figura 6 - Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	32
Figura 7 - Distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores.....	34
Figura 8 - Catalisador CatB10%.....	35
Figura 9 - Catalisador CatB12,5%.....	36
Figura 10 - Catalisador CatB15%.....	36
Figura 11 - Catalisador CatC10%.....	37
Figura 12 - Catalisador CatC12,5%.....	37
Figura 13 - Catalisador CatC15%.....	38
Figura 14 - Catalisador CatS10% .....	39
Figura 15 - Catalisador CatS12,5% .....	39
Figura 16 - Catalisador CatS15% .....	39
Figura 17 - Resultados de TPO.....	42
Figura 18 - Difractogramas dos catalisadores antes e após a reação de reforma a seco .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações envolvidas na reforma a seco do biogás .....	18
Tabela 2 - Codificação dos catalisadores .....	27
Tabela 3 - Teste de compressão dos catalisadores .....	31
Tabela 4- Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	34
Tabela 5 - Resultado das reações de RS dos catalisadores sintetizados com bentonita .....	36
Tabela 6 - Resultado das reações de RS dos catalisadores sintetizados com caulim .....	38
Tabela 7 - Resultado das reações de RS dos catalisadores sintetizados com sílica.....	40

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1 OBJETIVOS .....	13
1.1.1 Objetivo geral .....	13
1.1.2 Objetivos específicos .....	13
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS .....	14
2.2 BIOGÁS .....	16
2.2.1 <i>Syngas</i> e Hidrogênio .....	16
2.3 REFORMA A SECO DO BIOGÁS .....	17
2.3.1 Catalisadores heterogêneos .....	19
2.4 SUPORTES MESOPOROSOS .....	20
2.4.1 Sílica mesoporosa .....	20
2.4.1.1 MCM-41 .....	21
2.5 CATALISADORES NI/MCM-41 .....	21
2.6 TIPOS DE LIGANTES .....	22
2.6.1 Bentonita.....	22
2.6.2 Caulim .....	23
2.6.3 Nanosílica .....	24
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
3.1 SÍNTESE DO SUPORTE SI-MCM-41 .....	25
3.2 IMPREGNAÇÃO DO METAL AO SUPORTE.....	26
3.3 PELETIZAÇÃO E GRANULAÇÃO DOS CATALISADORES.....	26
3.4 TESTES REACIONAIS DE REFORMA A SECO .....	28
3.4.1 Ativação do catalisador .....	28
3.4.2 Reação de reforma a seco .....	28
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	29
3.5.1 Ensaio de resistência à compressão .....	29
3.5.2 Fisissorção de Nitrogênio .....	29
3.5.3 Difratomia de raios-x (DRX) .....	30
3.5.4 Oxidação a temperatura programada (TPO).....	30
<b>4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>31</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ANTES DA REFORMA A SECO.....	31

4.1.1 Testes de compressão dos catalisadores .....	31
4.1.2 Fisissorção de Nitrogênio dos catalisadores .....	32
4.2 REAÇÕES DE REFORMA A SECO .....	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS A RS.....	42
4.3.1 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) após os ensaios reacionais .....	42
4.3.2 Difractometria de Raio-X.....	43
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>45</b>
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	45
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis ainda representam a principal fonte de energia no mundo. No entanto, as altas emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e os impactos ambientais associados, como aquecimento global, reforçam a necessidade de ampliar o uso de fontes renováveis de energia (Jung *et al.*, 2021). Nesse cenário, destaca-se o biogás, composto majoritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e  $\text{CO}_2$ , produzido por meio da fermentação anaeróbica de resíduos orgânicos (Hu *et al.*, 2024). Além de ser utilizado para a geração de energia térmica e elétrica, o biogás pode ser utilizado como matéria-prima em rotas de conversão de maior valor agregado, entre elas, a reforma a seco do biogás (Jung *et al.*, 2021).

A reforma a seco (RS) é um processo catalítico endotérmico, que utiliza  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  para a obtenção de gás de síntese, uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , utilizado na síntese de combustíveis e reações químicas a base de carbono, como álcoois, plásticos e hidrocarbonetos de cadeia longa (El-Temtamy *et al.*, 2025; Jung *et al.*, 2021). Nesse sentido, catalisadores heterogêneos à base de metal, principalmente níquel, têm sido amplamente estudados para aplicação na RS, uma vez que contribuem para a redução da energia de ativação e favorecem maiores conversões dos reagentes (Abdullah; Ghani; Vo, 2017; Li, Yuan; Wang, 2025).

Dessa forma, os catalisadores precisam atender a critérios rigorosos, como elevada estabilidade química e mecânica, para serem aplicados no processo de RS em escala industrial e comercial, garantindo desempenho contínuo e confiável (Alkadhem *et al.*, 2025). Esse desempenho depende diretamente das características estruturais e físico-químicas do material, incluindo o tamanho do grão, a porosidade, a área específica, a dispersão da fase ativa, a interação da fase ativa com o suporte, a estabilidade térmica, a resistência mecânica, a seletividade e a eficiência (Cazula, 2019).

Durante a RS, os grânulos dos catalisadores podem ser submetidos a diferentes tipos de estresse, como térmico, químico e mecânico, o que pode levar à falha mecânica do material, formando fragmentos e partículas finas capazes de causar danos ao sistema (Alkadhem *et al.* 2025). Entre os principais problemas associados, está o entupimento do leito do reator devido ao empacotamento das partículas, o que compromete o desempenho da reação de reforma a seco do biogás. Para mitigar esses efeitos, a adição de ligantes e a etapa de granulação são fundamentais, pois aumentam a resistência mecânica do material, reduzem a fragmentação e prolongam a vida útil do catalisador (Oliveira, 2021).

Diante disso, estudos voltados ao desenvolvimento de catalisadores com grânulos resistentes, a partir de diferentes ligantes capazes de suportar as condições do processo de

reforma e que apresentem propriedades catalíticas favoráveis à reação são de grande relevância. Tais avanços contribuem para maior estabilidade operacional e melhor desempenho do reator, favorecendo a produção de gás de síntese em maior escala e por períodos de operação mais longos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do catalisador Ni/MCM-41 na reforma a seco do biogás, considerando a adição de diferentes ligantes e concentrações, visando o aumento da resistência mecânica dos materiais sem comprometer as propriedades catalíticas necessárias para o processo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

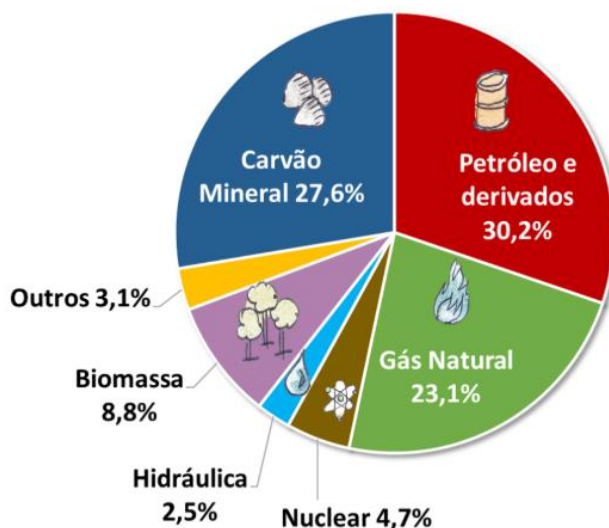
- Desenvolver catalisadores Ni/MCM-41 modificados com diferentes ligantes (bentonita, caulim e nanosílica) em distintos teores, visando avaliar a influência desses aditivos na formação e resistência mecânica dos materiais;
- Investigar o desempenho catalítico dos materiais nas reações de reforma a seco do biogás;
- Avaliar os efeitos dos diferentes ligantes nas propriedades físico-químicas e estruturais dos catalisadores (área superficial, diâmetro de poros, distribuição de fases cristalinas), antes e após a reação;
- Comparar os resultados experimentais de desempenho e estabilidade com dados reportados na literatura, identificando qual combinação de ligante e teor apresenta o melhor comportamento para aplicação na reforma a seco.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

Ao longo do tempo, o sistema energético mundial baseou-se na utilização de fontes fósseis para a obtenção de energia, acarretando elevadas emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e gases de efeito estufa (GEEs) (Losekann; Tavares, 2021). Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) (2024), mais de 80% da matriz energética mundial é proveniente de fontes não renováveis, com destaque para o petróleo e derivados, com 30,2%, carvão mineral e gás natural, com 27,6% e 23,1%, respectivamente. Na Figura 1, é apresentado graficamente o perfil da matriz energética mundial em 2022.

Figura 1 - Matriz Energética Mundial 2022



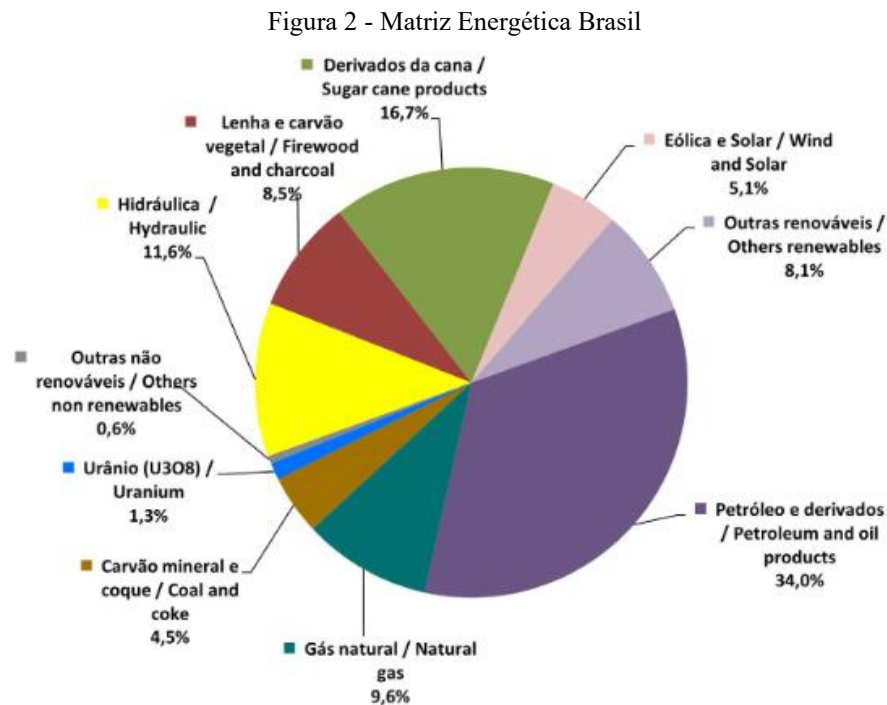
Fonte: EPE (2024)

Atualmente, devido ao aumento dos impactos ambientais decorrentes das emissões de CO<sub>2</sub> e GEEs, surge a necessidade mundial de reduzi-las. Nesse contexto, considerando as alternativas atuais disponíveis, a transição energética, que consiste na substituição das fontes fósseis e não renováveis por fontes renováveis e de baixa emissão de carbono, vem se destacando (Frigo; Caneppele; Godinho, 2023).

Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) estabeleceu os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que consistem em metas globais voltadas à erradicação da pobreza, à proteção do meio ambiente e à mitigação das mudanças climáticas (ONU, 2025a).

O ODS 7 está relacionado à Energia Limpa e Acessível e tem como objetivo garantir acesso confiável, sustentável e moderno, a um preço acessível. Essa ODS procura garantir acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todas e todos até 2030, aumentando a participação de energias renováveis na matriz energética global, melhorando a eficiência energética e incentivando o acesso e a pesquisa de tecnologias de energia limpa. (ONU, 2025b).

O Brasil, por sua vez, possui uma matriz energética diversificada, como se pode observar na Figura 2, com 50% da energia oriunda de fontes renováveis, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2025), realizado pela Empresa de Pesquisa Energética.



Fonte: BEN (2025)

Em 2017, o Brasil promulgou a Lei nº 13.576, que instituiu a Política Brasileira de Biocombustíveis (RenovaBio) (Brasil, 2017). O RenovaBio configura-se como uma política pública voltada à redução das emissões de GEEs, incentivando a produção de biocombustíveis e, conseqüentemente, ampliando sua participação na matriz energética nacional (Tibúrcio; Macêdo; Pereira Neto, 2023). Conforme pode ser observado na Figura 2, o aumento do uso de biocombustíveis tem contribuído para a diversificação das fontes renováveis na matriz energética brasileira, com destaque para o biogás, cuja capacidade instalada cresceu, em média, 19% ao ano desde 2020 (CIBiogás, 2024).

## 2.2 BIOGÁS

O biogás é um biocombustível considerado neutro em emissões de carbono, produzido em diferentes ambientes, como aterros sanitários e biodigestores, a partir da digestão anaeróbica de matéria orgânica (Rasi; Veijanen; Rintala, 2007). A digestão anaeróbica é uma forma de valorizar resíduos, capaz de converter resíduos orgânicos em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , e ocorre na ausência de oxigênio (Gueri; Souza; Kuczman, 2018; Li et al., 2023). Esse processo ocorre em etapas que podem ser divididas em hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Abbas *et al.*, 2026). Na hidrólise, os biopolímeros são quebrados em monômeros simples, que, depois, na etapa de acidogênese, são fermentados, originando ácidos graxos voláteis. Em seguida, esses ácidos são convertidos em ácido acético,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (acetogênese), os quais servem de substrato para os arqueas metanogênicos produzirem  $\text{CH}_4$  na etapa final de metanogênese (Lam, 2023).

