

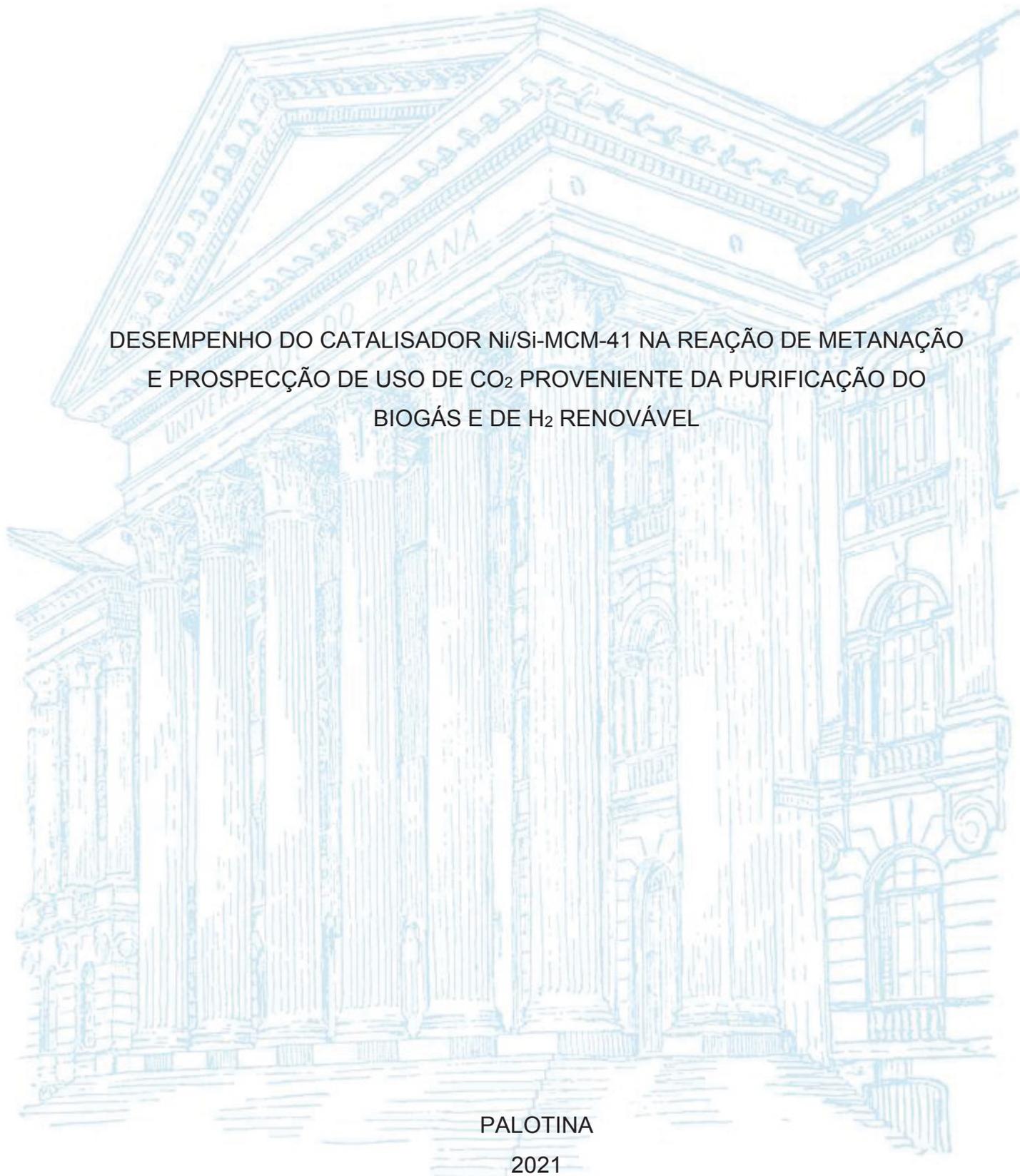
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SÉRGIO VITOR CAVALCANTI TREVISAN

DESEMPENHO DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41 NA REAÇÃO DE METANAÇÃO
E PROSPECÇÃO DE USO DE CO₂ PROVENIENTE DA PURIFICAÇÃO DO
BIOGÁS E DE H₂ RENOVÁVEL

PALOTINA

2021



SÉRGIO VITOR CAVALCANTI TREVISAN

DESEMPENHO DO CATALISADOR NI/SI-MCM-41 NA REAÇÃO DE METANAÇÃO
E PROSPECÇÃO DE USO DE CO₂ PROVENIENTE DA PURIFICAÇÃO DO
BIOGÁS E DE H₂ RENOVÁVEL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Setor de Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves.

PALOTINA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

T814 Trevisan, Sérgio Vitor Cavalcanti
Desempenho do catalisador Ni/Si-MCM-41 na reação de metanação e prospecção de uso de CO₂ proveniente da purificação do biogás e de H₂ renovável / Sérgio Vitor Cavalcanti
Trevisan – Palotina, 2021.
89f.

Orientador: Helton José Alves
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1.5%Ni/Si-MCM-41. 2.10%Ni/Si-MCM-41. 3. Impregnação úmida. 4. Planejamento experimental. 5. Caracterização. I. Alves, Helton José. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDU 620.9



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA -
UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR
- 40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **SÉRGIO VITOR CAVALCANTI TREVISAN** intitulada: **DESEMPENHO DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41 NA REAÇÃO DE METANAÇÃO E PROSPECÇÃO DE USO DE CO2 PROVENIENTE DA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS E DE H2 RENOVÁVEL**, sob orientação do Prof. Dr. HELTON JOSE ALVES, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 28 de Maio de 2021.

Assinatura Eletrônica

31/05/2021 09:37:51.0

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/06/2021 16:32:28.0

CARLOS EDUARDO BORBA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/05/2021 09:43:55.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Pioneiro, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil

CEP 85950-000 - Tel: (44) 3211-8529 - E-mail: ppgbioenergiaufpr@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 94475

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 94475

Dedico este trabalho à minha família
pelo incentivo e todo suporte
necessário.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me concedeu a vida, saúde e tudo que conquistei.

Aos meus pais, Edy Mara e Sérgio Luiz, pelo amor, apoio, dedicação e por estarem sempre ao meu lado.

À minha irmã Yara, que mesmo de longe, continua cuidando de mim.

À minha namorada Letícia, que me dá forças para continuar e me faz ser uma pessoa melhor a cada dia.

Ao Professor Dr. Helton José Alves, pelas orientações, paciência e confiança.

À Lazaro José Gasparini, por toda a ajuda, conselhos, ensinamentos e disponibilidade.

Aos meus colegas do LABMATER (UFPR - setor Palotina) pela ajuda com os experimentos, pelas manhãs/tardes/noites juntos, pelos conhecimentos repassados e pelas conversas.

À Laressa Caciano, pela amizade, ensinamentos e pelo tempo que trabalhamos juntos nesse projeto.

Aos meus amigos Daniel Marins, Marcos Polinarski, Bruna Machado, Elias Gabriel Magalhães Silva, pelas horas de descontração, troca de conhecimentos e conselhos, e em especial à minha amiga Ligia Gomes, por quem tenho profunda admiração, que sempre me ajudou, me ouviu e me motivou a continuar nesse caminho.

Aos meus colegas de mestrado do programa Bioenergia, pelas parcerias e ajuda nas disciplinas.

À UFPR – setor Palotina pelas realizações das análises, experimentos e infraestrutura, imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Bioenergia (PPGB) pela oportunidade

À Fundação Araucária e ao Parque Tecnológico de Itaipu (PTI) pelo suporte financeiro e pela bolsa de estudo.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho, mas cujos nomes não foram citados. Obrigado.

RESUMO

A obtenção de metano a partir da reação de metanação, que consiste, basicamente, em converter H_2 e CO_2 em CH_4 e H_2O , se mostra como uma alternativa renovável para diversificação da matriz energética global. Por apresentar uma cinética reacional desfavorável, o uso de catalisadores se faz necessário. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de Ni suportados em sílica do tipo MCM-41, sintetizados pelo método de impregnação úmida, na reação de metanação do CO_2 . Os catalisadores foram ativados *in situ* usando H_2 a $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a 600°C por 4 horas. Os testes catalíticos tiveram duração de 2,5 horas e foram realizados sob pressão atmosférica com 0,6 g de catalisador misturado com 1 g de sílica gel. As variáveis reacionais foram: com teores em massa de níquel dos catalisadores (5% e 10%), temperatura ($T= 400^\circ\text{C}$; 550°C), razão dos reagentes ($H_2/CO_2 = 4$; 2,5) e velocidade espacial ($VHSV= 5\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; $10\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Os catalisadores foram caracterizados por BET, DRX, MEV, EDS (antes das reações) e ATG, MEV e EDS (após as reações). A partir das variáveis reacionais, foi realizado um planejamento experimental - DOI com 2 fatores e 4 variáveis a fim de estudar a interferência das condições reacionais em relação à seletividade do catalisador, conversão dos reagentes e rendimento reacional referente ao CH_4 e ao CO . As análises indicaram uma alta área específica, granulometria variando entre 200 e 900 nm, com morfologia esférica lisa com níquel impregnado superficialmente. A temperatura reacional foi a variável mais significativa para os resultados, bem como sua relação com a velocidade espacial. Ambos os catalisadores apresentaram estabilidade catalítica. Os resultados apontaram que o desempenho, considerando os dois catalisadores, em relação às variáveis resposta foi melhor para o 5%Ni/Si-MCM-41. O melhor resultado foi obtido na reação com razão entre os reagentes igual a 2,5, velocidade espacial igual a $5\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e temperatura reacional igual a 550°C , obtendo 93,7% de seletividade ao metano, 69,4% de conversão de CO_2 , 74% de conversão de H_2 e um rendimento ao metano de 20,69%. O melhor resultado encontrado para o catalisador 10%Ni/Si-MCM-41 foi obtido na reação com razão entre os reagentes igual a 4 velocidade espacial igual a $5\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e temperatura reacional igual a 550°C , obtendo 92,6% de seletividade ao metano, mais de 52% de conversão dos reagentes e um rendimento ao metano de, 13,85%.

Palavras-chave: 5%Ni/Si-MCM-41; 10%Ni/Si-MCM-41; Impregnação úmida; Planejamento Experimental; Caracterização.

ABSTRACT

Obtaining methane from the methanation reaction, which basically consists of converting H_2 and CO_2 into CH_4 and H_2O , is a renewable alternative for diversifying the global energy matrix. Due to its unfavorable reaction kinetics, the use of catalysts is necessary. In this sense, the present work aimed to evaluate the performance of Ni catalysts supported on silica of the MCM-41 type, synthesized by the wet impregnation method, in the CO_2 methanation reaction. The catalysts were activated in situ using H_2 at $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ at 600°C for 4 hours. The catalytic tests lasted 2,5 hours and were carried out under atmospheric pressure with 0,6 g of catalyst mixed with 1 g of silica gel. The reaction variables were with nickel mass contents of the catalysts (5% and 10%), temperature ($T= 400^\circ\text{C}$; 550°C), reactant ratio ($H_2/CO_2 = 4$; 2,5) and speed spatial ($VHSV= 5\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; $10\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). The catalysts were characterized by BET, DRX, MEV, EDS (before the reactions) and ATG, MEV and EDS (after the reactions). From the reaction variables, an experimental design - DOI with 2 factors and 4 variables was carried out to study the interference of the reaction conditions in relation to the catalyst selectivity, conversion of reactants and reaction yield related to CH_4 and CO . The analyzes indicated a high specific area, particle size varying between 200 and 900 nm, with smooth spherical morphology with superficially impregnated nickel. The reaction temperature was the most significant variable for the results, as well as its relationship with space velocity. Both catalysts showed catalytic stability. The results showed that the performance, considering the two catalysts, in relation to the response variables was better for 5%Ni/Si-MCM-41. The best result was obtained in the reaction with a ratio between the reactants equal to 2,5, space velocity equal to $5\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and reaction temperature equal to 550°C , obtaining 93,7% selectivity to methane, 69,4% conversion of CO_2 , 74% conversion of H_2 and a yield to methane of 20,69%. The best result found for the catalyst 10%Ni/Si-MCM-41 was obtained in the reaction with the ratio between the reactants equals 4, space velocity equal to $5\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and reaction temperature equal to 550°C , obtaining 92,6% of selectivity to methane, more than 52% of conversion of reactants and a yield to methane of 13,85 %.