A composição do biogás varia conforme o tipo de matéria orgânica utilizada (Tanios *et al.*, 2025). De modo geral, esse biocombustível é composto majoritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ), em concentrações entre 50 e 70%, e por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), entre 25 e 55%, além de outros gases, como nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e traços de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), e poluentes menores, como amônia, compostos de enxofre e siloxanos (Štimac *et al.*, 2025; Adnane *et al.*, 2025).

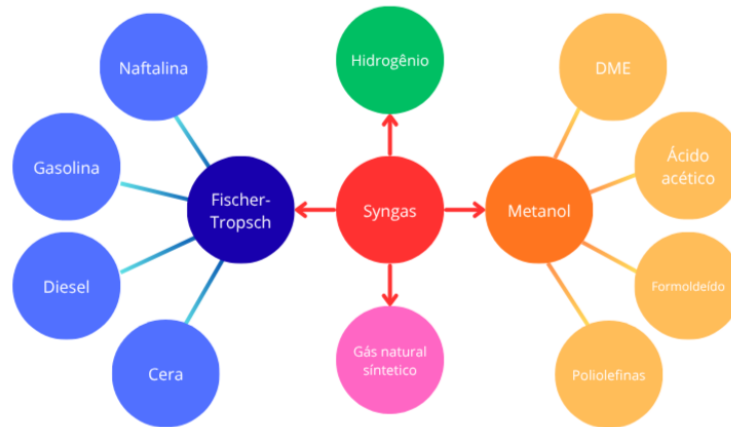
O biogás pode atuar como um substituto do petróleo, do carvão e do gás natural, sendo utilizado na geração de calor, de eletricidade e, quando purificado, como combustível veicular (Kehinde; Von Blottnitz, 2025). De acordo com o CIBiogás (2024), em 2024, 59% do biogás gerado no Brasil foi utilizado para geração elétrica, totalizando uma capacidade instalada de 233 MW (BEN, 2025). Além dessas formas de aproveitamento, destaca-se também a aplicação do biogás em processos de reforma catalítica, para a obtenção de gás de síntese (*syngas*), um produto de maior valor agregado e matéria-prima essencial para diversos processos industriais.

### 2.2.1 *Syngas* e Hidrogênio

O *syngas*, ou gás de síntese, é uma mistura de gases composta majoritariamente por monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) (Capodaglio; Bolognesi, 2019). Existem várias rotas para utilização desse gás, podendo ser empregado como matéria-prima na reação de *Fisher-Tropsch* para obtenção de combustíveis sintéticos, na síntese de metanol e etanol, na produção de hidrogênio e entre outras aplicações (Oliveira, 2021). O hidrogênio é importante

para a redução das emissões de carbono, por ser um combustível limpo e potencialmente renovável, podendo ser um forte candidato à substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis (Choi; Bhakta, 2025; Nakajima *et al.*, 2023). A Figura 3 apresenta algumas aplicações do gás de síntese.

Figura 3 - Aplicações do Syngas



Fonte: Adaptado de Alipur *et al.* (2023)

Dentre as principais rotas de obtenção do gás de síntese, destacam-se a reforma a vapor, a reforma autotérmica, a oxidação parcial de hidrocarbonetos e a reforma a seco (García-Casado; Muñoz; Lebrero, 2025). As três primeiras rotas utilizam predominantemente o gás natural como fonte principal de hidrocarbonetos (Alves *et al.* 2013), enquanto a reforma a seco se torna mais atraente no âmbito ambiental, pois utiliza o biogás, composto por CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, dois dos principais gases de efeito estufa, como matéria-prima além de não utilizar água durante o processo, como é o caso da reforma a vapor (Meloni *et al.*, 2023).

### 2.3 REFORMA A SECO DO BIOGÁS

A reforma a seco (RS) é um processo catalítico capaz de converter CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, dois gases responsáveis pelo efeito estufa, em H<sub>2</sub> e CO (*syngas*), usados como alternativa de combustível sustentável e como matéria-prima para a síntese de outros produtos químicos, como metanol (Abdulrasheed *et al.*, 2019). É uma reação endotérmica ( $\Delta H^\circ_{298K} = + 247 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), que ocorre com temperaturas entre 800 e 1000 °C (Yao *et al.*, 2026; Kumar; Kumar; Pal, 2022).

Devido às altas temperaturas, durante a RS ocorrem reações paralelas que reduzem a conversão do biogás em gás de síntese (Córdoba *et al.*, 2025). As reações paralelas mais comuns são o deslocamento gás-água inversa e também a reação de Boudouard, que contribui para a

formação de coque durante a RS (Alhassan *et al.*, 2023; Kumar; Kumar; Pal, 2022). A reforma a seco gera gás de síntese com proporção H<sub>2</sub>/CO próxima de 1, conforme a estequiometria da reação, o que favorece seu uso na síntese de *Fischer-Tropsch* (Aziz *et al.*, 2019). A Tabela 1 apresenta as equações das principais reações envolvidas na RS.

Tabela 1 - Principais reações envolvidas na reforma a seco do biogás

Reação	$\Delta H_{298}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Nome da reação
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247	Reforma a seco do metano
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41	Deslocamento gás-água inversa
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	+75	Decomposição do metano
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172	Boudouard
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131	Redução do CO
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802	Combustão
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+165	Metanação

Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, (2022)

Atualmente, inúmeras pesquisas visando à síntese de materiais com potencial catalítico na reforma a seco do biogás vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. No Brasil, o Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) é uma das referências no cenário brasileiro, destacando-se os trabalhos de Souza *et al.* (2024) e Oliveira *et al.* (2021).

Em seu trabalho, Oliveira *et al.* (2022) realizaram uma reação de RS em uma unidade piloto experimental, utilizando 3 g de catalisador com 5, 10 e 20% de níquel, suportado em MCM-41, o que representa 10 vezes mais catalisador do que o utilizado por Aguiar *et al.* (2019). Como resultado, obteve conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> acima de 97%, com frações molares de H<sub>2</sub> entre 42 e 50% e CO entre 49 e 58%, mostrando uma seletividade maior para CO.

Por outro lado, Souza *et al.* (2024), avaliaram os efeitos da massa e do tamanho das partículas do catalisador Ni/MCM-41, a pressão e a velocidade espacial no desempenho do catalisador na RS. De acordo com o último autor citado, o catalisador com melhor resultado foi obtido com o tamanho de partícula de 500–710 μm, pressão atmosférica e velocidade espacial de 7,20 L h<sup>-1</sup> gcat<sup>-1</sup>, devido às conversões de 99,14% de CH<sub>4</sub> e 97,48% de CO<sub>2</sub>, e razão molar H<sub>2</sub>/CO de 0,99.

Segundo Alipour *et al.* (2023), um dos principais desafios durante o uso da RS é a deposição de coque na superfície do catalisador, que ocorre de forma acelerada devido à decomposição do carbono e às reações de Boudouard, comprometendo a atividade catalítica e a conversão do biogás em gás de síntese. Essa formação de carbono está associada principalmente às altas temperaturas do processo e, portanto, não pode ser evitada termodinamicamente (Aziz *et al.*, 2019).

Dessa forma, estudos voltados para o desenvolvimento de catalisadores resistentes à formação de coque e que mantenham as propriedades catalíticas necessárias para a RS se mostram importantes para que o processo possa ser aplicado em escala industrial (Yang *et al.*, 2024; Hossain; Ayodele, 2026).

### 2.3.1 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores desempenham um papel importante em diversas reações químicas, pois aumentam a eficiência e a seletividade dos processos e reduzem o consumo energético ao reduzir a energia de ativação necessária para que a reação ocorra. Por não serem consumidos ao longo do processo, tornam-se especialmente relevantes em aplicações industriais, possibilitando que as reações ocorram com maior viabilidade econômica e ambiental (Alkadhem *et al.* 2025).

Os catalisadores heterogêneos à base de metal são amplamente estudados para aplicação na reação de RS, pois atuam reduzindo a energia de ativação e melhorando a conversão dos reagentes (Abdullah; Ghani; Vo, 2017). A maioria dos catalisadores utilizados na RS são suportados com a fase ativa correspondendo ao metal, responsável por promover a reação, e o suporte, que constitui a estrutura na qual as partículas metálicas estão dispersas (Wang *et al.*, 2025). Catalisadores contendo metais nobres, como rutênio (Ru) e ródio (Rh), demonstraram excelente resistência à formação de carbono, mas tornam-se inviáveis para processos em escala industrial devido ao elevado custo (Khani; Shariatinia; Bahadoran, 2016).

Nesse sentido, catalisadores utilizando níquel têm ganhado relevância devido ao baixo custo e alta atividade catalítica (Nakajima *et al.*, 2023). Além disso, o uso de suportes apropriados pode aumentar a atividade catalítica, favorecer a seletividade e aumentar a resistência à deposição de coque, além de melhorar a dispersão do metal, diminuindo a sinterização metálica e formação de coque (Khani *et al.*, 2024).

## 2.4 SUPORTES MESOPOROSOS

Materiais porosos apresentam pequenas aberturas conectadas ao exterior, sendo classificados de acordo com a dimensão dos poros (Silva *et al.*, 2013). Segundo a IUPAC (Thommes *et al.*, 2015), um material mesoporoso terá poros com diâmetro entre 2 nm e 50 nm e a área superficial é influenciada pela porosidade do material (Acevedo; Rocha; Bertolino, 2021).

A atividade do catalisador está relacionada à estrutura do suporte, pois a escolha adequada pode prevenir a aglomeração e a deposição de carbono na superfície do catalisador (Zhang *et al.*, 2023). Assim, uma elevada área superficial, característica de materiais mesoporosos, facilita a dispersão do metal sobre o suporte, aumentando os sítios ativos (Abdullah; Ghani; Vo, 2017; Zhang *et al.*, 2023).

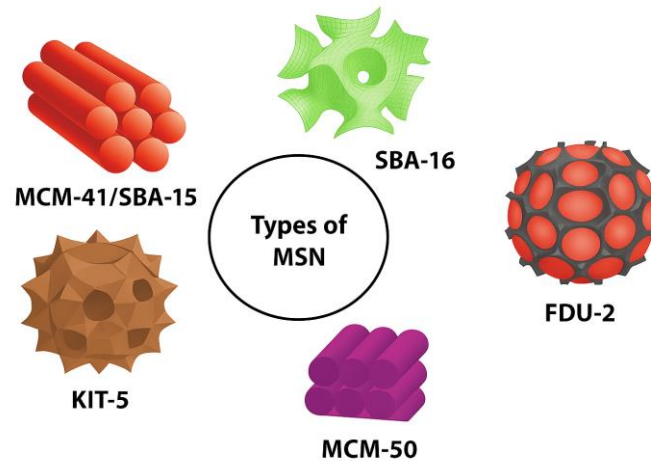
Dessa forma, a escolha de um suporte com maior área superficial e de uma estrutura mesoporosa mais uniforme mostra-se importante para aumentar a resistência à sinterização e à deposição de carbono nos catalisadores para RS (Li *et al.*, 2024). Na RS, alguns dos sistemas de suporte utilizados são óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dióxido de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e dióxido de silício ( $\text{Si}_2\text{O}_3$ ) (Al-Fatesh *et al.*, 2023).

### 2.4.1 Sílica mesoporosa

A sílica mesoporosa possui como característica a alta área superficial (até  $2370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), volume de poros de até  $1,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , com poros uniformes e uma distribuição de tamanho de poros estreita, permitindo com que sejam ótimas opções para utilização como suporte catalítico (Yu; Williams, 2022).

A sílica mesoporosa apresenta estrutura estável, com capacidade de suportar condições de reação severas, o que propicia seu uso na RS (Zhong *et al.*, 2025). Além disso, podem ser reestruturadas, com geometrias de poros e formatos de partículas variados, conforme a necessidade de aplicação (Ekeoma *et al.*, 2022). A Figura 4 apresenta alguns tipos de sílica mesoporosa, sendo eles a Santa Bárbara tipo 15 e 16 (SBA-15 e SBA-16, respectivamente), e a Mobil Composition of Matter nº 41 e 48 (MCM-41 e MCM-48, respectivamente) comumente utilizadas na catálise (Wei; Yang; Yang, 2022).

Figura 4 - Tipos de sílica mesoporosa



Fonte: Ekeoma *et al.* (2022)

#### 2.4.1.1 MCM-41

A MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa com uma alta área de superfície, cerca de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , uma parede de sílica amorfa com estrutura flexível e diâmetros de poros na faixa de 2 nm a 10 nm, podendo ser aplicada em reações como oxidação, polimerização e reforma (Taherian *et al.*, 2022).