Keywords: 5%Ni/Si-MCM-41; 10%Ni/Si-MCM-41; Wet impregnation; Design of experiment; Characterization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MATRIZ ENERGÉTICA DO BRASIL E DO MUNDO	19
FIGURA 2 – EMISSÕES DE GRAMA DE CO ₂ POR MJ DE ENERGIA GERADO EM 2018	20
FIGURA 3 - GERAÇÃO ELÉTRICA A PARTIR DE BIOCOMBUSTÍVEIS E RESÍDUOS	21
FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO DAS USINAS QUE USAM BIOGÁS NO BRASIL	23
FIGURA 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA CONFIGURAÇÃO PSA/VSA	29
FIGURA 6 – POSSÍVEL VIA DE REAÇÃO PARA METANAÇÃO DO CO ₂	30
FIGURA 7 – FRAÇÃO MOLAR PARA PRESSÃO DE a) 1 BAR, b) 10 BAR, c) 50 BAR E d) 100 BAR	32
FIGURA 8 –EFEITO DA RAZÃO, TEMPERATURA E PRESSÃO NA a) CONVERSÃO DO CO ₂ , b) SELETIVIDADE DO CH ₄ , c) PRODUÇÃO DE CH ₄ E d) PRODUÇÃO DE CARBONO	33
FIGURA 9 – ESQUEMA DE UM SISTEMA DE ELETRÓLISE DA ÁGUA BÁSICO ..	35
FIGURA 10 – ESQUEMA DA REAÇÃO EM CATALISADORES Ni/MCM-41	40
FIGURA 11 – DRX DOS CATALISADORES Ni/MCM-41 SINTETIZADOS HIDROTERMICAMENTE (Ni-M) E POR IMPREGNAÇÃO (Ni/M).	41
FIGURA 12 – ISOTERMAS EM ESTUDOS SOBRE O CATALISADOR Ni/MCM-41.	43
FIGURA 13 – ESQUEMA DO REATOR	50
FIGURA 14 – UNIDADE EXPERIMENTAL	51
FIGURA 15 – LEITO REACIONAL	51
FIGURA 16 – AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA	54
FIGURA 17 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ PARA OS CATALISADORES COM TEOR DE NÍQUEL DE 5% (a) E 10% (b). ..	58
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS (DV(LOGD)CM3G-1) NOS CATALISADORES COM TEOR DE NIQUEL DE 5% E 10%.	59
FIGURA 19 – DRX DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE: a) 5% E b) 10%.	60
FIGURA 20 – MEV DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE 5% ANTES DA REAÇÃO	61

FIGURA 21 – MEV DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE 10% ANTES DA REAÇÃO.....	62
FIGURA 22 – MEV DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE 5% APÓS A REAÇÃO (a) E DE 10% APÓS A REAÇÃO (b).	63
FIGURA 23 – ATG DO CATALISADOR COM 5% DE NIQUEL ANTES DAS REAÇÕES.....	64
FIGURA 24 – ATG DO CATALISADOR COM 10% DE NIQUEL ANTES DAS REAÇÕES.....	65
FIGURA 25 – ATG DO CATALISADOR COM 5% DE NIQUEL APÓS AS REAÇÕES.	66
FIGURA 26 – ATG DO CATALISADOR COM 10% DE NIQUEL APÓS AS REAÇÕES.....	66
FIGURA 27 – FRAÇÃO MOLAR DO CH ₄ VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO	69
FIGURA 28 – FRAÇÃO MOLAR DO CO VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO	70
FIGURA 29 – FRAÇÃO MOLAR DO CO ₂ VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO.....	71
FIGURA 30 – FRAÇÃO MOLAR DO H ₂ VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO	71
FIGURA 31 – GRÁFICO DE PARETO DE: a) SELETIVIDADE PARA O METANO (SCH ₄); b) CONVERSÃO DO CO ₂ (XCO ₂); c) CONVERSÃO DO H ₂ (XH ₂); d) RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO METANO (nCH ₄); e) RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO CO (nCO).	75
FIGURA 32 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO À SELETIVIDADE PARA O METANO (SCH ₄) PARA RELAÇÃO ENTRE: a) VELOCIDADE ESPACIAL - TEMPERATURA; b) TEOR DE NÍQUEL - TEMPERATURA; c) VELOCIDADE ESPACIAL - TEOR DE NÍQUEL; d) RAZÃO-TEMPERATURA.....	76
FIGURA 33 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO À CONVERSÃO DE CO ₂ (XCO ₂) PARA RELAÇÃO RAZÃO-TEMPERATURA.....	78
FIGURA 34 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO À CONVERSÃO DE H ₂ (XH ₂) PARA RELAÇÃO ENTRE: a) TEOR DE	

NÍQUEL – RAZÃO; b) TEMPERATURA – RAZÃO; c) VELOCIDADE ESPACIAL – TEMPERATURA; d) TEOR DE NÍQUEL - TEMPERATURA.	79
FIGURA 35 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE AO RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO METANO (n_{CH_4}) PARA RELAÇÃO ENTRE: TEOR DE NÍQUEL-TEMPERATURA (a) E VELOCIDADE ESPACIAL-TEMPERATURA (b).	80
FIGURA 36 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE AO RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO CO (n_{CO}) PARA RELAÇÃO ENTRE VELOCIDADE ESPACIAL-TEMPERATURA.	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES PARA BIOMETANO	24
TABELA 2 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE H ₂ S.....	25
TABELA 3 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CO ₂	27
TABELA 4 – POSSÍVEIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA METANAÇÃO DO CO ₂	31
TABELA 5 – CATALISADORES USADOS NA METANAÇÃO	36
TABELA 6 – CATALISADORES, PARÂMETROS REACIONAIS E RESULTADOS .	37
TABELA 7 – FATORES E NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES.	53
TABELA 8 – PARÂMETROS REACIONAIS.....	54
TABELA 9 – CONCENTRAÇÕES DO GÁS PADRÃO.....	55
TABELA 10 –PROPRIEDADE DOS CATALISADORES Ni/Si-MCM-41.	59
TABELA 11 – EDS DOS CATALISADORES ANTES E APÓS AS REAÇÕES.	63
TABELA 12 – SELETIVIDADE, CONVERSÃO E RENDIMENTO NAS REAÇÕES. .	67
TABELA 13 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REALIZADO PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATG	- Análise Termogravimétrica
BEN	- Balanço Energético Nacional
BET	- <i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
B.J.H	- <i>Barret-Joyer-Halenda</i>
CTABr	- Brometo de Cetiltrimetilamônio
DOE	- <i>Design Of Experiments</i>
DRX	- Difração por Raios X
EPE	- Empresa de Pesquisa Energética
GEE	- Gases de Efeito Estufa
IEA	- <i>International Energy Agency</i>
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LABMATER	- Laboratório de Materiais e Energias Renováveis
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	- Norma Brasileira
PSA	- <i>Pressure Swing Adsorption</i>
TCD	- <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TEOS	- Ortossilicato de Tetraetila
UFPR	Universidade Federal do Paraná
VHSV	- <i>Volume Hourly Space Velocity</i>
VSA	- <i>Vacuum Swing Adsorption</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	17
1.2.1 Objetivo Geral	17
1.2.2 Objetivos Específicos	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA	19
2.2 BIOGÁS.....	21
2.2.1 Biometano	23
2.2.2 Purificação e Enriquecimento do Biogás	24
2.3 METANAÇÃO DO CO ₂	29
2.3.1 Hidrogênio Renovável	33
2.4 CATALISADORES	36
3 MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1 SINTESE DOS CATALISADORES	45
3.1.1 Preparo do Suporte Si-MCM-41	45
3.1.2 Impregnação Úmida	45
3.1.3 Calcinação.....	46
3.1.4 Granulação.....	46
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	47
3.2.1 Fisissorção de N ₂ (BET)	47
3.2.2 Difratomia de Raios X (DRX)	47
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	48
3.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG)	49
3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL.....	49
3.4 TESTES CATALÍTICOS	52
3.4.1 Ativação do Catalisador.....	52
3.4.2 Teste Reacional	52
3.4.3 Coleta dos Gases	54
3.4.4 Análise dos Produtos.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
4.1.1 Fisissorção de N ₂ (BET).....	58
4.1.2 Difratomia de raios X (DRX).....	60
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.1.4 Análise Termogravimétrica (ATG).....	64
4.2 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS.....	67
4.2.1 Frações Molares.....	69
4.2.2 Análise Estatística.....	72
5 CONCLUSÕES.....	82
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Há uma grande busca por novas tecnologias relacionadas a energias renováveis, diminuição de emissão do dióxido de carbono na atmosfera e processos de sequestro e captura de CO₂, tendo em vista o aumento de emissões de gases de efeito estufa resultantes da queima de combustíveis fósseis para geração de energia (BOFF e CIOATTO, 2015; IEA, 2017; MEYLAN et al., 2016).

Um dos principais desafios na utilização de fontes renováveis é a sua intermitência durante o ano e seu alto custo de produção. Nesse sentido, a Reação de Metanação do CO₂ é uma alternativa de produção de metano que, posteriormente, poderá ser reaproveitado na geração de energia renovável e, também, evita a emissão do CO₂, utilizado como reagente na reação (MEYLAN et al., 2016; STANGELAND et al., 2017).

A “Reação de Metanação do CO₂” ou “Reação de Sabatier”, consiste na conversão de hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂), em metano (CH₄) e água (H₂O). Com o objetivo de viabilizá-la de forma renovável, a obtenção dos reagentes pode ser feita através da retirada do CO₂ após enriquecimento do biogás e de H₂ obtido por processos também renováveis (como eletrólise). A reação, porém, apresenta uma cinética não favorável, tornando necessária a presença de catalisadores (CANAN e IBRAHIM, 2014; GHAIB e BEM-FARES, 2018; HOEKMAN et al., 2010).

O estudo para desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e de alto desempenho, que acelere a velocidade de reação e torne possível a implementação da reação de metanação do CO₂ em grandes escalas, é inovador e se mostra promissor para diversificação da matriz energética global (AZIZ et al., 2015; GHAIB e BEM-FARES, 2018).

O projeto em questão propõe desenvolver catalisadores ativos, com níquel suportado em silicatos mesoporosos tipo Si-MCM-41, para a Reação de Metanação do CO₂, avaliando: o rendimento, seletividade e conversão dos reagentes; a partir dos parâmetros reacionais: teor de níquel nos catalisadores, temperatura de reação, razão H₂/CO₂ e velocidade espacial.

Espera-se obter conhecimento das condições ideais do processo de metanação do CO₂ e otimizar os parâmetros reacionais, minimizar os impactos

ambientais causados pela emissão de CO₂ na atmosfera e consolidar uma rota eficiente para valorização do biogás, conferindo um destino mais nobre ao mesmo.

1.1 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista o aumento de emissões de gases de efeito estufa, entre eles o dióxido de carbono, se fazem necessárias novas tecnologias relacionadas às energias renováveis e processos de sequestro e captura de CO₂, visando a redução das emissões do dióxido de carbono. A obtenção de metano a partir do CO₂ integra as três áreas citadas.

Além disso, é possível implementar a captura do dióxido de carbono ao processo de melhoria do biogás, uma vez que seu enriquecimento está relacionado à remoção do CO₂. A utilização de H₂ obtido por processos renováveis também está relacionado à emissão de CO₂ sabendo que, atualmente, sua extração é realizada de maneira não-renovável, a partir de fontes fósseis como a reforma a vapor do gás natural que emite 10,62 kg de CO₂ para cada quilograma de H₂ produzido (KORONEOS et al., 2004; SPATH e MANN, 2000).

Sendo assim, o estudo para desenvolvimento de catalisadores de alto desempenho, que favoreçam a cinética da reação e torne possível a implementação da Reação de Metanação utilizando CO₂ e H₂ provenientes de processos renováveis, em grandes escalas, se mostra promissor para diversificação da matriz energética global.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral é realizar a reação de metanação do CO₂ empregando catalisadores de Ni/Si-MCM-41 sintetizados por impregnação úmida em parâmetros reacionais diferentes e avaliar seu desempenho em relação à seletividade, conversão e rendimento reacional.