A MCM-41 surgiu em 1970, quando a Mobil Research and Development Corporation sintetizou sólidos mesoporosos a partir de géis de aluminossilicato e utilizando um molde de cristal líquido, obtendo um material com poros hexagonais (Narayan *et al.*, 2018). Já Grun *et al.* (1997) utilizaram um surfactante catiônico como molde para produzir uma estrutura de MCM-41 esférica em vez de hexagonal, com propriedades semelhantes às sintetizadas originalmente (Narayan *et al.*, 2018).

Em relação a RS, a MCM-41 é um material interessante para utilização, devido à sua elevada área superficial e poros moldáveis, que propiciam a dispersão uniforme do metal na superfície, estabilidade em altas temperaturas e sítios ativos mais básicos, o que ajuda na redução da deposição do carbono (Yousefi *et al.*, 2025). Nesse sentido, a estrutura porosa do MCM-41 favorece a interação entre as partículas de níquel e o suporte, que desempenha papel fundamental no desempenho catalítico (Taherian *et al.*, 2022).

## 2.5 CATALISADORES Ni/MCM-41

Como já mencionado anteriormente, a escolha de um suporte apropriado, bem como o metal utilizado, pode favorecer o desempenho de um catalisador, aumentando as conversões dos gases em gás de síntese, diminuindo a sinterização do metal e, conseqüentemente, reduzindo a formação do coque e a desativação do catalisador. Nesse sentido, estudos sobre a utilização de catalisadores de níquel, suportados em MCM-41, vêm aumentando, devido ao menor custo do níquel, quando comparado com outros metais, e à boa interação entre o metal e o suporte (Nakajima *et al.*, 2023).

É possível preparar esse catalisador com diversas rotas de impregnação, entretanto, a mais comum é a impregnação úmida, utilizando, principalmente nitrato de níquel e cloreto de níquel (Lensveld, 2001). Nesse sentido, diferentes teores de níquel já foram avaliados. Cazula *et al.* (2024) preparou catalisadores com 5, 10 e 20% (m/m) de Ni pelo método de impregnação úmida, utilizando um suporte MCM-41 sintetizados com diferentes precursores de sílica, sendo eles ortossilicato de tetraetila (TEOS) e cinza de casca de arroz. Como resultado, percebeu que os catalisadores com 20% se mostraram mais seletivos e estáveis ao longo das 24 horas de RS.

Já Zhang *et al.* (2023), ao comparar diferentes suportes de sílica mesoporosa, entre eles a MCM-41, impregnaram 20% de níquel no suporte, o que resultou em conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> de aproximadamente 70% e 75%, respectivamente.

Como já foi mencionado anteriormente, o LABMATER possui trabalhos relacionados à aplicação de catalisadores Ni/MCM-41 na RS. Além dos trabalhos de Oliveira *et al.* e Souza *et al.*, já expostos, cabe destaque ao trabalho de Aguiar *et al.* (2019).

Aguiar *et al.* (2019) sintetizaram MCM-41 utilizando cinza de casca de arroz e TEOS como fonte de sílica e impregnaram 10, 20 e 50% de níquel. O melhor resultado foi obtido pelo catalisador sintetizado com TEOS e impregnado com 20% de níquel, com conversões próximas de 80% em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, além de rendimentos de H<sub>2</sub> e CO próximos de 50%.

De acordo com Oliveira (2021), o desempenho de um catalisador está relacionado, entre outros fatores, à resistência mecânica dos grânulos, que, devido às altas temperaturas e ao fluxo de gases, podem se fragmentar, causando o entupimento do leito reacional e, conseqüentemente, diminuindo as conversões. Nesse sentido, a adição de ligantes aos catalisadores se mostra como uma alternativa interessante para aumentar a resistência mecânica e durabilidade dos materiais.

## 2.6 TIPOS DE LIGANTES

### 2.6.1 Bentonita

A bentonita é uma argila constituída majoritariamente de argilomineral montmorillonita, pertencente ao grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes (Luz; Oliveira, 2008). O material possui em sua composição química  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  entre outros e pode ser classificada como bentonita cálcica e bentonita sódica, a depender da taxa de expansão de volume (Fernandes *et al.*, 2023).

As aplicações da bentonita são diversas. Pode ser aplicada para tratamento de águas, devido à sua capacidade de adsorção; possui aplicações biomédicas, cosméticas e farmacêuticas e aplicações na indústria cerâmica e construção civil (Fernandes *et al.*, 2023). Além disso, Mofrad, Rezaei e Hayati-Ashtiani (2019) estudaram a utilização da bentonita como suporte catalítico e níquel como metal para a reforma a seco do metano. A bentonita fornece sítios ativos que favorecem a taxa de decomposição química, promovendo a quebra de compostos orgânicos em frações leves de hidrocarbonetos (Irawan *et al.*, 2025).

A bentonita vem sendo estudada e aplicada devido às suas propriedades de impermeabilidade, resistência à compressão, plasticidade e baixa compressibilidade (Yang *et al.*, 2019). Liu *et al.* (2020) avaliaram três tipos diferentes de bentonitas adicionadas à argamassa para investigar seus efeitos na resistência mecânica e impermeabilidade. Eles obtiveram como resultado que os três tipos de bentonitas melhoraram significativamente a resistência da argamassa cimentícia na medida em que ocorreu o aumento do teor da bentonita.

Devido a essa tendência a aumento da resistência, o material se mostra interessante para ser utilizado como ligante em catalisador, tema principal desse trabalho.

## 2.6.2 Caulim

O caulim é um material argiloso, constituído majoritariamente de caulinita, um silicato de alumínio e possui em sua composição  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , com proporções de 39,5% e 45,54%, respectivamente. (Silva, 2001; Luz *et al.*, 2008) e é utilizado principalmente em indústrias de papel e de revestimento e na produção de materiais refratários, porém, pode ser aplicado na produção de cerâmicas, fibra de vidro, medicamentos, cosméticos, como catalisador para refino do petróleo e suporte de catalisador utilizado na reforma a vapor do etanol (Silva, 2020; Wang *et al.*, 2025).

O caulim pode ser considerado um elemento endurecedor, pois possui um ponto de fusão alto e durante a queima a temperaturas superiores a 1000 °C, se transforma em mulita, formando uma fase vítrea que contribui para o aumento da resistência mecânica (Luz *et al.*, 2008). Além disso, o material apresenta ótima estabilidade mecânica e resistência química e

térmica, mostrando-se promissor nas áreas de tratamento de água residual e de catálise (Ayodele *et al.*, 2020), o que, assim como a bentonita, atrai interesse para utilização como ligante.

### 2.6.3 Nanosílica

A sílica, ou dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), é um material abundante na superfície terrestre e pode ser encontrado em duas formas estruturais: amorfa e cristalina. Na forma cristalina, ocorre principalmente como quartzo, cristobalita e tridimita. Já na forma amorfa, pode ser encontrado como coesita e stishovita (Gomes; Furtado; Souza, 2018).

A nanosílica é um material composto por partículas nanométricas, que por definição, possuem diâmetro entre 1 e 1000 nm, possuindo aplicações em diversas áreas, como na indústria, para produção de ligas metálicas de alta dureza e resistência à tensão, na fabricação de polímeros plásticos, na indústria eletrônica, sendo utilizado em componentes dos circuitos integrados, e na catálise (Florence; Silva, 2024).

Além disso, Souza (2021) afirma que a nanosílica é comumente utilizada em materiais cimentícios, a fim de promover melhorias mecânicas, visando à obtenção de materiais mais resistentes e duráveis. Nesse sentido, Orellana *et al.* (2019) avaliaram, em seu estudo, o desempenho mecânico de concretos com a adição de nanosílica. Como resultado, constatou que a adição do nanomaterial ao concreto melhorou suas propriedades mecânicas, além de um possível aumento na durabilidade.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DO SUPORTE SI-MCM-41

O suporte utilizado foi a peneira molecular do tipo Si-MCM-41, e a metodologia foi a descrita por Grün et al. (1999) e adaptada por Cazula (2019). Tal método apresenta a vantagem de rapidez e simplicidade e pode ser utilizado em diferentes escalas.

Esse método utiliza brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador, hidróxido de amônio como agente mineralizador, e uma mistura de etanol-água como solvente. Originalmente, esse método utiliza ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica; porém, após estudos anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), o processo foi adaptado e passou a utilizar sílica comercial em gel.

Inicialmente, em um béquer de 5000 mL, aqueceu-se 1282,5 mL de água ultrapura Milli-Q®, à temperatura de 30 °C, sob agitação mecânica constante. Em seguida, 85,5 g de CTMABr (Reatec, 99%) foram solubilizados. Após a completa dissolução do agente direcionador, adicionou-se 1156,5 mL de hidróxido de amônio (Dinâmica, 24-26%) e 1204 mL de álcool etílico absoluto (Reatec, 99,5%). Após 15 minutos em agitação à 30 °C, adicionou-se 115 g de sílica comercial, permanecendo em agitação por 2 horas à 30 °C (Cazula, 2019).

Decorrido esse tempo, o gel obtido foi filtrado com o auxílio de uma bomba-vácuo e lavado com 1000 mL de água destilada. O material resultante foi seco em estufa por 48 horas a 60 °C e, em seguida, foi macerado e armazenado (Cazula, 2019).

O suporte obtido foi calcinado em forno tipo mufla, para remoção do agente direcionador e de outros possíveis compostos indesejáveis, de acordo com a rampa de aquecimento (Aguilar, 2017):

- 3 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, 240 minutos em 200 °C;
- 3 °C min<sup>-1</sup> até 280 °C, 240 minutos em 280 °C;
- 3 °C min<sup>-1</sup> até 400 °C, 240 minutos em 400 °C;
- 3 °C min<sup>-1</sup> até 520 °C, 240 minutos em 520 °C;
- 3 °C min<sup>-1</sup> até 570 °C, 360 minutos em 570 °C.

### 3.2 IMPREGNAÇÃO DO METAL AO SUPORTE

Para impregnar o níquel ao suporte, utilizou-se o método de impregnação úmida, utilizando o nitrato de níquel hexahidratado  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  como sal precursor do metal. A quantidade de metal necessária para que a concentração de níquel fosse de 10% (m/m) foi determinada pela Equação 1 (Mezalira, 2011).

$$m_{\text{sal}} = \frac{\%_{\text{met}} * m_{\text{sup}} * MM_{\text{sal}}}{MM_{\text{met}} * (100 - \%_{\text{met}})} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$\%_{\text{met}}$  = porcentagem do metal em massa;

$m_{\text{sal}}$  = massa do sal metálico (g);

$m_{\text{sup}}$  = massa do suporte (g);

$MM_{\text{sal}}$  = massa molecular do sal metálico ( $\text{g mol}^{-1}$ );

$MM_{\text{met}}$  = massa molecular do metal ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Para cada 0,14 g de nitrato de níquel, utilizou-se 1 mL de água destilada para preparar a solução. A solução e o suporte foram adicionados a um balão de fundo redondo, que foi levado ao rotaevaporador. A mistura foi mantida sob agitação de 80 rpm e a uma temperatura de 60 °C por 30 minutos. Após esse tempo, a temperatura foi elevada para 90 °C e o sistema de vácuo foi acionado até a completa evaporação da água.

O catalisador foi seco em estufa a 110 °C por 24 h e, após esse período, peneirado em peneira com abertura de 355  $\mu\text{m}$  e então calcinado seguindo a seguinte rampa de calcinação (Aguiar, 2017):

- 3,0 °C  $\text{min}^{-1}$  até 200 °C, 60 minutos em 200°C;
- 3,0 °C  $\text{min}^{-1}$  até 500 °C, 60 minutos em 500 °C;
- 5,0 °C  $\text{min}^{-1}$  até 800 °C, 240 minutos em 800°C.

### 3.3 PELETIZAÇÃO E GRANULAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesse processo, utilizaram-se 3 materiais como ligantes: bentonita, caulim e nanosílica 100%. Os dois primeiros foram enviados pela empresa CRC (Centro de Revestimentos

Cerâmicos), com sede em São Carlos (SP). Já a nanosílica foi fornecida pela empresa NEXT Química - Soluções em Nanotecnologias, localizada em Curitiba (PR).

A concentração dos ligantes foi variada em 10%, 12,5% e 15% (m/m). Para cada ligante, utilizaram-se 30 g de catalisador, totalizando 9 materiais. Após a mistura do ligante com o catalisador, adicionou-se água destilada até atingir umidade entre 25 e 30%. Em seguida, a amostra foi mantida em repouso por 24 h.

Para a peletização, 2 g de material foram adicionados ao molde e prensados com 4 toneladas, utilizando uma prensa hidráulica. Após a peletização, os corpos de prova foram calcinados conforme a seguinte rampa de calcinação.

- 2,0 °C min<sup>-1</sup> até 800 °C, 120 minutos em 800°C.

A Tabela 2 apresenta os ligantes utilizados, suas respectivas concentrações e os códigos de identificação de cada material.