1.2.2 Objetivos Específicos

Síntese e caracterização de catalisadores Ni/Si-MCM-41 com diferentes teores de níquel;

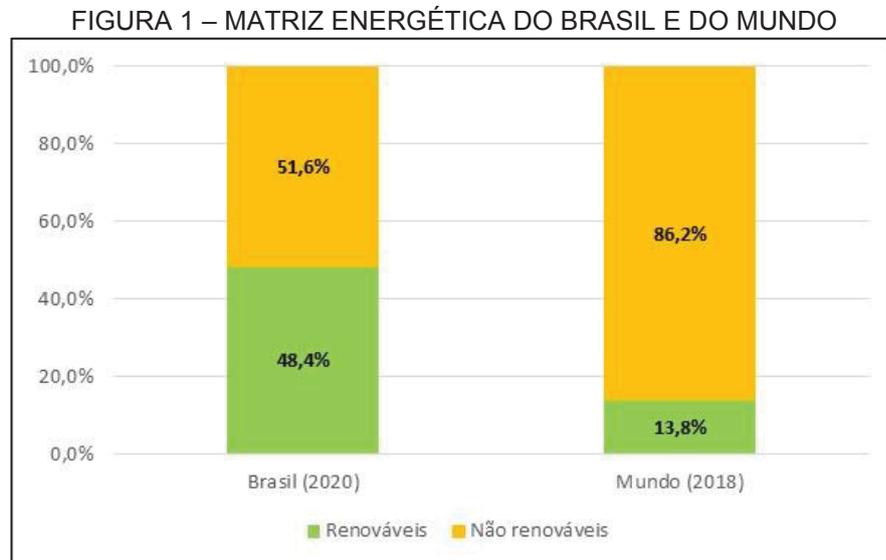
Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de metanação do CO₂ referente à seletividade e conversão de reagentes;

Avaliar a influência das variáveis reacionais: temperatura reacional, velocidade espacial, razão dos reagentes e teor de níquel dos catalisadores em relação ao rendimento da reação;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

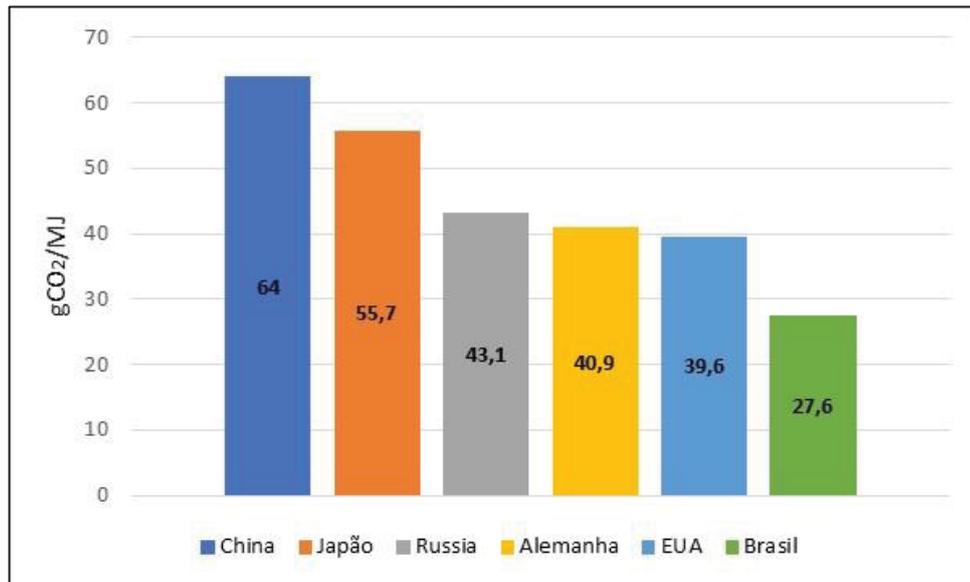
2.1 FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA

O Brasil apresenta uma matriz energética composta principalmente por fontes não renováveis de energia, apesar disso, quando comparada a matriz energética mundial, a energia produzida a partir de fontes renováveis é maior. Na FIGURA 1, é possível comparar a matriz energética do Brasil em relação à Mundial (EPE, 2021; IEA, 2021).



FONTE: Adaptado de EPE (2021) e IEA (2021).

Com uma demanda crescente por energia, cresce também a preocupação com fontes alternativas de sua obtenção, tendo em vista a alta dependência de fontes não renováveis de energia e seu possível esgotamento. Além disso, soma-se ao fato a emissão de gases de efeito estufa e o comprometimento da qualidade do ar pela presença de partículas suspensas originárias da combustão primária e secundária. O fato de o Brasil possuir uma matriz energética com grande participação das fontes renováveis torna o país um baixo emissor de gases de efeito estufa (GEE) quando comparado a outros países do mundo, FIGURA 2, como Estados Unidos, China, Alemanha, Japão e Rússia (BOFF e CIOATTO, 2015; IEA, 2021).

FIGURA 2 – EMISSÕES DE GRAMA DE CO₂ POR MJ DE ENERGIA GERADO EM 2018

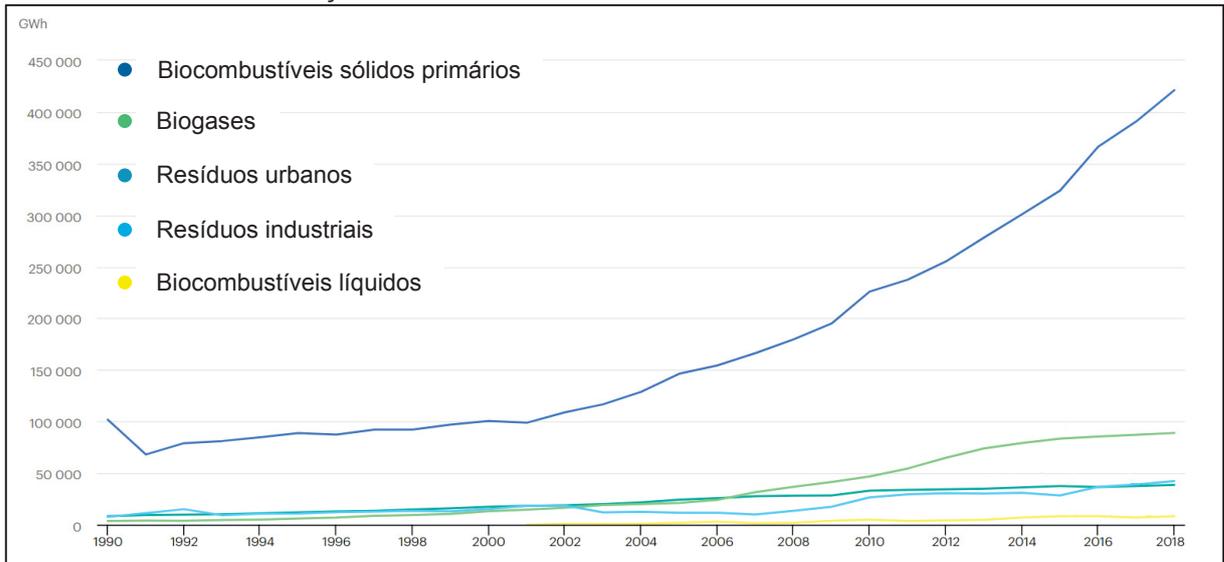
FONTE: Adaptado de IEA, 2021.

Para que haja um crescimento no desenvolvimento de energias renováveis, acompanhando a demanda, é necessário a implementação de políticas globais de produção e comercialização em mercados, domésticos e internacionais, e a implementação de incentivos fiscais e subsídios do Estado, tendo em vista que os custos de produção de energias renováveis são elevados (BORGES et al., 2016).

Entre as fontes renováveis, os biocombustíveis têm maior visibilidade devido seu uso no setor de transportes que segundo o Balanço Energético Nacional (BEN), foi o setor que mais consumiu energia no ano de 2018, equivalente a 32,7% do consumo total no Brasil. O biocombustível é uma fonte renovável obtidos a partir do processamento de biomassas e são divididos em: biodiesel, etanol, biometano e biocombustíveis de aviações (ANP, 2019).

Pode-se citar o biogás como um dos combustíveis que mais vem se destacando no mundo. Em ascensão desde a década de 90. Ocupa a segunda posição entre os biocombustíveis mais utilizados para geração de energia elétrica no mundo desde 2007, visível no FIGURA 3 (IEA, 2021).

FIGURA 3 - GERAÇÃO ELÉTRICA A PARTIR DE BIOCOMBUSTÍVEIS E RESÍDUOS



FONTE: IEA, 2021

2.2 BIOGÁS

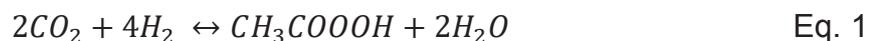
O biogás, devido ao baixo custo de produção, está tornando-se uma fonte alternativa promissora para geração de energia renovável (PRIEBE et al., 2016). Resultado da digestão anaeróbica de matéria orgânica por colônias mistas de microrganismos, a composição principal do biogás está diretamente relacionada ao tipo de material em decomposição. Os substratos podem ser separados em: resíduos urbanos, resíduos animais, resíduos agroindustriais e resíduos florestais. O biogás proveniente de resíduos urbanos, contém concentrações variáveis entre 35 - 55% de gás metano, 15 - 40% de gás carbônico e 5 - 25% de outros gases, chamados de gases-traço, como o gás sulfídrico, amônia, nitrogênio, monóxido de carbono, oxigênio e traços de hidrogênio; de resíduos animais variam entre 55 - 75% de gás metano, 20 - 40% de gás carbônico e <1% de gases-traço; de resíduos agroindustriais e florestais variam entre 45 - 75% de gás metano, 25 - 55% de gás carbônico e <1% de gases-traço (AWE et al., 2017; CAPA et al., 2020).

A produção de biogás é intensificada em condições tropicais de temperatura e biodiversidade. Considerado um recurso renovável por fazer parte do ciclo biogeoquímico do carbono. Dentre os resíduos, o mais indicado para produção de biogás são os resíduos originário de excrementos de animais, devido às bactérias anaeróbicas presentes em seus intestinos (CAPA et al., 2020; FREITAS et al, 2019; OLIVER et al., 2008).

Seu poder calorífico varia entre 5000 e 7000 Kcal.m⁻³, dependendo do tipo de substrato, clima e do biodigestor utilizado em sua produção. É um gás combustível com queima limpa, ou seja, o CO₂ gerado na combustão será absorvido pelo material no seu desenvolvimento, podendo ser utilizado como combustível ou fonte de energia alternativa (OLIVER et al., 2008).

A formação do biogás é composta, basicamente, por quatro etapas, descritas abaixo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e a metanogênese (AMARAL et al., 2019).

- Na hidrólise, as bactérias hidrolíticas transformam a matéria orgânica em moléculas menores, ou seja, proteínas em aminoácidos, poli e monossacarídeos em peptídeos, gorduras em ácidos graxos. O tempo de hidrólise varia de acordo com o substrato utilizado, podendo levar alguns dias de processo.
- Na acidogênese, as bactérias degradam os produtos da etapa hidrolítica em ácidos orgânicos de cadeia curta (com moléculas de 1 a 5 carbonos, tais como: ácidos butírico, propionico e acético), álcoois, sulfeto de hidrogênio, entre outros. A pressão exercida pelo hidrogênio está diretamente ligada ao estado de oxidação dos produtos, se for muito alta, causará a formação de produtos com maior quantidade de carbono.
- Na acetogênese, os produtos obtidos nas etapas anteriores são convertidos em ácidos com 1 ou 2 átomos de carbono (acético e fórmico), hidrogênio e dióxido de carbono. As bactérias equilibram a direção da reação de consumo de H₂ e CO₂ para produção de acetato (Eq. 1).



- Por fim, na metanogênese, arqueas metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas transformam o carbono contido na biomassa em dióxido de carbono e metano. As metanogênicas acetoclásticas são predominantes e formam metano a partir do ácido acético ou metanol; as hidrogenotróficas formam metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Essa etapa ocorre em condições estritamente anaeróbias (CHERNICHARO e AQUINO, 2005).

No Brasil, o biogás é responsável por 1% de toda oferta interna de energia, gerando, em 2018, cerca de 204000 tep (tonelada equivalente de petróleo). Apresentou um crescimento de geração de 6,7% em relação ao ano de 2017.

Na FIGURA 4, é possível observar onde as usinas que utilizam biogás como fonte de geração estão localizadas. Analisando o mapa, percebe-se que a maioria está localizada nas regiões sul e sudeste.