Tabela 2 - Codificação dos catalisadores

Material	Concentração Ligante (m/m)	Código Catalisador
Bentonita	10%	CatB10%
	12,5%	CatB12,5%
	15%	CatB15%
Caulim	10%	CatC10%
	12,5%	CatC12,5%
	15%	CatC15%
Nanosílica 100% NEXT	10%	CatS10%
	12,5%	CatS12,5%
	15%	CatS15%

Fonte: A autora (2025)

Após a calcinação, os catalisadores foram peneirados na faixa de 500 a 710 µm para seleção dos grânulos.

### 3.4 TESTES REACIONAIS DE REFORMA A SECO

As reações de reforma a seco foram realizadas na unidade experimental do LABMATER da UFPR setor Palotina, em um reator tubular de aço inoxidável 316 com diâmetro externo de 1/2 polegada e diâmetro interno de 5/16 polegadas e utilizando 3 g de catalisador.

#### 3.4.1 Ativação do catalisador

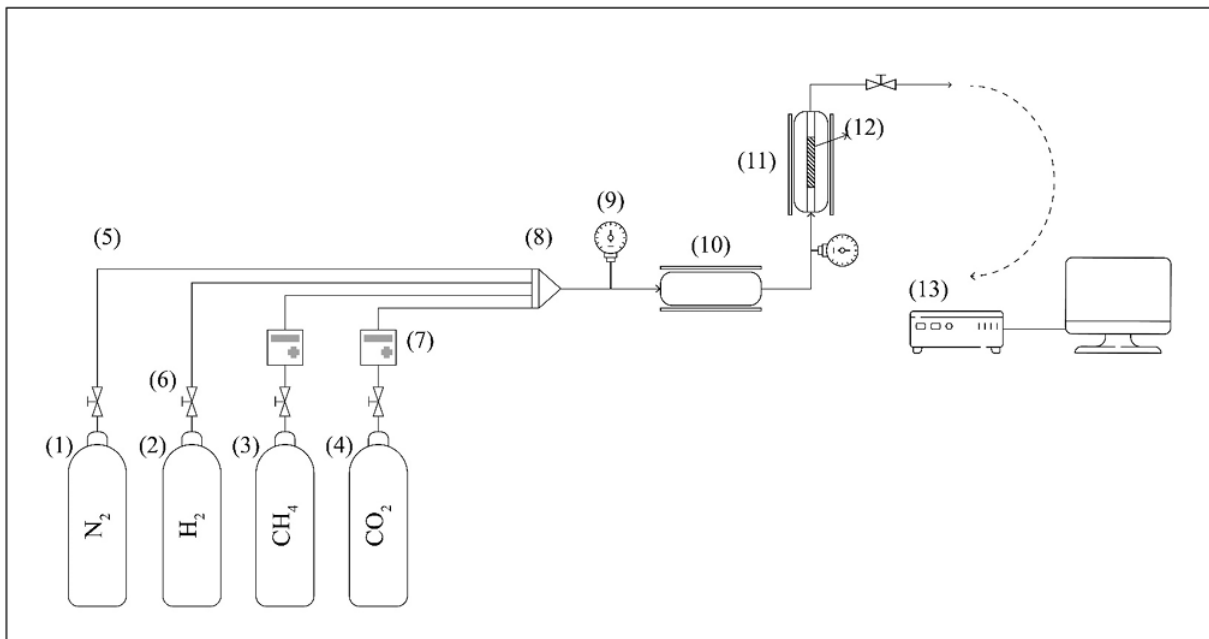
Para realizar a ativação do catalisador, primeiramente, passa-se um fluxo de N<sub>2</sub> (pureza > 99,999 da Air Liquide) por 30 minutos, para verificação de vazamentos e purga das tubulações. A ativação ocorre *in situ* utilizando gás H<sub>2</sub> com uma vazão de 40 mL min<sup>-1</sup> por 4 horas. Além disso, o sistema de pré-forno e forno foi mantido a 650 °C e 800 °C, respectivamente (Souza, 2024).

#### 3.4.2 Reação de reforma a seco

Após as 4 horas de ativação, realizou-se uma purga de N<sub>2</sub>, para remoção do H<sub>2</sub> que possa ter permanecido no sistema, e então iniciou-se a reação de reforma a seco, utilizando um cilindro de gás contendo CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (50,0 - 50,0% - White Martins), com um fluxo de gás de 6 mL s<sup>-1</sup> (Souza, 2024). Cada reação teve duração de 8 horas.

A unidade é composta por: (1) cilindro de nitrogênio; (2) cilindro de hidrogênio; (3) cilindro de metano; (4) cilindro de CO<sub>2</sub>; (5) linhas de gás; (6) reguladores de fluxo; (7) controladores de vazão (modelo Aalborg TIO); e (8) misturador de gases. A unidade possui também (9) manômetro para medição da pressão do reator. Após o manômetro, os gases são aquecidos a 650 °C em um pré-forno (10) e, em seguida, direcionados ao forno principal (11), que contém o reator tubular (12) e o catalisador em seu interior. Na saída do reator, os gases foram coletados com ampolas gasométricas e o conteúdo foi analisado em um cromatógrafo gasoso (13). A Figura 5 apresenta a ilustração esquemática da unidade experimental utilizada.

Figura 5 - Figura esquemática da unidade experimental para reação de reforma a seco



Fonte: Souza (2024)

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 3.5.1 Ensaio de resistência à compressão

A resistência mecânica dos catalisadores foi avaliada por meio de ensaios de compressão uniaxial realizados no equipamento iM-200, com capacidade máxima de 200 kN, utilizando o programa Tesc, versão 7.00. Durante o ensaio, registrou-se a força máxima suportada (N) até o ponto de ruptura. O ensaio foi conduzido pelo Laboratório de Ensaio do LACAMI, vinculado à Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

#### 3.5.2 Fisissorção de Nitrogênio

A caracterização da área superficial, volume e diâmetro de poros dos catalisadores sintetizados foi realizada por meio da técnica de fisissorção de  $N_2$ . As análises foram realizadas com o equipamento Altamira Instruments Micro200C.

As amostras foram secas em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e submetidas a um pré-tratamento térmico a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 4 h sob vácuo, para remover a umidade residual do material. A área específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), e as isotermas

foram obtidas a partir dos dados de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. Já o diâmetro e o volume de poros foram obtidos a partir do método Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Souza, 2024).

### 3.5.3 Difratoimetria de raios-x (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando o instrumento Anton Paar XRDynamic 500.

Os padrões de DRX foram obtidos utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV, corrente de 49 mA, no intervalo de 10 a 80°, com taxa de escaneamento de 1,5 min<sup>-1</sup> (Schaffner, 2018).

### 3.5.4 Oxidação a temperatura programada (TPO)

As análises de TPO foram realizadas no equipamento de quimissorção Altamira AMI-300EZ, no LABMATER da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina – PR.

Em um porta amostras de quartzo, os materiais passaram por um pré-tratamento a 130 °C, com fluxo de gás hélio de 25 mL min<sup>-1</sup>, por 45 minutos. Após esse processo, iniciou-se a análise utilizando um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de mistura gasosa de 10% O<sub>2</sub> em hélio e uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 900 °C e permaneceu aquecida por 45 minutos.

## 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ANTES DA REFORMA A SECO

#### 4.1.1 Testes de compressão dos catalisadores

Na Tabela 3 estão apresentados os testes de compressão dos catalisadores sem a adição de ligantes e com a adição de 10% e 15% de caulim, bentonita e nanosilica. Devido ao elevado número de amostras, optou-se por caracterizar os catalisadores com 10% e 15% de ligantes. É possível observar um aumento da resistência dos catalisadores após a adição de ligantes.

Tabela 3 - Teste de compressão dos catalisadores

Catalisador	Força (N)
CatB10%	6.254
CatB15%	17.080
CatC10%	1.566
CatC15%	3.087
CatS10%	3.429
CatS15%	3.729
Cat sem lig	104,9

Fonte: A autora (2025)

De acordo com a Tabela 3, o catalisador sem ligante apresentou resistência à compressão de 104,9 N, evidenciando a fragilidade do material e a importância do uso de agentes ligantes na síntese de catalisadores.

Os catalisadores sintetizados com bentonita formam materiais com maior resistência à compressão, sendo CatB15% o que apresentou a maior resistência à compressão, de 17.080 N, e o CatB10% apresentou uma resistência de 6.254 N. Nesse sentido, Bertolini, Fungaro e Mahmoud (2022) ao avaliarem a bentonita como ligante em zeólitas NaA, obtiveram uma força de ruptura de 32,7 N, utilizando um teor de 10% (m/m). Essa comparação indica que os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam resistência significativamente superior,

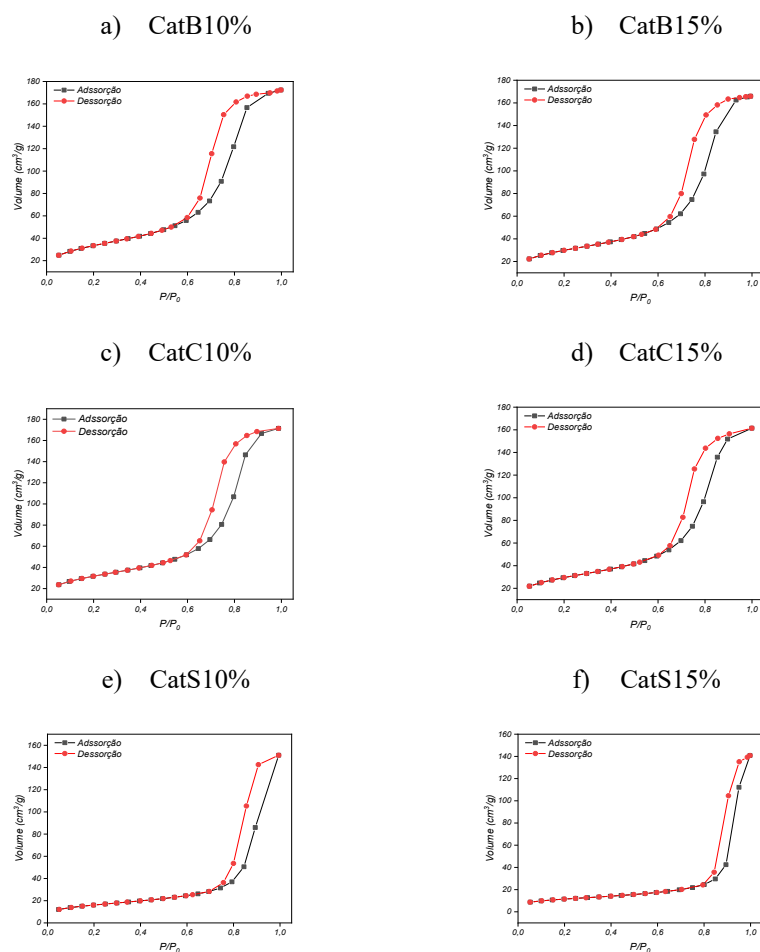
sugerindo que a bentonita foi altamente eficaz na coesão estrutural e no fortalecimento mecânico do catalisador.

Além disso, é perceptível que a resistência à compressão aumenta com o aumento do teor de ligante (de 10% para 15%) em todos os materiais, o que demonstra que esse acréscimo resulta em uma estrutura mais resistente. No entanto, teores excessivos podem afetar negativamente outras propriedades, como a área superficial e a atividade catalítica, sendo necessário buscar um equilíbrio entre a resistência mecânica e o desempenho catalítico (Wu; Zhou; Li, 2007).

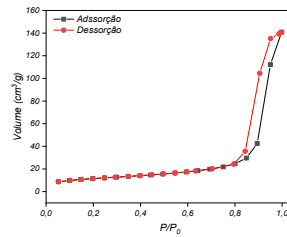
#### 4.1.2 Fisissorção de Nitrogênio dos catalisadores

A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores sem a adição de ligantes e com a adição de 10% e 15% de caulim, bentonita e nanosilica antes da aplicação na reação de reforma a seco do biogás.

Figura 6 - Fisissorção de  $N_2$



## g) Catalisador sem ligante



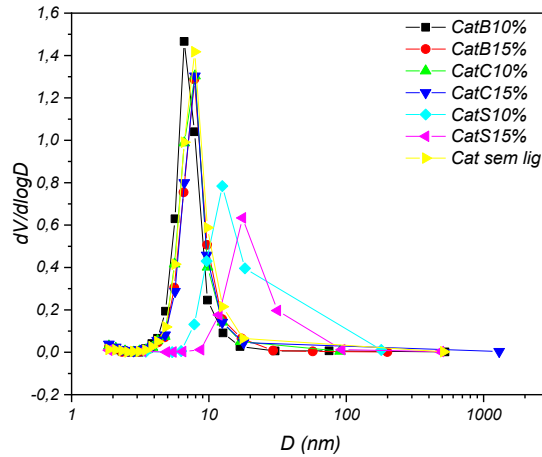
Fonte: A autora (2025)

Os gráficos apresentam histereses do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), típicas de materiais mesoporosos. Nesse tipo de material, a região onde ocorre a condensação capilar apresenta histerese, fenômeno oriundo da distinção entre os mecanismos de condensação e evaporação que acontecem dentro dos poros (Thommes, *et al*, 2015).