A melhoria do biogás é realizada retirando os compostos gasosos sem valor comburente (purificação), como gás sulfídrico, amônia e o dióxido de carbono. Aumentar o teor de metano no biogás torna-o em uma opção energética mais atrativa (STANGELAND et al., 2017).

2.2.1 Biometano

O conseqüente enriquecimento de CH_4 no biogás pode mudar sua classificação para outro combustível, o biometano. O órgão que regula a qualidade do

biometano no Brasil é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução ANP N°8, de 30.1.2015 – DOU 2.2.2015. o gás deve ser odorizado e ter, no mínimo, 90% de metano em sua composição. Os limites variam para regiões norte e nordeste. A composição total bem como o método normativo encontra-se na TABELA 1.

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES PARA BIOMETANO

Característica	Limite em cada Região			Norma	
	Norte	Nordeste	Outros	NBR	ISO
Poder Calorífico Superior	34.000 a 38.400 kJ/m ³	35.000 a 43.000 kJ/m ³		15213	6976
Metano, mín.	90,0 %mol			14903	6974
Oxigênio, máx.	0,8 %mol				
CO ₂ , máx.	3,0 %mol				
CO ₂ +O ₂ +N ₂ , máx.	10 %mol				
Enxofre Total, máx.	70 mg/m ³			15631	6323-3 6326-5 19739
H ₂ S, máx.	10 mg/m ³				6326-3 19739
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	-39°C		45°C	15765	6327 10101-2 10101-3 11541

FONTE: ANP, 2015

Como relatado anteriormente, o enriquecimento do biogás acontece por sua purificação, separando os gases indesejáveis (como CO₂, H₂S e gases traço). Geralmente, essa separação descarta o dióxido de carbono retirado da mistura, emitindo-o para atmosfera. Uma das maneiras de reutilização do CO₂ está na produção do CH₄ a partir da Reação de Metanação do CO₂, agregando valor ao “resíduo” gerado pela purificação do metano (HOEKMAN et al., 2010).

2.2.2 Purificação e Enriquecimento do Biogás

O biogás apresenta elementos contaminantes em sua composição que variam em fração dependendo da sua origem (aterros sanitários, resíduos animais, entre outros) que podem ser prejudiciais ao meio ambiente, corrosivos e tóxicos, e devem ser retirados antes de sua utilização (CAPA et al., 2020; FREITAS et al, 2019).

Existem, basicamente, dois tipos de tratamento envolvendo o biogás: purificação e enriquecimento. A retirada de compostos contaminantes é conhecida como purificação e visa, principalmente, a remoção de H₂S e NH₃. O enriquecimento do biogás é feita pela diminuição/remoção de CO₂ da composição visando, aumentar seu poder calorífico (obtendo o biometano, por exemplo) e, além disso, a captura do CO₂ permite utilizá-lo em outros processos como na Reação de Metanação (AWE et al., 2017; JIANG et al., 2017).

A purificação do biogás deve ser realizada antes do enriquecimento. Existem vários métodos de remoção do H₂S, alguns autores separam os métodos em aqueles que envolvem processos biológicos e aqueles que envolvem fenômenos físico-químicos; outros separam em processos realizados antes ou depois da biodigestão. Na TABELA 2, estão relatados os principais métodos de remoção do H₂S bem como as principais vantagens e desvantagens de cada processo (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009; AWE et al., 2017; RYCKEBOSCH et al., 2011).

TABELA 2 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE H₂S

Método	Vantagens	Desvantagens
Biológico com O ₂ /ar (no filtro, no purificador ou no digestor)	<ul style="list-style-type: none"> - Sem utilização de produtos químicos; - Não são necessários equipamentos especiais; - Operação e manutenção simples. 	<ul style="list-style-type: none"> - O excesso de O₂/N₂ dificulta no enriquecimento e purificações adicionais; - O excesso de ar pode causar explosões.
FeCl ₃ /FeCl ₂ /FeSO ₄ (digestor)	<ul style="list-style-type: none"> - Investimento com baixo custo (tanque de armazenamento e bomba de dosagem); - Baixo consumo elétrico e térmico; - Operação e manutenção simples; - Técnica compacta; - Remove ar; 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa eficiência (100 – 150 cm³.m⁻³); - Alto custo de operação; - Altera o pH/temperatura no biodigestor; - Dificuldade em corrigir as dosagens.

Método	Vantagens	Desvantagens
Fe ₂ O ₃ /Fe(OH) ₃ – lã de aço com ferrugem	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de remoção acima de 99%; - Regenerativo; - Processo simples; - Captura de mercaptanos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensível à água; - Risco de incêndio ao regenerar; - Perda de eficiência com o tempo; - Libera poeira tóxica.
Absorção em água	<ul style="list-style-type: none"> - Resulta em concentrações de H₂S menores que 15 cm³.m⁻³; - Remove CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica complexa; - Possível entupimento da coluna de absorção.
Absorção química (NaOH, FeCl ₃)	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo consumo elétrico; - Volume, bombas e vasos menores (comparado com a absorção em água). 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento e operação; - Técnica complexa; - Não é regenerativa. - Perdas de CH₄.
Absorção química (Fe(OH) ₃ , Fe-EDTA, Coob)	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de remoção acima de 95%; - Regenerativo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica complexa; - Regeneração leva a precipitações; - Perdas de CH₄; - Acúmulo de tiosulfatos.
Membranas	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de remoção acima de 98%; - Remove CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de operação e manutenção; - Técnica complexa.
Filtros biológicos	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de remoção acima de 97%; - Baixo custo operacional. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita de tratamentos extras.
Adsorção em carvão ativado	<ul style="list-style-type: none"> - Resulta em concentrações de H₂S menores que 3 cm³.m⁻³; - Técnica compacta; - Alta capacidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento e operação; - Perda de CH₄; - Resíduo permanece até 850°C.

FONTE: ADAPTADO DE RYCKEBOSCH et al., 2011.

A escolha do método a ser utilizado vai depender das especificações requeridas do biogás e deve ser levado em conta, o método de remoção de CO₂, tendo em vista que alguns processos conseguem remover ambos. Na TABELA 3, estão demonstrados os métodos de remoção de CO₂ para o enriquecimento do biogás (AWE et al., 2017; RYCKEBOSCH, DROUILLON e VERVAEREN, 2011).

TABELA 3 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CO₂

Método	Vantagens	Desvantagens
Absorção com água	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de H₂S (se a concentração for menor que 300 cm³.m⁻³); - Operação simples; - Possível de regeneração; - Capacidade ajustável; - Baixa perda de CH₄. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento e operação; - Crescimento bacteriano pode gerar entupimentos; - Baixa flexibilização à variação do gás de entrada.
Absorção com polietilenoglicol	<ul style="list-style-type: none"> - Remove H₂S, NH₃, HCN e H₂O; - Possível de regeneração; - Baixa perda de CH₄. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento e de operação; - Reduz a operação quando o glicol diluí em água; - Operação complexa.
Absorção química com aminas	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiência; - Possível de regeneração; - Baixa perda de CH₄ (<0,1%). 	<ul style="list-style-type: none"> - Regeneração térmica; - Problemas com corrosão; - Precipitação de sais.
PSA/VSA	<ul style="list-style-type: none"> - Gás de saída apresenta entre 95% e 98% de CH₄; - Remoção de H₂S; - Baixo uso de energia; - Regenerativo; - Permite baixa capacidade; - Tolerante às impurezas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Exige maior controle operacional.
Membranas (gás/gás, gás/líquido)	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de H₂S e água; - Operação e construção simples; - Gás/Gás: Gás de saída apresenta acima de 96% de CH₄; - Gás/Líquido: Eficiência de remoção acima de 97%; - Baixo custo de investimento e operação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requer muitas etapas; - Perda de CH₄;
Separação criogênica	<ul style="list-style-type: none"> - Obtenção de CH₄ e CO₂ de alta pureza; - Fácil obtenção posterior de biometano líquido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento e operação.
Remoção biológica	<ul style="list-style-type: none"> - Remove o H₂S; - Sem subprodutos indesejáveis. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessária adição de H₂;

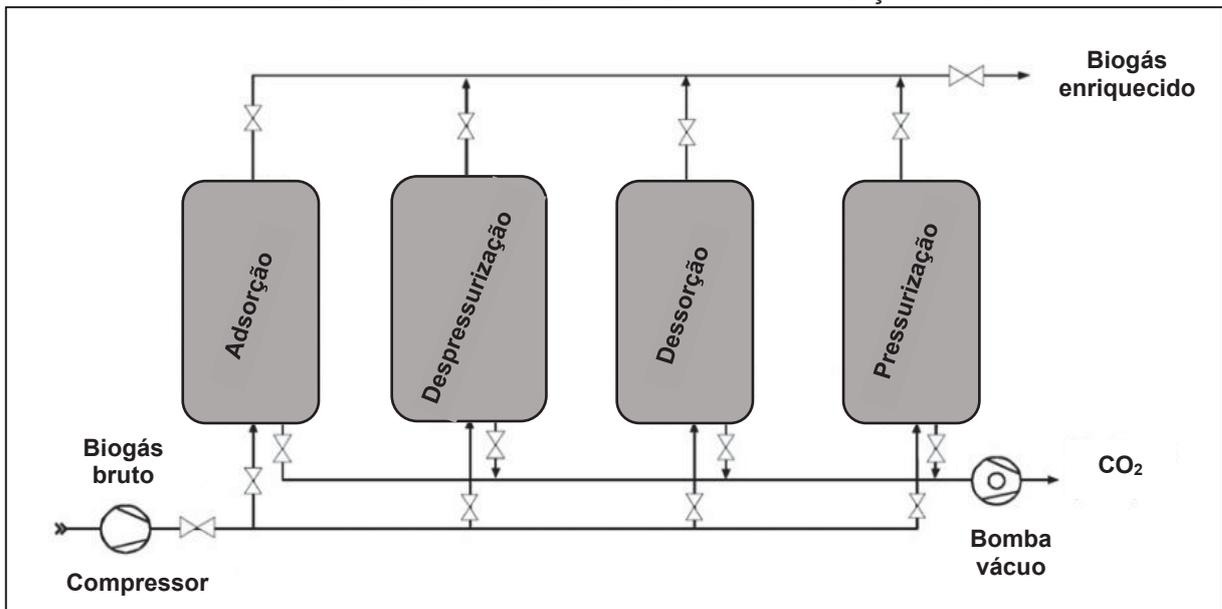
FONTE: ADAPTADO DE RYCKEBOSCH et al., 2011.

O enriquecimento do biogás realizado pelo método PSA (Adsorção por Balanço de Pressão - *Pressure Swing Adsorption*) é o mais conhecido e mais comumente utilizado devido seu baixo custo, operação simples, equipamento compacto e flexibilidade para se adequar às estipulações requeridas de cada planta de geração de biogás. Como a pressão em biodigestores é baixa, o VSA (Adsorção por Oscilação a Vácuo – *Vacuum Swing Adsorption*) também é comumente utilizado por sua alta eficiência energética. É possível obter uma alta pureza de CO₂ capturado (>99%) e, ao mesmo tempo, “elevar” a concentração de CH₄ (>98%). É possível, ainda, acoplar o VSA e o PSA para obter melhores resultados (AUGELLETTI et al., 2016; AWE et al., 2017; RYCKEBOSCH, DROUILLON e VERVAEREN, 2011).

PSA e VSA utilizam colunas preenchidas com materiais que possuem alta seletividade para o CO₂ (os mais comuns: carvão ativado, sílica gel, alumina e zeólita) visando a adsorção dos gases CO₂, N₂ e O₂ a altas pressões (aproximadamente 800 KPa), separando-os do gás metano. As moléculas passam, posteriormente, por dessorção a pressões mais baixas (no caso do PSA), ou a vácuo (no caso do VSA). Os gases separados passam, ou não, por outras purificações e são armazenados para utilização em outros processos, tal como na Reação de metanação, dito anteriormente (AUGELLETTI et al., 2016; RYCKEBOSCH, DROUILLON e VERVAEREN, 2011).

Na FIGURA 5, uma demonstração simplificada da configuração PSA acoplado ao VSA.

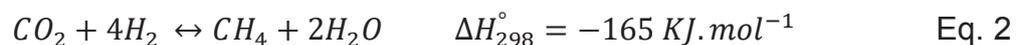
FIGURA 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA CONFIGURAÇÃO PSA/VSA



FONTE: ADAPTADO DE RYCKEBOSCH, DROUILLON e VERVAEREN, 2011

2.3 METANAÇÃO DO CO₂

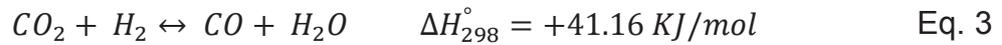
A Reação de Metanação do CO₂, também conhecida como Reação de Sabatier, trata-se da produção de metano sintético (CH₄) a partir de uma reação catalítica, utilizando dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂), desenvolvida por Sabatier em 1910. A reação está descrita na Eq. 2. A rota biológica possui algumas vantagens como: ocorrer a baixas temperaturas, com facilidade de operação e manutenção, e por permitir pequenas parcelas de impurezas no gás de alimentação, porém, apresenta como principal desvantagem uma cinética reacional desfavorável, o que dificulta sua implementação em grandes escalas (GHAIB e BEM-FARES, 2018; HOEKMAN et al., 2010; NISHIMURA et al., 1992):



A cinética da reação é desfavorecida significativamente tendo em vista que, a molécula de CO₂ apresenta alta estabilidade devido às suas ligações duplas (O=C=O) que demandam grandes quantidades de energia para romper. Por isso, faz-se necessário o uso de catalisadores (DU et al., 2007; MEBRAHTU et al., 2019).

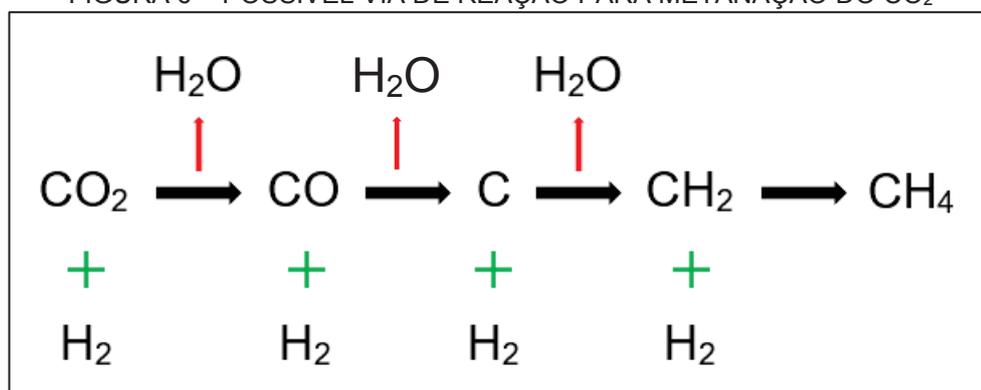
Dependendo dos catalisadores utilizados e das condições de reação impostas ao sistema, a hidrogenação do dióxido de carbono pode produzir monóxido de

carbono (CO) pela Reação de *Shift* Inversa ou Reação de Vapor de Água, demonstrada abaixo na Eq. 3 (GARBARINO et al., 2014):



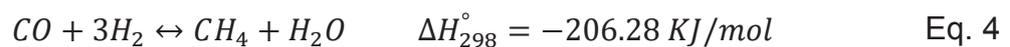
A reação acima, também pode ser um “passo intermediário” para a metanação do CO₂, como demonstrado na FIGURA 6 (PARK e McFARLAND, 2019).

FIGURA 6 – POSSÍVEL VIA DE REAÇÃO PARA METANAÇÃO DO CO₂



FONTE: ADAPTADO DE PARK E McFARLAND, 2019.

Nesse caso, a reação final seria precedida pela reação de metanação do CO na Eq. 4, abaixo (GARBARINO et al., 2014):



Sabe-se que algumas reações paralelas podem ocorrer durante o processo reacional, tais como: metanação do CO, reforma inversa, reação de Boudouard, reação de *Shift*, quebra do metano, redução do CO e redução do CO₂. Na TABELA 4 – , estão listadas as possíveis reações relacionadas à metanação do CO₂ (GAO et al., 2012).

TABELA 4 – POSSÍVEIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA METANAÇÃO DO CO₂

Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)	Tipo
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.3	Metanação do CO
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165.0	Metanação do CO₂
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247.3	Reforma inversa
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4	Reação de Boudouard
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2	Reação de <i>Shift</i>
$\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	74.8	Quebra do metano
$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131.3	Redução do CO
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90.1	Redução do CO₂
$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$	-	-
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$	-	-

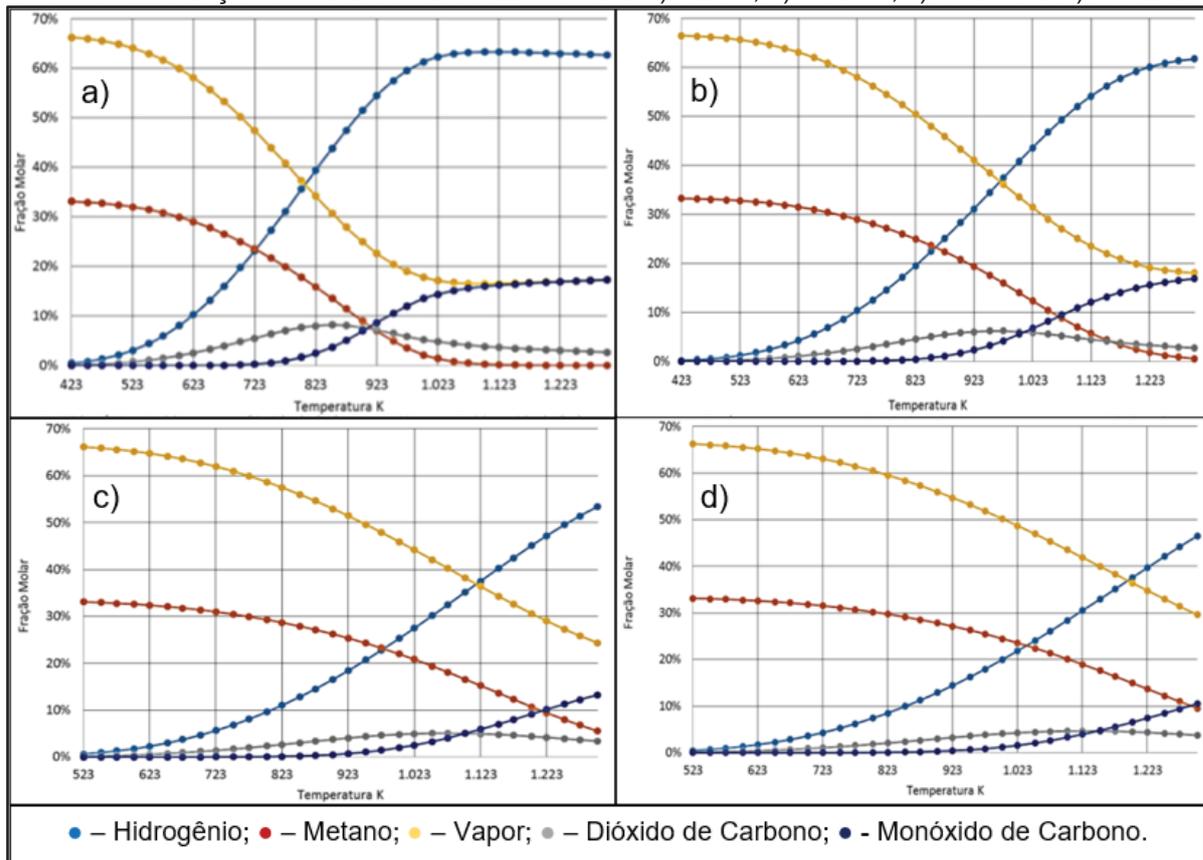
FONTE: GAO et al., 2012.

LOZANO et al. (2016), formularam uma equação envolvendo a reação de Sabatier e a Reação de *Shift* Inversa e realizaram uma simulação computacional teórico que permite visualizar como a pressão e temperatura interferem nos produtos obtidos. Na FIGURA 7, os resultados obtidos a pressões iguais a 1 bar, 10 bar, 50 bar e 100 bar com a temperatura variando entre 423 K e 1123 K.

Em geral, a metanação do CO₂ foi favorecida com as temperaturas mais baixas. Em pressão atmosférica, a fração molar do monóxido de carbono permaneceu-se zero com temperaturas menores que 500 °C mantendo uma alta seletividade para o metano. Como observado na FIGURA 7, diminuindo a pressão do sistema reacional é possível trabalhar com temperaturas mais baixas, proporcional à redução da pressão, sem que haja uma diferença significativa na fração molar do metano (GAO et al., 2012; LOZANO et al., 2016; MEBRAHTU et al., 2019).

O equilíbrio da reação indica que a razão entre os reagentes, H₂/CO₂, é igual a 4. Estudos sugerem que a escolha da razão dos reagentes seja relacionada ao catalisador que será utilizado (GAO et al., 2012; HUBBLE et al., 2016; ZHANG et al., 2013).

FIGURA 7 – FRAÇÃO MOLAR PARA PRESSÃO DE a) 1 BAR, b) 10 BAR, c) 50 BAR E d) 100 BAR

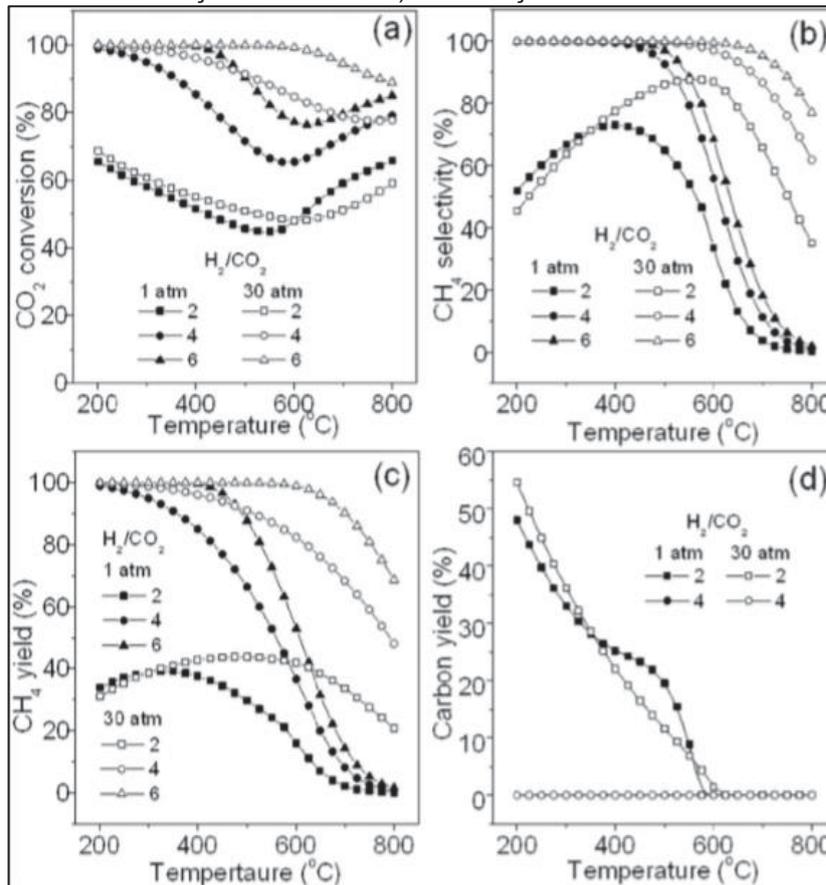


FONTE: LOZANO et al., 2016.

Razões menores mostram maior tendência a formação de carbono, por outro lado, razões maiores diminuem a formação de carbono e podem tornar excessivo o hidrogênio. Nesse caso, pode-se obter uma outra classificação de biocombustível, o hidrometano (*Hythane*) ou biohidrometano (obtido a partir do biometano e do biohidrogênio) com um poder calorífico superior ao do biometano. Contém entre 10% e 25% de hidrogênio em sua composição e tem sido utilizado comercialmente como combustível veicular nos EUA e Índia (ARANTES, 2018; FULTON, et al., 2010; LIU et al., 2012).

Gao et al. (2012), analisaram a relação entre razão dos reagentes, pressão e temperatura e como esses parâmetros influenciam na conversão do CO_2 , seletividade do CH_4 , produção do CH_4 e produção de carbono, teoricamente, FIGURA 8. Observa-se que razões H_2/CO_2 maiores, resultam em maiores conversões de CO_2 e maior seletividade para o CH_4 .