Nesse sentido, ao avaliarmos as histereses dos materiais, é possível perceber que os catalisadores apresentaram histereses do tipo H2. Esse tipo de histerese sugere a presença de estruturas de poros mais complexas, que podem ser associadas a materiais mesoporosos ordenados.

A Figura 7 apresenta a distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores. As amostras CatB10%, CatB15%, CatC10%, CatC15% e o catalisador sem ligante apresentaram um pico intenso na faixa de 5 a 10 nm, indicando uma distribuição de poros bem definida. Por outro lado, os catalisadores preparados com nanosílica como ligante (CatS10% e CatS15%) apresentaram um pico mais alargado, com uma faixa de 10 a 30 nm, o que sugere maior heterogeneidade no tamanho dos poros. Assim, todos os materiais podem ser classificados como mesoporosos, uma vez que, segundo a classificação da IUPAC (Thommes *et al.*, 2015), materiais com diâmetro de poros entre 2 e 50 nm são considerados pertencentes a essa categoria.

Figura 7 - Distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores



Fonte: A autora (2025)

A Tabela 4 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$ . Observa-se que as amostras CatB10%, CatB15%, CatC10% e CatC15% apresentaram áreas superficiais específicas próximas às relatadas por Souza (2024) e Cazula (2019), variando entre 104 e 111  $m^2/g$ , além de diâmetros de poros na faixa de 7 nm, o que está coerente com a classificação mesoporosa discutida anteriormente. O catalisador sem ligante apresentou a maior área superficial (119,8  $m^2/g$ ) e o maior volume de poros (0,323  $cm^3/g$ ). Esses resultados sugerem que a adição de ligantes provavelmente obstruiu parte dos poros dos catalisadores, especialmente os catalisadores em que se utilizou nanosílica como ligante, que apresentaram maior redução da área superficial.

Tabela 4- Fisissorção de  $N_2$ 

Catalisador	Área Superficial ( $m^2/g$ )	Volume de Poros ( $cm^3/g$ )	Diâmetro de Poros (nm)
CatB10%	117,7369	0,29319	6,43684
CatB15%	104,8525	0,25652	7,17320
CatC10%	111,4609	0,26518	6,98668
CatC15%	104,0739	0,24897	7,13636
CatS10%	55,2165	0,23300	11,53117
CatS15%	39,7395	0,21617	15,54657
Cat sem lig	119,7977	0,32323	7,17413

Fonte: A autora (2025)

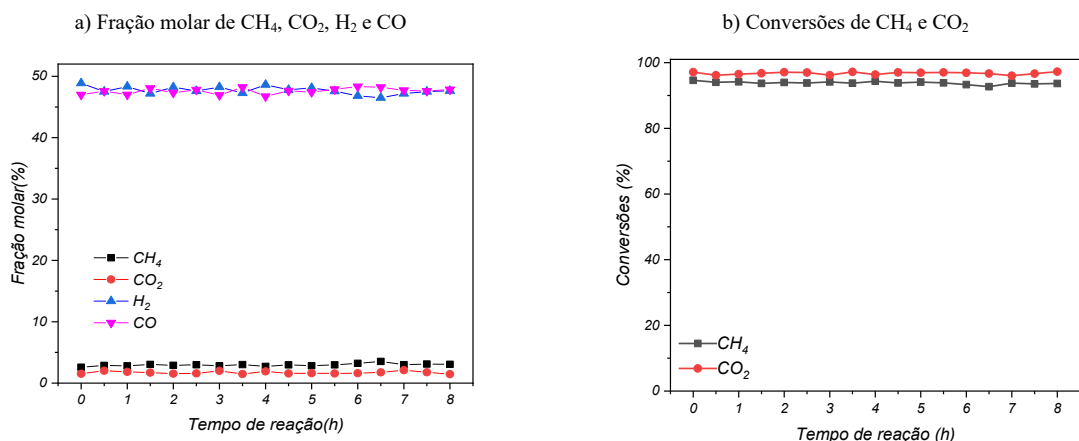
Os dados evidenciam que aumentos na resistência mecânica acompanham redução da área superficial. Isso reflete o preenchimento parcial ou compactação dos poros pelo ligante. Por exemplo, o CatB15% (17.080 N) tem área menor do que o CatB10% (6.254 N), ao passo que o catalisador sem ligante (104,9 N) tem área muito maior. De modo geral, quanto maior o teor de ligante, maior a dureza e menor a área e o volume de poros. Essa tendência sugere que os ligantes reforçam a estrutura (benefícios mecânicos e durabilidade), mas podem prejudicar a porosidade disponível para a reação. Por isso, um equilíbrio é necessário – muito ligante eleva a resistência, porém a densificação reduz a exposição dos sítios ativos.

As características mecânicas e texturais afetarão fortemente a eficiência catalítica em RS. Maiores resistências (como em CatB15%) indicam que o catalisador resistirá melhor ao manuseio e às tensões térmicas e químicas do reator, reduzindo a fragmentação e a obstrução do leito. Isso tende a prolongar a vida útil operacional. Entretanto, ligantes que reduzem muito a área específica (notadamente a nanosílica em CatS) podem limitar a quantidade de Ni exposto ao reagente.

#### 4.2 REAÇÕES DE REFORMA A SECO

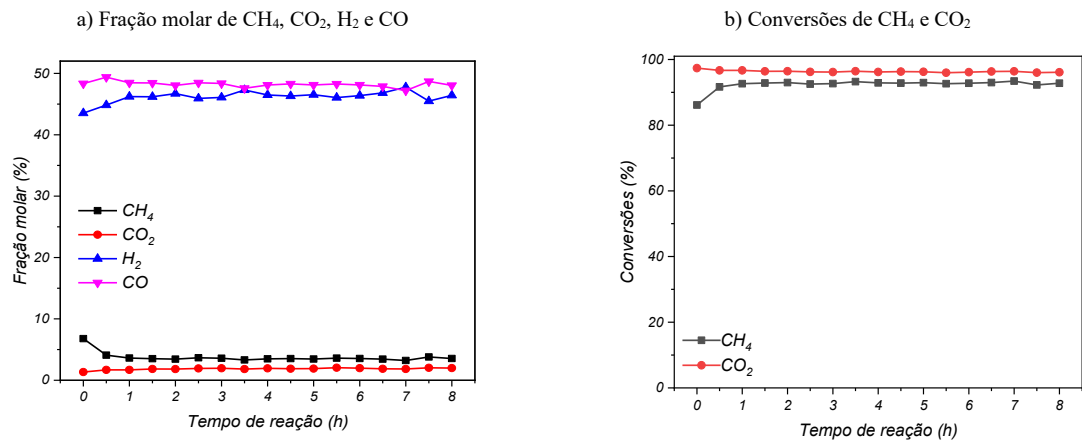
As figuras 8, 9 e 10 e a Tabela 5 apresentam os gráficos de fração molar de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , bem como os gráficos de conversão de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$  das reações de reforma a seco com os catalisadores sintetizados com bentonita.

Figura 8 - Catalisador CatB10%



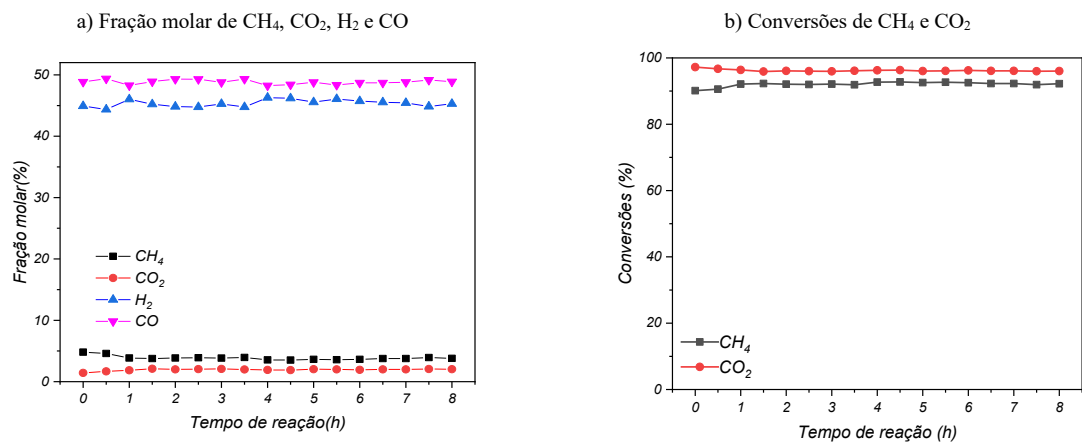
Fonte: A autora (2025)

Figura 9 - Catalisador CatB12,5%



Fonte: A autora (2025)

Figura 10 - Catalisador CatB15%



Fonte: A autora (2025)

Tabela 5 - Resultado das reações de RS dos catalisadores sintetizados com bentonita

	Fração Molar				Razão Molar H <sub>2</sub> /CO	Conversão	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
CatB10%	2,97	1,71	47,71	47,61	1,00	93,84	96,79
CatB12,5%	3,74	1,86	46,18	48,22	0,96	92,36	96,36
CatB15%	3,87	1,94	45,36	48,83	0,93	92,06	96,21

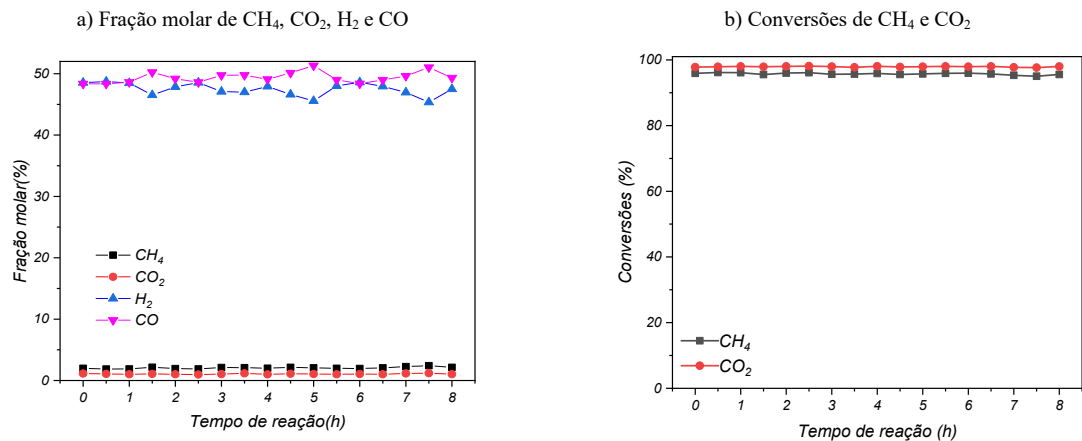
Fonte: A autora (2025)

Os catalisadores sintetizados com bentonita apresentaram conversões de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> entre 92 e 96%, com razões H<sub>2</sub>/CO entre 0,93 e 1,00. Apesar de bons resultados, nota-se uma

tendência à redução da razão  $H_2/CO$  e da conversão dos reagentes à medida que o teor de bentonita aumenta, o que está associado à diminuição da área superficial do material, conforme apontado por Alkadhem et al. (2025).

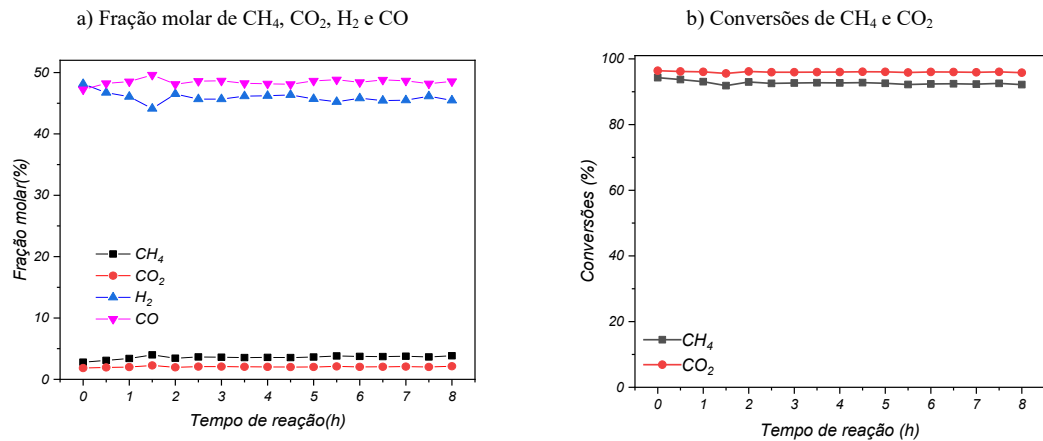
As figuras 11, 12 e 13 e a Tabela 6 apresentam os gráficos de fração molar de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$ , bem como os gráficos de conversão de  $CH_4$  e de  $CO_2$  das reações de reforma a seco utilizando os catalisadores sintetizados com caulim.

Figura 11 - Catalisador CatC10%



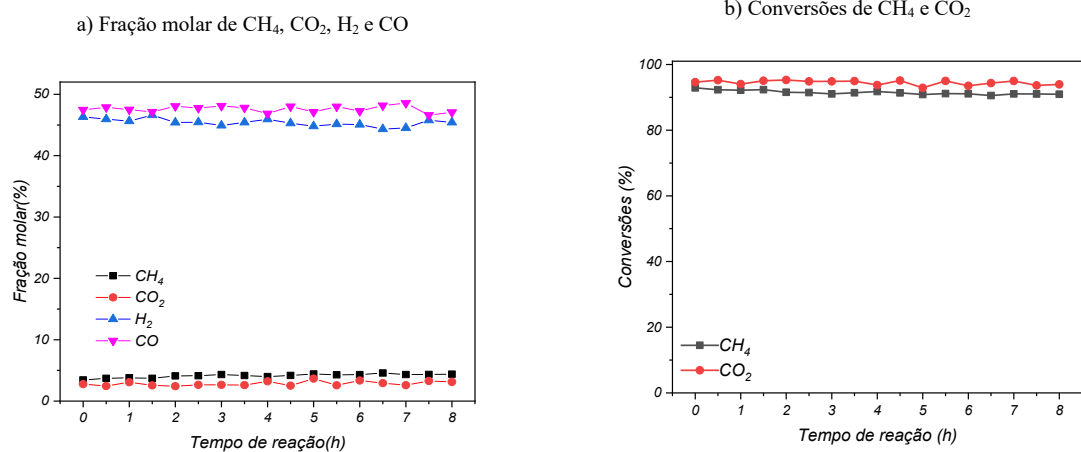
Fonte: A autora (2025)

Figura 12 - Catalisador CatC12,5%



Fonte: A autora (2025)

Figura 13 - Catalisador CatC15%



Fonte: A autora (2025)

Tabela 6 - Resultado das reações de RS dos catalisadores sintetizados com caulim

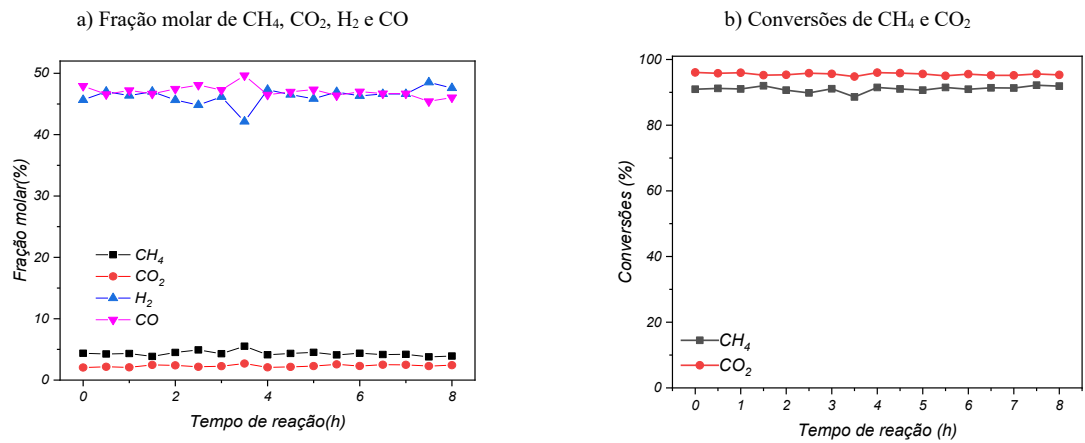
	Fração Molar				Razão Molar H <sub>2</sub> /CO	Conversão	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
CatC10%	2,06	1,07	47,48	49,39	0,96	95,76	97,93
CatC12,5%	3,58	2,04	45,94	48,44	0,95	92,70	96,00
CatC15%	4,13	2,85	45,41	47,61	0,95	91,47	94,47

Fonte: A autora (2025)

Os catalisadores sintetizados com caulim apresentaram os melhores desempenhos entre os materiais avaliados, com conversões de até 97,9% de CO<sub>2</sub> e 95,76% de CH<sub>4</sub>, e uma razão H<sub>2</sub>/CO em torno de 0,95. O desempenho máximo ocorreu em 10% de ligante (CatC10%). Os catalisadores com 12,5% e 15% ainda mantiveram conversões elevadas (CH<sub>4</sub> ≥91%), mas ligeiramente menores que o CatC10%. O CatC10% destacou-se como o melhor desempenho do estudo, sugerindo que esse teor de ligante proporcionou a melhor combinação estrutural e textural para a reação.

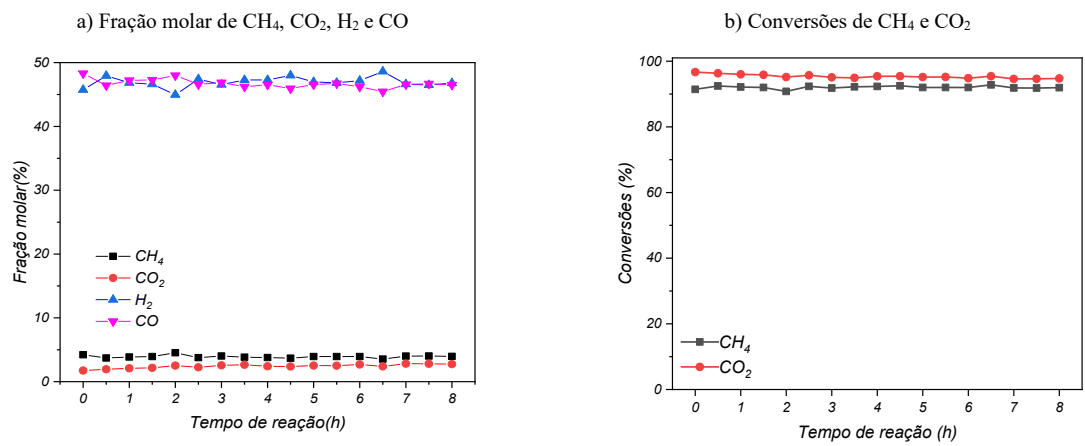
As figuras 14, 15 e 16 e a Tabela 7 apresentam os gráficos de fração molar de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO, bem como os gráficos de conversão de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> das reações de reforma a seco utilizando os catalisadores sintetizados com nanosílica.

Figura 14 - Catalisador CatS10%



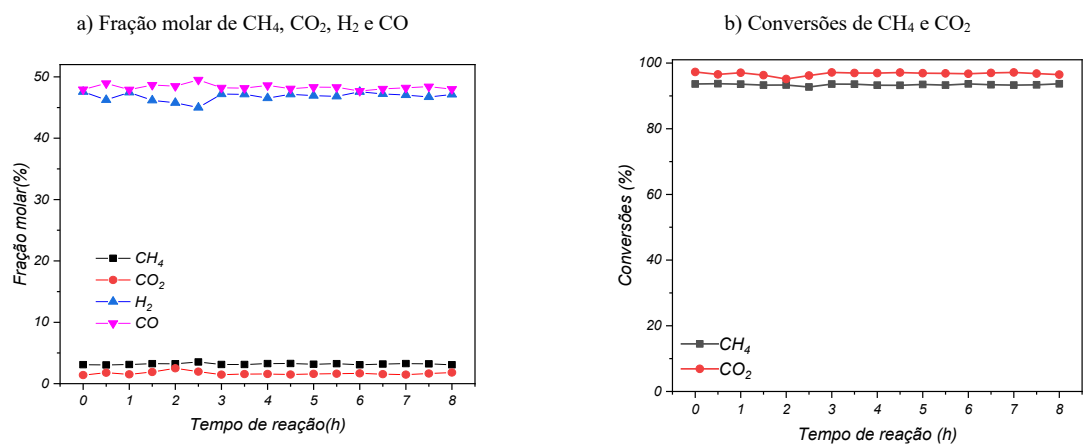
Fonte: A autora (2025)

Figura 15 - Catalisador CatS12,5%



Fonte: A autora (2025)

Figura 16 - Catalisador CatS15%



Fonte: A autora (2025)

Tabela 7 - Resultado das reações de RS dos catalisadores sintetizados com sílica

	Fração Molar				Razão Molar H <sub>2</sub> /CO	Conversão	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
CatS10%	4,33	2,32	46,30	47,05	0,98	91,04	95,52
CatS12,5%	3,92	2,42	46,95	46,71	1,01	92,02	95,36
CatS15%	3,20	1,68	46,80	48,32	0,97	93,41	96,74

Fonte: A autora (2025)

Os catalisadores com sílica também apresentaram resultados consistentes, com conversões elevadas e razões H<sub>2</sub>/CO próximas de 1, o que indica um bom equilíbrio entre conversão e seletividade. Em teores mais altos (12,5 e 15%), o desempenho manteve-se estável, embora uma leve queda na conversão de CH<sub>4</sub> possa indicar uma redução na acessibilidade dos poros. O CatS12,5% apresentou uma fração molar de H<sub>2</sub> superior a CO, e conseqüentemente uma razão molar maior que 1, o que pode indicar uma maior formação de coque na superfície do material

De modo geral, todos os catalisadores se apresentaram estáveis ao longo das 8 horas de reação, com conversões de CH<sub>4</sub> entre 91 e 95% e de CO<sub>2</sub> entre 94 e 97%, como mostrado nas tabelas 6, 7 e 8. Segundo Abdulrasheed *et al.* (2019), a reação paralela de Boudouard é observada quando as conversões de CH<sub>4</sub> forem superiores às de CO<sub>2</sub>. Em todos os testes reacionais as conversões de CO<sub>2</sub> foram superiores as conversões de CH<sub>4</sub>, o que indica que a reação de reforma a seco foi bem-sucedida. Além disso, com as frações molares obtidas, com CO<sub>2</sub> entre 1 e 2% e CH<sub>4</sub> entre 2 e 4%, é possível perceber que os catalisadores apresentam maior seletividade para CO<sub>2</sub>. Os valores de razão molar H<sub>2</sub>/CO ficaram próximos de 1, o que é esperado considerando a estequiometria da reação de RS (Aziz *et al.*, 2019).

Ao comparar os catalisadores, observa-se que os materiais sintetizados com caulim, principalmente o CatC10%, apresentaram os melhores resultados de conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, seguidos pelos catalisadores com nanosílica e, por último, pelos materiais com bentonita. A literatura reporta que catalisadores com maior área específica e estrutura mesoporosa bem definida favorecem a exposição de sítios ativos, o que contribui para maior atividade catalítica (Yousefi *et al.*, 2025; Estalkhi *et al.*, 2024). Nesse contexto, os resultados obtidos sugerem que o caulim proporcionou uma combinação mais eficiente dessas características. Assim, a comparação evidencia que a escolha do ligante influencia significativamente o desempenho

catalítico na RS, reforçando a importância de correlacionar a atividade com as propriedades estruturais do material.

Os resultados obtidos podem ser considerados ótimos quando comparados à literatura. Yousefi *et al.* (2025) obtiveram conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> de 59,20% e 66,4%, respectivamente, e uma razão molar H<sub>2</sub>/CO de 0,84, utilizando um catalisador com 20% de níquel suportado em MCM-41. Já Estalkhi *et al.* (2024), que também utilizaram um catalisador Ni/MCM-41, obtiveram conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> de 41,38% e 39,25%, respectivamente, e uma razão molar H<sub>2</sub>/CO de 0,72.

Em resumo, o tipo de ligante influenciou fortemente o desempenho, com o caulim proporcionando o melhor compromisso entre estrutura porosa e resistência, enquanto a bentonita (apesar de aumentar muito a resistência mecânica) reduziu mais a atividade catalítica. A concentração de ligante mais baixa (10%) apresentou-se ideal para caulim, ao passo que, nos demais grupos, o desempenho permaneceu consistente entre 10–15%, com ligeiras variações, conforme descritas.

Todos os catalisadores apresentaram alta estabilidade ao longo das 8 horas de reação. As conversões de CH<sub>4</sub> permaneceram entre ~91% e 95% e de CO<sub>2</sub> entre ~94% e 97% ao longo de todo o período. Não houve queda significativa de atividade ao longo do tempo, indicando boa resistência ao envenenamento e à sinterização. O fato de as conversões de CO<sub>2</sub> serem sempre maiores que as de CH<sub>4</sub> em todos os testes indica que a reação de reforma ocorreu com sucesso. Em síntese, acrescentar ligantes não comprometeu a durabilidade dos catalisadores: mesmo com redução de área superficial, mantiveram-se ativos e estáveis por 8 horas, alcançando conversões acima de 90% (citado na síntese dos resultados).

Dessa forma, os resultados indicam que o caulim foi o ligante que apresentou as melhores propriedades catalíticas entre os materiais avaliados, permitindo a obtenção de elevada conversão, seletividade e estabilidade, além de uma razão H<sub>2</sub>/CO compatível com a estequiometria da RS.

Em linhas gerais, catalisadores com maior área específica e mesoporosidade bem definidas favoreceram a atividade catalítica. O caulim atuou como um ligante que equilibra fortemente esses fatores (boa porosidade e integridade mecânica suficiente), resultando em melhores resultados catalíticos. Já a bentonita, apesar de conferir altíssima resistência, reduziu a área ativa, reduzindo levemente a conversão. A nanosílica apresentou grande perda de área (devido à própria natureza gel), mas, ainda assim, suportou conversões elevadas, graças à estabilidade do suporte Ni/MCM-41.