FIGURA 8 –EFEITO DA RAZÃO, TEMPERATURA E PRESSÃO NA
 a) CONVERSÃO DO CO₂, b) SELETIVIDADE DO CH₄, c)
 PRODUÇÃO DE CH₄ E d) PRODUÇÃO DE CARBONO



FONTE: GAO et al., 2012

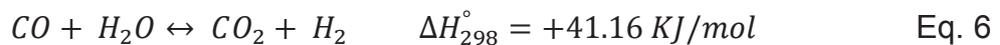
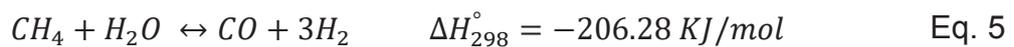
Nota-se que, em relação a pressão, a 1 atm os resultados são melhores ou tão bons quanto às reações com 30 atm em temperaturas menores. A conversão de CO₂ com uma razão de H₂/CO₂ iguais a 6:1 e 2:1 a 1 atm atingiram 100%, sendo que a primeira manteve esse valor até uma temperatura de 400 °C. O mesmo acontece na seletividade para o CH₄, porém, com razões 6:1 e 4:1. Além disso, a pressão menor obteve uma menor produção de carbono depositado até 400 °C.

2.3.1 Hidrogênio Renovável

O hidrogênio é considerado um combustível limpo, por outro lado, é importante saber que sua produção pode impactar o meio ambiente negativamente. Sua produção pode ocorrer por uma série de processos renováveis (como a hidrólise da água, processos biológicos, entre outros) ou não-renováveis (como na reforma do

gás natural, gaseificação de carvão, entre outros) (CANAN e IBRAHIM, 2014; KORONEOS et al., 2004; LEVIN et al., 2010).

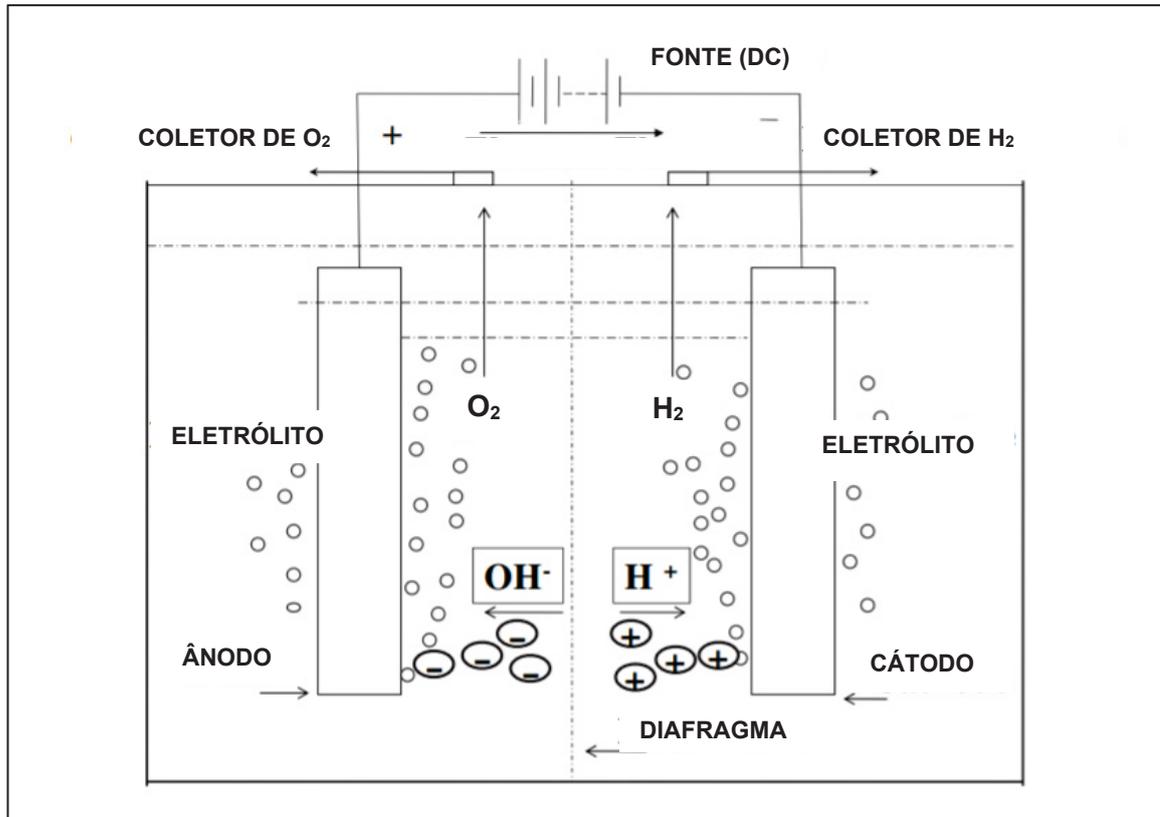
No mundo, cerca de 95% do hidrogênio produzido envolve recursos não-renováveis sendo extraído do gás natural por meio de processos catalíticos endotérmicos a altas temperaturas, conhecido como Reforma a Vapor. Nesse processo, o gás natural passa por dessulfurização, é misturado com vapor de água em um reator aquecido e gera CO e H₂, como demonstrado na Eq. 5. Após essa etapa, uma reação catalítica, conhecida como reação de *Shift*, converte o CO e H₂O em H₂ e CO₂ (Eq. 6). O gás resultante é purificado, eliminando gases indesejáveis. Nessa técnica, o gás natural atua como matéria-prima e como combustível para aquecer o reator. Para cada tonelada de hidrogênio produzido, são liberadas 2,5 toneladas de CO₂ (AMIRANTE, 2017; CANAN e IBRAHIM, 2014; HOSSEINE e ABDUL, 2016; LEVIN et al., 2010).



Para que a reação de metanação do CO₂ ocorra de maneira totalmente renovável, é necessário que haja, além da captura de CO₂, a utilização de H₂ renovável. Considerando as alternativas de produção de hidrogênio por meios renováveis, a eletrólise da água é a tecnologia mais simples e a forma de produzir grandes quantidades de hidrogênio ultrapuro (>99,999%) sem emitir os subprodutos associados aos combustíveis fósseis. O processo requer apenas água e energia elétrica, que nesse caso, pode ser proveniente de outras fontes renováveis de energia (como usinas hidrelétricas, que possuem ambos os componentes necessários para eletrólise), evitando emissões direta de CO₂. (ABDIN et al., 2020; TURNER et al. 2008; VERAS et al., 2017).

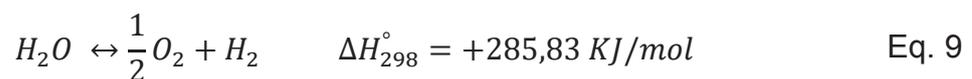
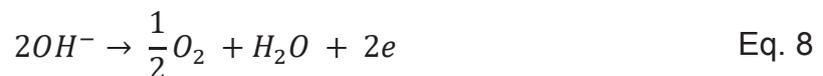
A eletrólise da água consiste em uma reação eletroquímica cuja água é convertida em hidrogênio e oxigênio quando submetida a uma corrente elétrica. Essa corrente elétrica passa pelo ânodo e o cátodo que estão imersos na água, como representado pela FIGURA 9 (TURNER et al., 2008; ZENG e ZHANG, 2010).

FIGURA 9 – ESQUEMA DE UM SISTEMA DE ELETRÓLISE DA ÁGUA BÁSICO



FONTE: ADAPTADO DE ZENG e ZHANG, 2010.

As semirreações que ocorrem no cátodo e no ânodo estão representadas na Eq. 7 e Eq. 8, respectivamente. A reação geral da eletrólise está demonstrada na Eq. 9 (ZENG e ZHANG, 2010).



Em relação à utilização de reagentes renováveis na reação de metanação do CO_2 , sabe-se que após o biogás ser purificado, o CO_2 retirado da mistura é descartado; sabe-se, também, que o transporte de gás H_2 é um desafio devido seu armazenamento dificultoso, por ser a molécula mais leve e de mais baixa densidade do universo (1 kg de gás H_2 ocupa, aproximadamente, 11 m^3). Nesse sentido, fazer

com que a produção de H₂ por eletrólise seja alocado onde acontece a purificação do biogás (e o descarte de CO₂) pode ser uma alternativa de interesse ambiental e energético (ANDERSSON e GRÖNKVIST, 2019; HOEKMAN et al., 2010; SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001).

2.4 CATALISADORES

A alta estabilidade do dióxido de carbono faz com que a cinética da reação de metanação seja baixa, tornando necessário a utilização de catalisadores eficientes para viabilizar sua conversão. Os catalisadores presentes na reação de metanação são, em grande maioria, compostos por metais da família VIII B da tabela periódica (entre eles, Ni, Fe, Ru, Rh) suportados em compostos com grande área superficial (entre eles, Al₂O₃, CeO₂, SiO₂) (STANGELAND et al., 2017).

O catalisador mais utilizado segundo Ghaib e Ben-Fares para esse tipo de reação é o Ni/Al₂O₃ devido ao fato de que o Ni é altamente ativo e seletivo para o metano e o Al₂O₃ por sua alta capacidade de dispersar espécies metálicas. Na TABELA 5, são descritos os catalisadores mais comumente usados para reação de metanação.

TABELA 5 – CATALISADORES USADOS NA METANAÇÃO

Suporte	Metal
Al ₂ O ₃	Ni, Pd, Rh, Ru/Mn/Cu, Ru/Mn/Fe
CeO ₂	Ru
CeO ₂ – ZrO ₂	Ni
La ₂ O ₃	Ni
MgO	Ni
SiO ₂	Co, Fe, Ni
TiO ₂	Ni, Ru
Zeólitas	Ni
ZrO ₂	Ni

FONTE: Adaptado de GHAIB e BEN-FARES, 2018

O níquel utilizado como base dos catalisadores é bastante estudado pela indústria por ser um material de baixo custo e de fácil obtenção. O desempenho dos catalisadores na reação de metanação está relacionado a vários parâmetros, tais como: suporte escolhido, efeito de deposição no níquel e o método de preparação. O níquel nano particulado é necessário sabendo-se que quanto maiores as partículas

de níquel, maior produção de monóxido de carbono, ou seja, maior favorecimento da reação de *Shift* Inversa e maior possibilidade de desativação do reator por deposição de coques (AZIZ et al., 2015).

A TABELA 6 mostra alguns dos estudos envolvendo os catalisadores utilizados na reação de metanação e os parâmetros de reação: temperatura, pressão, razão dos reagentes e velocidade espacial; além disso, a seletividade dos catalisadores para o metano e a conversão de CO₂ a partir da reação de metanação.

TABELA 6 – CATALISADORES, PARÂMETROS REACIONAIS E RESULTADOS

Catalisador	T(°C)	Proporção dos Gases de Entrada	Velocidade Espacial (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)	P (atm)	XCO ₂ (%)	SCH ₄ (%)	Fonte
10%Ni/γ-Al ₂ O ₃ nano	350	3.5H ₂ :1CO ₂	9000	1	70	92	Rahmani et al., 2013
15%Ni/γ-Al ₂ O ₃ nano	350	3.5H ₂ :1CO ₂	9000	1	72	99	Rahmani et al., 2013
12%Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	360	3.5H ₂ :1CO ₂	8100	1	69,8	100	Cai et al., 2011
10%Ni/α-Al ₂ O ₃	450	4H ₂ :1CO ₂	10000	1	81	100	Tada et al., 2012
10%Ni/CeO ₂	350	4H ₂ :1CO ₂	10000	1	90	100	Tada et al., 2012
10%Ni/TiO ₂	450	4H ₂ :1CO ₂	10000	1	76	98	Tada et al., 2012
10%Ni/MgO	450	4H ₂ :1CO ₂	10000	1	70	97	Tada et al., 2012
15%Ni/TiO ₂	260	12H ₂ :3CO ₂ :5Ar	2400	1	96	99	Liu J. et al., 2013
15%Ni - 2%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	350	4H ₂ :1CO ₂	15000	1	85	100	Liu H. et al., 2012
Ni/SiO	250	2H ₂ :1CO ₂	7200	1	90	100	Zhang et al., 2013
20%Ni/H-Al ₂ O ₃ -400	300	4H ₂ :1CO ₂	2400	1	99	99	He et al., 2013
Pd-Fe/SiO ₂	450	4H ₂ :1CO ₂	6120	1	44,7	2,8	Park e McFarland, 2019
Pd-Ni/SiO ₂	450	4H ₂ :1CO ₂	6120	1	50,5	89	Park e McFarland, 2019
Ni/SiO ₂	450	4H ₂ :1CO ₂	6120	1	36,8	81,8	Park e McFarland, 2019
12%Ni/Al ₂ O ₃	400	4H ₂ :1CO ₂	40000	1	85	100	Stangeland et al., 2017