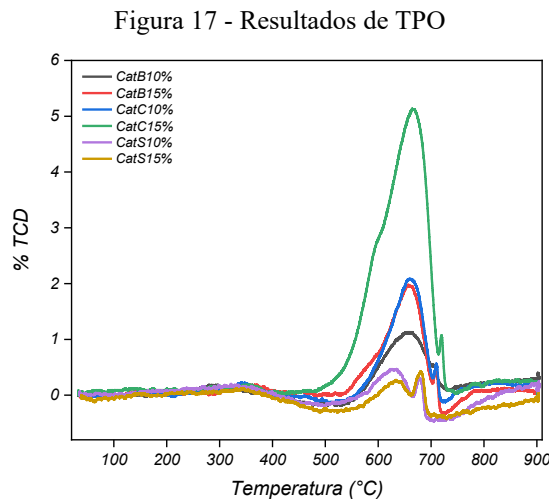
O CatC10% (10% caulim) foi o catalisador de melhor desempenho no estudo, atingindo as maiores conversões de  $\text{CH}_4$  (95,76%) e  $\text{CO}_2$  (97,93%). Esse resultado excepcional é atribuído à combinação ótima de estrutura porosa preservada e resistência mecânica adequada proporcionada pelo caulim a 10%. Em contrapartida, os catalisadores com bentonita tiveram o desempenho geral mais baixo entre os grupos, principalmente em altas concentrações de ligante (ex.: CatB15% apresentou  $\text{CH}_4 \approx 92,1\%$  e  $\text{H}_2/\text{CO} = 0,93$ ).

Em resumo, os melhores resultados foram obtidos pelo catalisador com caulim 10%, enquanto os piores resultados foram associados a teores excessivos de ligante (tanto bentonita quanto caulim a 15%), devido à menor área ativa e à deposição de coque.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS A RS

#### 4.3.1 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) após os ensaios reacionais

A Figura 17 apresenta as curvas de TPO dos catalisadores utilizados nas reações de RS.



Fonte: A autora (2025)

As curvas de oxidação programada (TPO) dos catalisadores após 8 h de reforma a seco mostraram um pico principal entre 500 °C e 700 °C, característico da oxidação de carbono sólido (coque) depositado na superfície dos grânulos. Observou-se também um pequeno pico secundário próximo a 700 °C, atribuído à oxidação de carbono mais grafitico (Calgaro; Perez-Lopez, 2017). Esse padrão sugere que o coque se formou preferencialmente na superfície externa do catalisador, sem penetrar profundamente nos poros. (Cazula, 2019).

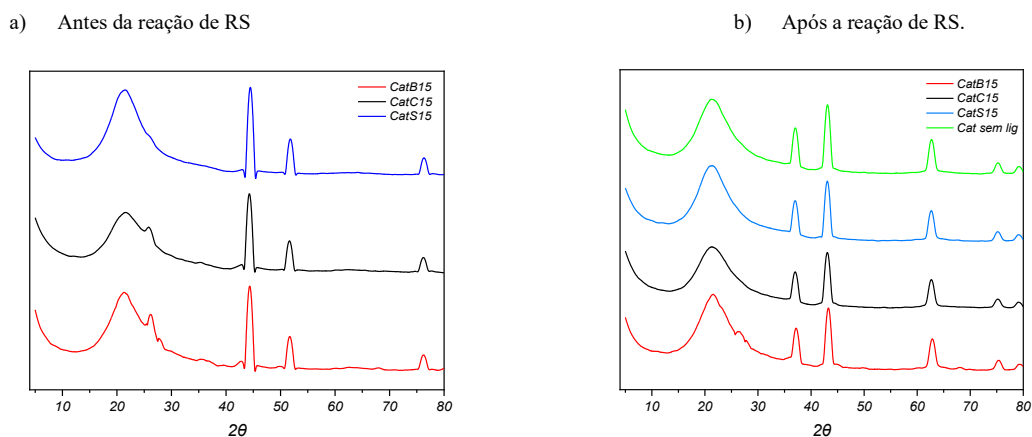
A intensidade relativa dos picos TPO variou entre as amostras, refletindo diferentes quantidades de depósito de carbono (Cazula, 2019). Em particular, o catalisador com 15 % de caulim (CatC15%) apresentou o pico de maior intensidade, indicando o maior depósito de coque entre os materiais testados. Esse resultado explica o desempenho levemente inferior (menores conversões) observado nas reações, pois o excesso de coque bloqueia sítios ativos.

A comparação entre ligantes revelou que o uso de caulim em altos teores favoreceu maior acúmulo de carbono. Os catalisadores com bentonita e nanosílica também formaram coque (todos tiveram pico entre 500 e 700 °C), mas com intensidade de pico menor que CatC15%. Por exemplo, nos catalisadores de sílica em forma nano (CatS) observou-se conversões elevadas e estabilidade, mas uma razão  $H_2/CO$  ligeiramente acima de 1 em CatS12,5% sugeriu maior formação de coque na superfície. Já os catalisadores com bentonita mantiveram conversões entre 92 e 96 % mesmo com aumento do ligante, apresentando apenas leve queda no desempenho em 15 % de bentonita. Em resumo, o CatC15% (15 % caulim) mostrou maior depósito de carbono (pico TPO mais alto), enquanto os demais materiais tiveram quantidades menores, compatíveis com suas conversões reacionais.

#### 4.3.2 Difratometria de Raio-X

A Figura 18 apresenta os difratogramas dos catalisadores antes e após as reações de reforma a seco, sendo a figura 18a referente aos catalisadores CatB15%, CatC15%, CatS15% e sem ligante antes da RS e a figura 18b referente aos catalisadores CatB15%, CatC15%, CatS15% após a reação de RS.

Figura 18 - Difratomogramas dos catalisadores antes e após a reação de reforma a seco



Fonte: A autora (2025)

Os difratogramas dos catalisadores, antes da reforma a seco, revelaram as fases esperadas do suporte Ni/MCM-41. Todos os materiais apresentaram picos bem definidos em  $2\theta \approx 37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $63^\circ$  e  $75^\circ$ , correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) do óxido cúbico de níquel (NiO) (Cazula *et al*, 2021). Entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$ , observou-se uma banda larga típica de dióxido de silício amorfo (SiO<sub>2</sub>), proveniente tanto do suporte MCM-41 quanto dos ligantes adicionados. (Al-Fatesh *et al*, 2019. Também foi detectado um leve pico próximo a  $5^\circ$ , associado à reflexão de baixa angulação do mesoporoso MCM-41. Destaca-se que o CatB15% (15 % bentonita) exibiu um pequeno pico em  $26^\circ$ , atribuído à fase  $\alpha$ -quartzo (polimorfo da sílica) (Gardelle *et al*, 2013). O  $\alpha$ -quartzo é um polimorfo da sílica, formado em condições ambientais até aproximadamente  $570^\circ\text{C}$ . Esse quartzo provavelmente se formou durante a calcinação final ( $800^\circ\text{C}$ ) dos grânulos, indicando alteração no ligante de bentonita sob alta temperatura.

Após a reforma (8 h a  $800^\circ\text{C}$ , em atmosfera redutora), os difratogramas mostraram conversão do NiO em níquel metálico (Ni<sup>0</sup>). Novos picos surgiram em  $2\theta \approx 44^\circ$ ,  $51^\circ$  e  $76^\circ$ , correspondentes às reflexões (111), (200) e (220) do níquel cúbico de face centrada (Cazula *et al*, 2021). . A banda de SiO<sub>2</sub> amorfo ( $15^\circ$ – $30^\circ$ ) e o pico em torno de  $5^\circ$  (MCM-41) permaneceram visíveis, indicando que o suporte mesoporoso sobreviveu ao processo. Observou-se que o pico de  $\alpha$ -quartzo ( $26^\circ$ ) presente em CatB15% antes da reação manteve-se após a reação e passou a aparecer também em CatC15%. A formação de  $\alpha$ -quartzo em CatC15% durante a reforma sugere que o ligante de caulim, em altos teores, sofreu alterações estruturais a  $800^\circ\text{C}$ . Em resumo, a análise de DRX confirma a redução do NiO à fase metálica ativa (níquel), mantendo-se as estruturas de MCM-41 e o silício amorfo, enquanto o surgimento de quartzo nos catalisadores com 15 % de ligante indica mudanças cristalinas no suporte/ligante.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho estudou a influência de diferentes ligantes sobre o desempenho dos catalisadores na reforma a seco do biogás. Foram utilizados bentonita, caulim e nanosílica, com concentrações de 10%, 12,5% e 15% (mm), e foram avaliadas as propriedades físico-químicas, estruturais e mecânicas dos materiais.

Os testes de compressão avaliaram a resistência mecânica do material. Comprovou-se que a adição de ligantes aumentou a resistência do material. Em comparação com o catalisador sem ligante (104,9 N), houve um aumento significativo na resistência à compressão, sendo o CatB15% (bentonita) o material mais resistente (17.080 N). Além disso, ao comparar os materiais em que se utilizou o mesmo ligante, o aumento do teor do agente, de 10% para 15%, proporcionou uma estrutura mais resistente em todos os materiais testados.

As análises de BET e BJH sugeriram que todos os materiais apresentaram estrutura mesoporosa, com isotermas do tipo IV e histereses H2. Entretanto, a adição dos ligantes resultou na redução da área superficial e do volume de poros, especialmente nos catalisadores sintetizados com nanosílica, sugerindo que a adição dos ligantes causou a obstrução dos poros.

Em relação às reações de RS, todos os materiais se mostraram altamente ativos e estáveis durante as 8 horas de reação, com conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> acima de 90% e uma razão molar H<sub>2</sub>/CO próxima de 1,0, conforme a estequiometria da reação. Com isso, dentre os materiais utilizados, o catalisador CatC10% (Caulim) apresentou o melhor desempenho reacional, com as maiores conversões de CH<sub>4</sub> (95,76%) e de CO<sub>2</sub> (97,93%).

A análise de TPO, realizada após a reação de RS, aponta deposições de carbono sólido na superfície dos catalisadores e indica que, devido ao maior pico observado, o CatC15% apresentou maior formação de coque. Além disso, a análise de DRX indicou a redução do níquel, do estado de óxido para o metálico, e sugeriu a formação de  $\alpha$ -quartzo no CatC15% durante a RS, indicando uma possível alteração estrutural do ligante em teores mais elevados.

De uma maneira geral, todos os catalisadores sintetizados apresentaram um equilíbrio entre resistência mecânica e desempenho catalítico, favorável para utilização na reforma a seco do biogás, com o CatC10% apresentando um destaque, contribuindo para a diversificação da matriz energética brasileira e, por conseguinte, para a descarbonização global.

### 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a estabilidade do catalisador em reações com maiores tempos de duração;
- Testar outras formas de aglomerar as partículas para granulação do catalisador, utilizando extrusora e granulador automático.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, H. M. M. *et al.* The role of biochar as a microbial carrier in enhancing biogas production efficiency in anaerobic digestion systems. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 226, p. 116335, jan. 2026. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2025.116335>.
- ABDULLAH, B.; GHANI, N. A. A.; VO, D.-V. N.. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 162, p. 170-185, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.176>.
- ABDULRASHEED, A., *et al.* A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: recent advances. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 108, p. 175-193, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>.
- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C.. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo / Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté- Basin – São Paulo. **Brazilian Applied Science Review**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 39-57, 11 fev. 2021. Brazilian Journals. <http://dx.doi.org/10.34115/basrv5n1-004>.
- ADNANE, I. *et al.* From waste to resource: biogas and digestate valorization strategies for sustainable energy and agriculture. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 200, p. 108006, set. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108006>.
- AGUIAR, M. *et al.* Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, p. 32003-32018, 2019.
- AGUIAR, M. **Síntese de catalisadores de níquel suportados em MCM-41 obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.
- AL-FATESH, Ahmed S. *et al.* Hydrogen production from CH<sub>4</sub> dry reforming over Sc promoted Ni / MCM-41. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 37, p. 20770-20781, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.036>.
- ALHASSAN, A. M. *et al.* Advances in catalytic dry reforming of methane (DRM): emerging trends, current challenges, and future perspectives. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 423, p. 138638, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138638>.
- ALIPOUR, Z. *et al.* Syngas production through dry reforming: a review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 452, p. 139416, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.139416>.
- ALKADHEM, A. M. *et al.* Engineering Catalysts at the Multiscale: past, present, and future of catalyst manufacturing and shaping processes. **Chemcatchem**, [S.L.], v. 0, n. 0, p. 0-0, 27 out. 2025. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.202501109>.

ALVES, H. J. *et al.* Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 38, n. 13, p. 5215-5225, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>.

AYODELE, O. B. *et al.* Influence of metakaolinization temperature on the structure and activity of metakaolin supported Ni catalyst in dry methane reforming. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 103239, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103239>.

AZIZ, M.A.A. *et al.* A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 101, p. 139-158, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.047>.