Catalisador	T(°C)	Proporção dos Gases de Entrada	Velocidade Espacial (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)	P (atm)	XCO ₂ (%)	SCH ₄ (%)	Fonte
40%Ni/Nb ₂ O ₅	350	4H ₂ :1CO ₂	750	1	92	99	Gnanakumar et al., 2018
15%Ni/RHA-Al ₂ O ₃	500	4H ₂ :1CO ₂	30000	1	63	90	Chang et al., 2003
20%Ni/RHA-Al ₂ O ₃	500	4H ₂ :1CO ₂	30000	1	65	63	Chang et al., 2003
1%Ni/MCM-41	300	2,6H ₂ :1CO ₂	5760	1	4,7	85,1	Du et al., 2007
3%Ni/MCM-41	400	2,6H ₂ :1CO ₂	5760	1	16,8	96,1	Du et al., 2007
10% Ni/La ₂ O ₃	380	4H ₂ :1CO ₂	11000	15	100	100	Huanling et al., 2010
40.4%Ni/Al ₂ O ₃	220	4H ₂ :1CO ₂ :1,7N ₂	9600	10	61,1	99,2	Hwang et al., 2012
15%Ni/Al ₂ O ₃ nano	325	4H ₂ :1CO ₂	60000	1	64	98	Sun et al., 2017
1%Ni/MCM-41	350	3H ₂ :1CO:1N ₂	12000	1	21,4 ^a	28,2	Zhang et al., 2013
4%Ni/MCM-41	350	3H ₂ :1CO:1N ₂	12000	1	82,6 ^a	72,8	Zhang et al., 2013
7%Ni/MCM-41	350	3H ₂ :1CO:1N ₂	12000	1	100 ^a	83,0	Zhang et al., 2013
10%Ni/MCM-41	350	3H ₂ :1CO:1N ₂	12000	1	100 ^a	86,4	Zhang et al., 2013
13%Ni/MCM-41	350	3H ₂ :1CO:1N ₂	12000	1	85,3 ^a	72,4	Zhang et al., 2013
10%Ni/MCM-41 impregnado	350	3H ₂ :1CO:1N ₂	12000	1	97,9 ^a	88,2	Zhang et al., 2013
20%Ni/MCM-41	420	4H ₂ :1CO ₂	9000	1	63,6	97	Wang et al., 2018
20%Ni-5%CeO ₂ /MCM-41	420	4H ₂ :1CO ₂	12000	1	75	97	Wang et al., 2018
20%Ni-10%CeO ₂ /MCM-41	420	4H ₂ :1CO ₂	12000	1	80	100	Wang et al., 2018
20%Ni-20%CeO ₂ /MCM-41	380	4H ₂ :1CO ₂	9000	1	85,6	99,8	Wang et al., 2018
20%Ni-30%CeO ₂ /MCM-41	420	4H ₂ :1CO ₂	12000	1	80	100	Wang et al., 2018
NiFeAl ₂ O ₃ -(NH ₄) ₂ CO ₃	220	4H ₂ :1CO ₂ :1,7N ₂	9600	10	58,5	99,5	Hwang et al., 2013
NiFeAl ₂ O ₃ -NaOH	220	4H ₂ :1CO ₂ :1,7N ₂	9600	10	49,1	99,6	Hwang et al., 2013

Catalisador	T(°C)	Proporção dos Gases de Entrada	Velocidade Espacial (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)	P (atm)	XCO ₂ (%)	SCH ₄ (%)	Fonte
Haldor Topsøe PK-7R (comercial)	350	4H ₂ :1CO ₂	10000	-	60	-	Hoekman et al., 2009
Haldor Topsøe PK-7R (comercial)	350	2H ₂ :1CO ₂	10000	-	80	-	Hoekman et al., 2009
20%Co/SSP	220	20H ₂ :2CO ₂ :8Ar	18000	1	27	89,5	Janlamool et al., 2011
20%Co/MCM-41	220	20H ₂ :2CO ₂ :8Ar	18000	1	28	91,4	Janlamool et al., 2011
20%Co/Ti-SSP	220	20H ₂ :2CO ₂ :8Ar	18000	1	16	92,1	Janlamool et al., 2011
20%Co/Ti-MCM-41	220	20H ₂ :2CO ₂ :8Ar	18000	1	34	94,9	Janlamool et al., 2011
1%Ni/MCM-41	300	4H ₂ :1CO ₂ :45He	19200	1	12,4	69,4	Yang et al., 2005

XCO₂: conversão de CO₂ obtido em cada experimento;

SCH₄: seletividade do catalisador para o metano obtido em cada experimento;

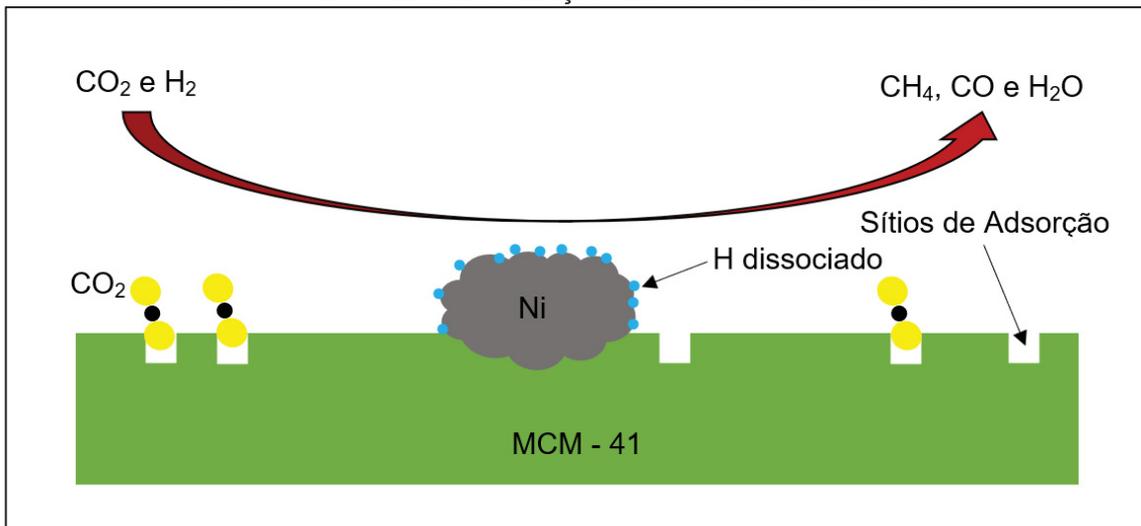
^a: conversão de CO;

- : valores não informados.

O catalisador MCM-41 carregado com metal também é uma opção estimada para esse tipo de reação. O MCM-41 é um material mesoporoso que apresenta grande área específica e um grande tamanho de poros que auxiliam a difusão molecular para dentro e fora de seus mesoporos. Considerando seus bons desempenhos na reação de metanação, Ni/MCM-41 é considerado um bom catalisador para reação de metanação do CO₂. Além disso, apresenta alta atividade catalítica e são termicamente estáveis (DU et al., 2007; LIU et al., 2009; PATTIYA et al., 2008; ZHANG et al., 2013).

Na FIGURA 10, uma demonstração de como os reagentes interagem com o catalisador Ni/MCM-41.

FIGURA 10 – ESQUEMA DA REAÇÃO EM CATALISADORES Ni/MCM-41



FONTE: ADAPTADO DE WANG et al., 2018.

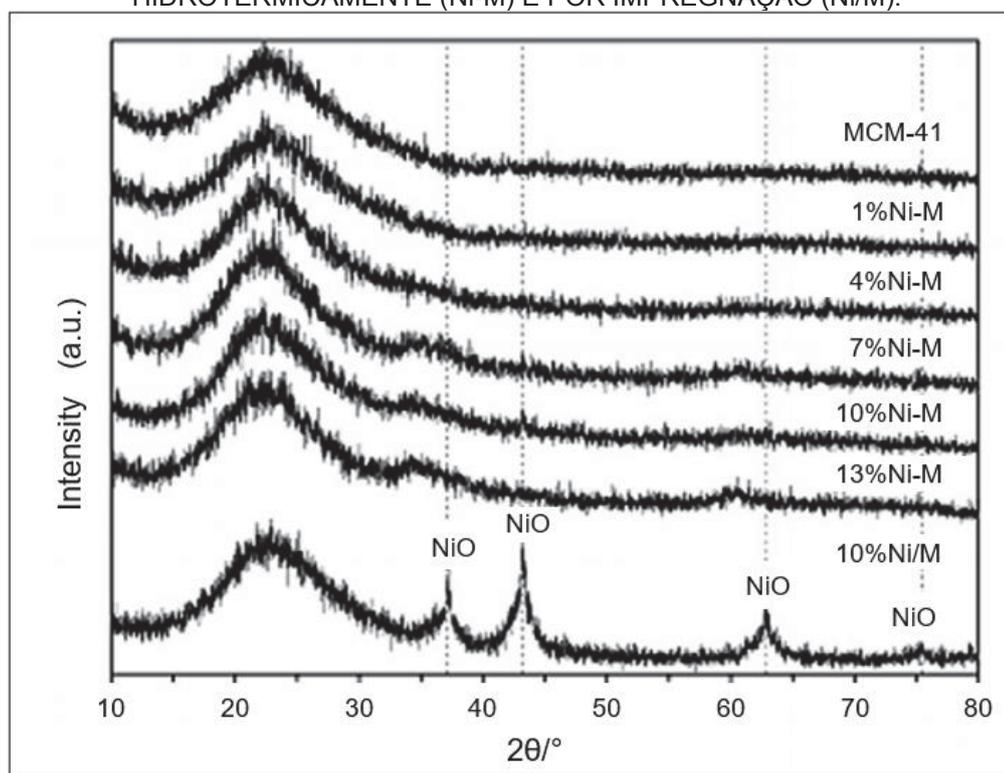
Du et al. (2007), avaliaram o uso de catalisadores Ni/MCM-41 contendo 1% e 3% de massa de níquel e sintetizados por troca iônica, variando a temperatura (400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C) e o tempo (30 min, 2 h e 2,5 h) de ativação. O catalisador com 1%Ni foi caracterizado com uma área superficial igual a 1480 m².g⁻¹, os resultados para o catalisador de 3%Ni não foram apresentados. Os experimentos ocorreram a pressão atmosférica em um reator de leito fixo de quartzo com temperaturas de 100 a 600 °C e velocidade espacial variando entre 5760 e 23000 mL.kg⁻¹.h⁻¹. A melhor seletividade (96,1%), conversão de CO₂ (16,8%) e conversão de H₂ (56,0%) foi obtido com o catalisador de 3%Ni/MCM-41 reduzidos com H₂ puro a 700 °C por 30 min, com velocidade espacial de 5760 mL.kg⁻¹.h⁻¹, temperatura reacional de 400 °C, com razão H₂/CO₂ igual a 2,6 e ativados com H₂ a 700 °C por 30 min.

Zhang et al. (2013), investigaram a performance de catalisadores Ni/MCM-41 contendo 1%, 4%, 7%, 10% e 13% de níquel sintetizados hidrotermicamente e reduzidos com H₂ a 600 °C por 2 h; e por impregnação (10%Ni/MCM-41) reduzido com H₂ a 500 °C por 2 h, no processo de hidrogenação de CO. Os catalisadores foram caracterizados com área superficial entre 560 e 976 m².g⁻¹ e volume de poros variando entre 0,59 e 1,14 cm³.g⁻¹. Os testes reacionais foram realizados com 0,5 g de catalisador carregados em um reator de leito fixo com proporção de gases reagentes igual a 3H₂:1CO:1N₂ e vazão espacial de 12000 mL.g⁻¹.h⁻¹; temperatura e pressão variando de 350 a 600 °C e de 0 a 1 MPa. Os melhores resultados foram obtidos com o catalisador 10%Ni/MCM-41, sintetizado hidrotermicamente, à 350 °C e 0 MPa, com

conversão de CO igual a 100% e seletividade para o CH₄ igual a 86,4%. Além disso, o catalisador manteve uma atividade estável em até 100 h de reação. O catalisador 10%Ni/MCM-41 sintetizado por impregnação obteve resultados semelhantes à mesma pressão e temperatura, com conversão de CO igual a 97,9% e seletividade para o CH₄ igual a 88,2%. A estabilidade do catalisador impregnado não foi estudada no trabalho.