BEZERRA, Francisco Diniz. **Hidrogênio verde: nasce um gigante no setor de energia.** *Caderno Setorial ETENE*, Ano 6, n. 212, dez. 2021. Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE, Banco do Nordeste do Brasil.

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Diário Oficial da União: Brasília, DF, 26 dez. 2017.

CALGARO, Camila O.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W.. Decomposition of methane over  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0-2$ ) 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, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.082>.

CAPODAGLIO, A. G.; BOLOGNESI, S. Ecofuel feedstocks and their prospects. **Advances In Eco-Fuels For A Sustainable Environment**, [S.L.], p. 15-51, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-102728-8.00002-4>.

CAZULA, B. B. *et al.* Desempenho de catalisadores Ni/Si-MCM-41 na reforma a seco do metano para geração de  $\text{H}_2$ : avaliação de teos e cinzas de casca de arroz como fontes de sílica no preparo do suporte catalítico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 2, p. 0-0, maio 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210002.1292>.

CAZULA, B. *et al.* Performance Study of Ni/Si-MCM-41 Catalysts, Synthesized with Different Silica Sources, and their Application on Methane Dry Reform to Produce Green Hydrogen. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 0-0, 2024. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20230133>.

CAZULA, B. **Otimização de síntese de Si-MCM-41 a partir da sílica de casca de arroz para a produção de catalisadores aplicados à reforma a seco do biogás.** 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2019.

CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS – CIBiogás. Panorama do Biogás no Brasil 2024. Relatório Técnico nº 001/2024. Foz do Iguaçu: CIBiogás, 2024.

CHOI, Yosoon; BHAKTA, Shubhashish. *Performance prediction of wind energy-driven green hydrogen production: A case study based on optimized machine learning models for*

*abandoned mine sites*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 179, art. 151646, 2025. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.151646.

CÓRDOBA, María *et al.* Dry reforming of methane over nickel aluminate-derived catalysts modified with lanthanum and magnesium. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 460, p. 115483, dez. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115483>.

EKEOMA, B. C. *et al.* Mesoporous silica supported Ni-based catalysts for methane dry reforming: a review of recent studies. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 98, p. 41596-41620, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.297>.

EL-TEMTAMY, Seham A. *et al.* Effect of Ni content in Ni-pillared clay catalyst on syngas production from dry reforming of methane at low temperature. **Next Research**, [S.L.], v. 2, n. 4, p. 101056, dez. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nexres.2025.101056>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2025: ano base 2024. Rio de Janeiro: EPE, 2025. 321 p.

ESTALKHI, Motahareh Hasani *et al.* Catalytic evaluation of Ni-3%Sr-/MCM-41 in dry and steam reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 68, p. 1344-1351, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.347>.

FERNANDES, E. F. dos S. *et al.* Argila bentonita: uma breve revisão das propriedades e aplicações. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 0-0, 21 jan. 2023. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v12i2.39917>.

FLORENCE, M.; SILVA, M. M. da. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SILÍCIO E APLICAÇÕES ATUAIS. **Unpublished**, [S.L.], p. 0-0, 2024. Unpublished. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.24788.82566>.

FRIGO, M. M.; CANEPPELE, F. L.; GODINHO, E. Z. A transição energética sob uma perspectiva crítica. **Revista Eletrônica Multidisciplinar de Investigação Científica**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 1-10, 15 fev. 2023. Lartas Editorial. <http://dx.doi.org/10.56166/remici.2023.2.v2n1.3.4>.

GARDELLE, B. *et al.* Characterization of the carbonization process of expandable graphite/silicone formulations in a simulated fire. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 98, n. 5, p. 1052-1063, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.001>.

GOMES, L. da S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. de. Silica and its Peculiarities. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 1018-1038, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180072>.

GRÜN, M. *et al.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 207-216, fev. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811\(98\)00255-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811(98)00255-8).

GUERI, M. D.; SOUZA, S. N. Melegari; KUCZMAN, O. PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES: uma revisão. **Biofix Scientific Journal**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 17, 18 dez. 2017. Universidade Federal do Paraná. <http://dx.doi.org/10.5380/biofix.v3i1.55837>.

HOSSAIN, S. S.; AYODELE, B. V.. Towards a sustainable hydrogen-rich syngas production by methane dry reforming: advances in catalyst synthesis and optimization strategies. **Fuel**, [S.L.], v. 403, p. 136132, jan. 2026. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136132>.

HU, W. *et al.* Catalyst Development for Biogas Dry Reforming: a review of recent progress. **Catalysts**, v. 14, n. 8, p. 494, 31 jul. 2024. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal14080494>.

JUNG, S. *et al.* Upgrading biogas into syngas through dry reforming. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110949, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>.

KEHINDE, A. G.; VON BLOTTNITZ, H. Subdued by wind and solar? A comprehensive analysis of barriers to biogas technology uptake. **Energy Research & Social Science**, [S.L.], v. 127, p. 104326, set. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.erss.2025.104326>.

KHANI, Y. *et al.* Synthesis of Coke-Resistant Catalyst Using NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Support for Hydrogen Production via Autothermal Dry Reforming of Methane. **Chemcatchem**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 0-0, out. 2024. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.202401015>.

KHANI, Y.; SHARIATINIA, Z.; BAHADORAN, F. High catalytic activity and stability of ZnLaAlO<sub>4</sub> supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 299, p. 353-366, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.108>.

KUMAR, R.; KUMAR, A.; PAL, A. Overview of hydrogen production from biogas reforming: technological advancement. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 82, p. 34831-34855, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.059>.

LAM, T.-K. Metagenomics vs metaproteomics: a review of their application on anaerobic digestion in biogas generation. **Bioresource Technology Reports**, [S.L.], v. 24, p. 101668, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101668>.

LENSVELD, D. J. *et al.* Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 44-45, p. 401-407, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811\(01\)00214-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811(01)00214-1).

LI, B.; YUAN, S.; WANG, L. Improved carbon- and sintering-resistance of Ni-SiO<sub>2</sub>@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell catalysts in dry reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 173, p. 151298, set. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151298>.

LI, R. *et al.* From anaerobic digestion to single cell protein synthesis: a promising route beyond biogas utilization. **Water Research**, [S.L.], v. 243, p. 120417, set. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2023.120417>.

LI, T. *et al.* Utilization of coal gasification fine slag-derived mesoporous silica supports for enhanced dry reforming of methane catalysts. **Fuel**, [S.L.], v. 375, p. 132619, nov. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132619>.

LIU, M. *et al.* Influence of various bentonites on the mechanical properties and impermeability of cement mortars. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 241, p. 118015, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118015>.

LOSEKANN, L.; TAVARES, A. **Transição energética e potencial de cooperação nos BRICS em energias renováveis e gás natural**. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – Ipea, 2021. (Texto para discussão, n. 2680). Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/publicacoes>. Acesso em: 22 maio 2025.

LUZ, A. B. da. *et al.* Argila – Caulim. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando A. Freitas. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2008. Cap. 12. p. 255-294.

LUZ, A. B. da; OLIVEIRA, C. H. de.. ARGILA- BENTONITA. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando A. Freitas. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2008. Cap. 11. p. 239-254.

MELONI, E. *et al.* SiC-based structured catalysts for a high-efficiency electrified dry reforming of methane. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 211, p. 336-346, jul. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2023.04.082>.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. 2011. Universidade Federal de Santa Catarina.

NAKAJIMA, E. A. *et al.* Kinetics of dry reforming of methane catalyzed by Ni/Si-MCM-41. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 48, n. 83, p. 32331-32341, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.010>.

NARAYAN, R. *et al.* Mesoporous Silica Nanoparticles: a comprehensive review on synthesis and recent advances. **Pharmaceutics**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 118, 6 ago. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/pharmaceutics10030118>.

OLIVEIRA, L. G. *et al.* Dry reforming of biogas in a pilot unit: scale-up of catalyst synthesis and green hydrogen production. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 84, p. 35608-35625, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.141>.

OLIVEIRA, L. G. *et al.* Nickel-Stage Addition in Si-MCM-41 Synthesis for Renewable Hydrogen Production. **Processes**, [S.L.], v. 12, n. 9, p. 1836, 29 ago. 2024. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/pr12091836>.

OLIVEIRA, L. G. *et al.* Obtenção de gás de síntese por reforma a seco do metano em unidade piloto. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 0-0, 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210003.13024>.

OLIVEIRA, L. G. **Reforma a seco do biogás para obtenção de hidrogênio verde em unidade piloto utilizando catalisadores Ni/Si-MCM-41**. 2021. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2021.

ONU. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. 2025. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 19 set. 2025a.

ONU. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil: energia limpa e acessível**. Energia limpa e acessível. 2025. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/7>. Acesso em: 19 set. 2025b.

ORELLANA, J. P. L. *et al.* DESEMPENHO MECÂNICO E FÍSICO DE CONCRETOS COM ADIÇÃO DE NANOSÍLICA E NANOALUMINA COLOIDAIIS. **Revista Técnico-Científica Crea-Pr**, [s. l], p. 1-13, set. 2019.

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J.. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. **Energy**, [S.L.], v. 32, n. 8, p. 1375-1380, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018>.

SCHAFFNER, R. A. **Catalisadores ni/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino**. 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

SILVA, A. B. S. *et al.* Síntese e caracterização de materiais meso e macroporosos à base de sílica. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 53., 2013, Rio de Janeiro. Anais [...]. Rio de Janeiro: ABQ, 2013.

SILVA, C. A. D. da. **Caulim e sua utilização na proteção de algodoeiros contra artrópodes-praga**. Campina Grande: Embrapa, 2020.

SILVA, S. P. da. **Caulim**. In: **BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: DNPM, 2001. p. 1-13.

SOUZA, A. L. R. de. **Efeitos da mistura de sílica ativa e nanossílica na durabilidade do concreto**. 2021. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2021.

SOUZA, G. E. Q. **Efeito dos parâmetros reacionais do processo de reforma a seco do biogás na produção de gás de síntese utilizando catalisador de níquel**. 2024. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2024.

SOUZA, G. E. Q. *et al.* Evaluation of reaction conditions in the dry reforming process using a Ni/MCM-41 catalyst for syngas production. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 158, p. 150503, ago. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150503>.

ŠTIMAC, M. *et al.* Technological, regulatory and strategic framework for biogas and biomethane injection into natural gas transportation systems in the European Union. **Sustainable Energy Technologies And Assessments**, [S.L.], v. 82, p. 104567, out. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2025.104567>.

TAHERIAN, Z. *et al.* Hydrogen production through methane reforming processes using promoted-Ni/mesoporous silica: a review. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 107, p. 20-30, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2021.12.006>.

TANIOS, C. *et al.* Impact of waste origin and post-treatment techniques on the composition and toxicity of biogas. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 966, p. 178688, fev. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178688>.

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, 2 jul. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TIBÚRCIO, R. S.; MACÊDO, T. R. de; PEREIRA NETO, A. M.. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. **Energy For Sustainable Development**, Santo André, v. 77, p. 101334, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2023.101334>.

WANG, Yan *et al.* Recent research progress of methane dry reforming to syngas. **Fuel**, [S.L.], v. 398, p. 135535, out. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135535>.

WANG, Yishuang *et al.* Ethanol steam reforming for hydrogen production over alkali metals modified kaolin-supported Ni catalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 129, p. 113-129, maio 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.04.170>.

WEI, Y.; YANG, W.; YANG, Z. An excellent universal catalyst support-mesoporous silica: preparation, modification and applications in energy-related reactions. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 16, p. 9537-9565, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.048>.

WU, D.; ZHOU, J.; LI, Y. Mechanical strength of solid catalysts: recent developments and future prospects. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 53, n. 10, p. 2618-2629, 31 ago. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.11291>.

YANG, B. *et al.* High coke resistance Ni-based CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming catalysts with strong spatial confinement effect: effect of ceo2 shell thickness. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 497, p. 154748, out. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2024.154748>.

YANG, H. *et al.* Effects of bentonite on pore structure and permeability of cement mortar. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 224, p. 276-283, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.073>.

YAO, J. *et al.* The comprehensive comparison of syngas production systems driven by fossil energy and solar energy: based on dry (co<sub>2</sub>) reforming of methane. *Fuel*, [S.L.], v. 405, p. 136485, fev. 2026. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136485>.

YOUSEFI, S. *et al.* Boosting catalytic performance of Ni@MCM-41 in dry reforming of methane: impact of silver promoter. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 176, p. 106318, nov. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106318>.

YU, X; WILLIAMS, C. T.. Recent advances in the applications of mesoporous silica in heterogeneous catalysis. **Catalysis Science & Technology**, [S.L.], v. 12, n. 19, p. 5765-5794, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2cy00001f>.

ZHANG, Y. *et al.* Dry reforming of methane over Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: role of support structure properties. *Fuel*, [S.L.], v. 340, p. 127490, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127490>.

ZHONG, Y. *et al.* Enhanced dry reforming of methane over nickel catalysts supported on zirconia coated mesoporous silica. **Isience**, [S.L.], v. 28, n. 6, p. 112582, jun. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.isci.2025.112582>.