A análise de Difractometria por raio X realizados nos catalisadores utilizados por Zhang et al. (2011), estão demonstrados na FIGURA 11. Observa-se que o catalisador com 10%Ni/MCM-41, sintetizado por impregnação, apresentou os picos em ângulos 2θ iguais a 37,18°, 43,20° e 62,84°.

FIGURA 11 – DRX DOS CATALISADORES Ni/MCM-41 SINTETIZADOS HIDROTÉRMICAMENTE (Ni-M) E POR IMPREGNAÇÃO (Ni/M).



FONTE: ZHANG et al., 2011

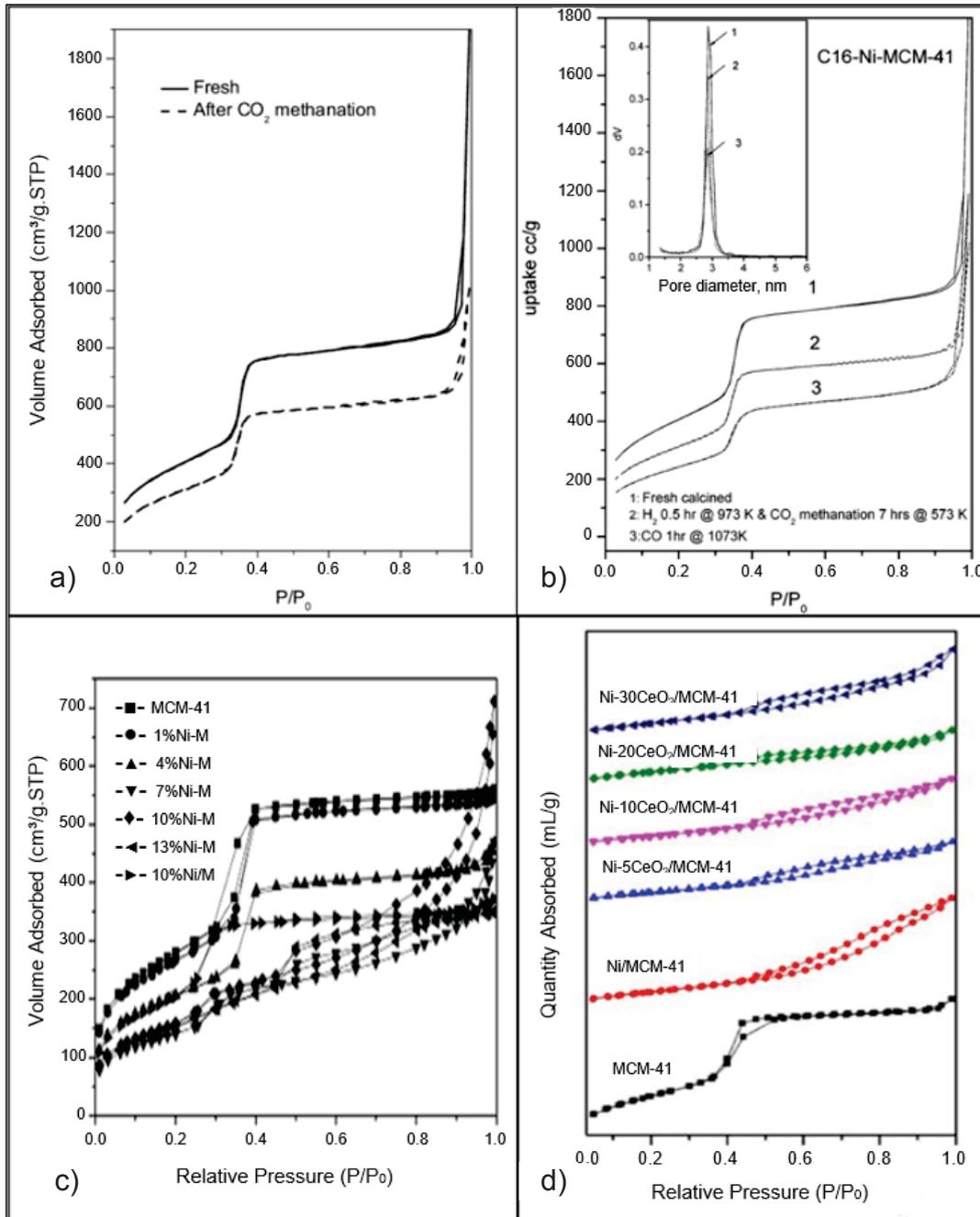
Wang et al. (2018), avaliaram o uso de catalisadores Ni-CeO₂/MCM-41 sintetizados pelo método de precipitação por deposição, com 20% de massa de níquel e CeO₂ contendo 0%, 5%, 10%, 20% e 30%, na reação de metanação do CO₂. A caracterização dos catalisadores resultou em áreas superficiais que variaram entre 245 e 319 m².g⁻¹, com volume de poro entre 0,31 e 0,60 mL.g⁻¹. Foram alocados 1 g de cada catalisador em um reator de leito fixo de quartzo e passaram por ativação

com H₂ (50 mL.min⁻¹) a 570 °C por 2 h. As reações foram conduzidas à pressão atmosférica e temperaturas variando entre 250 °C e 450 °C, com razão H₂/CO₂ igual a 4 e velocidade espacial variando entre 3000 e 21000 mL.g⁻¹.h⁻¹. Os melhores resultados foram obtidos com o catalisador 20%Ni-20%CeO₂/MCM-41, com conversão de CO₂ igual a 85,6% e seletividade para o CH₄ igual a 99,8% a 380 °C a 9000 mL.g⁻¹.h⁻¹. Os catalisadores promovidos com CeO₂ mostraram-se estáveis mesmo após 30 h de reação.

Yang et al. (2005), utilizaram catalisador com porcentagem de massa de 1% de níquel suportado em sílica mesoporosa MCM-41 sintetizado por troca iônica, na reação de metanação do CO₂. A caracterização do catalisador obteve resultados de área superficial igual a 1478 m².g⁻¹ e volume de poros igual a 3,043 cm³.g⁻¹. As reações foram realizadas em reator de leito fixo de quartzo utilizando 0,1 g de catalisador, com vazão de 19200 mL.g⁻¹.h⁻¹ variando a porcentagem de gás hélio, utilizado como complemento da mistura, nas seguintes proporções 4H₂:1CO₂:45He e 4H₂:1CO₂:7,5He, conduzidas com uma temperatura de 300 °C à pressão atmosférica. Antes da reação acontecer, o catalisador foi reduzido *in situ* com hidrogênio a 700 °C por 30 min. A melhor seletividade para o metano e conversão de CO₂ foram 69,4% e 12,4%, respectivamente, obtidos com a proporção 4H₂:1CO₂:45He.

Nos trabalhos, citados acima, sobre o catalisador de níquel suportado em MCM-41, os gráficos de isoterma encontrados são do Tipo IV com histerese, conforme classificação da IUPAC, típico de materiais mesoporoso. Na FIGURA 12, algumas das isotermas encontradas (DU et al., 2007; WANG et al., 2018; YANG et al., 2005; ZHANG et al., 2013).

FIGURA 12 – ISOTERMAS EM ESTUDOS SOBRE O CATALISADOR Ni/MCM-41.



FONTE: DU et al., 2007 (a); YANG et al., 2005 (b); ZHANG et al., 2013 (c); WANG et al., 2018 (d).

Janlamool et al. (2011), conduziram reações de metanação do CO₂ utilizando catalisadores com 20% de massa de cobalto suportado em SSP (sílica esférica), MCM-41, Ti-SSP e Ti-MCM-41, sintetizados por impregnação úmida. Os catalisadores foram caracterizados e resultaram em uma área superficial entre 126 e 637 m².g⁻¹ e volumes de poro que variaram entre 0,1004 e 0,4898 cm³.g⁻¹, sendo que os maiores valores foram encontrados no catalisador 20%Co/SSP. As reações ocorreram em um micro reator de leito fixo preenchido com 0,1 g de catalisador. Primeiramente, o

catalisador foi reduzido em H_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Após a ativação, a temperatura do reator foi reduzida para $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e a reação teve duração de 6 h, com uma velocidade espacial de $18 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, razão entre os gases $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{Ar}$ igual a 20:2:8 e à pressão atmosférica. Os melhores resultados de conversão de CO_2 (34%) e seletividade para o CH_4 (94,9%) foram obtidos pelo catalisador 20%Co/Ti-MCM-41.

Hoekman et al (2009), conduziram a reação de metanação do CO_2 com um catalisador comercial Haldor Topsøe PK-7R (20%Ni- Al_2O_3) variando temperatura (200 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$), razão de vazão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ (2:1, 4:1 e 6:1) e velocidade espacial (4000 a $19000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Antes da reação ocorrer, ativaram o catalisador com uma razão $0,5\text{H}_2:95,5\text{N}_2$ *in situ* a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 1 e 2 h. A melhor conversão de CO_2 obtida foi aproximadamente 80% com uma razão $6\text{H}_2:1\text{CO}_2$, temperatura entre 300 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade espacial igual a $10000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Os autores avaliaram, ainda, a influência da temperatura e razão dos gases reagentes; e os efeitos da velocidade espacial, ambos em relação à conversão de CO_2 . Concluíram que, em relação à conversão de CO_2 , razões maiores são favorecidas com o aumento da temperatura, todavia, razões menores são favorecidas quando a velocidade espacial aumenta.

Para esse trabalho, foi utilizado catalisador a base de Ni suportado em Si-MCM-41 por impregnação úmida com granulação inferior a $355 \mu\text{m}$, variando o teor metálico, em um reator de leito em "U". A síntese do catalisador é resumida em: preparo do suporte Si-MCM-41, impregnação úmida, calcinação e, por fim, granulação. Os catalisadores foram analisados bem como os produtos das reações, visando obter os resultados de seletividade, conversão dos reagente e o rendimento reacional.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

3.1.1 Preparo do Suporte Si-MCM-41

Para síntese do Si-MCM-41 foi utilizado o método de Grün et al. (1999). Esse método é vantajoso por ser de fácil reprodução, possível aplicação em larga e em pequena escala. Foi utilizado ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador, hidróxido de amônio como agente mineralizador e uma mistura etanol-água como solvente.

Para o preparo, foi adicionado 8,55 g de CTMABr em 128,25 mL de água ultrapura Milli-Q® e aquecido a 30 °C, sob agitação mecânica constante. Após a completa dissolução, foi adicionada uma mistura de 115,65 mL de hidróxido de amônio e de 240,75 mL de álcool etílico. Após 15 minutos de agitação em mesma temperatura, adicionou-se 17,25 mL de TEOS e aguardou-se reagir por 2 horas, mantendo agitação e temperatura. O gel obtido foi filtrado, seco em estufa por 48 horas a 60 °C, macerado e armazenado (GRÜN et al., 1999).

3.1.2 Impregnação Úmida

Para síntese dos catalisadores, foi utilizado o método de impregnação úmida, utilizando como sal precursor o nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para os suportes de Si-MCM-41.

O teor metálico analisado foi de 5 e 10% de níquel. O cálculo da quantidade utilizada no preparo dos catalisadores foi realizado a partir da Eq. 10, seguindo Mezalira (2011).

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \times m_{sup} \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \%_{met})} \quad \text{Eq. 10}$$

Sendo:

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

m_{sal} = massa do sal metálico (g);

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

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

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

Determinada a massa de sal a ser utilizada, adiciona-se a solução com os reagentes em um balão acoplado ao rotaevaporador. A solução final foi mantida sob agitação constante a 80 rpm a uma temperatura de 60 °C por um intervalo de tempo igual a 30 min, em seguida aciona-se a bomba a vácuo e elava-se a temperatura a 90 °C até que a água evapore (AGUIAR, 2017).

O suporte impregnado seca em estufa a 110 °C por um período de 24 h. Ao final da secagem, o suporte foi peneirado em malha de 0,106 mm e está pronto para calcinar.

3.1.3 Calcinação

A calcinação do catalisador em mufla acontece a 800 °C, seguindo tal rampa de temperatura (AGUIAR, 2017):

- Acréscimo de 3.0 °C por min até 200 °C por 60 min;
- Acréscimo de 3.0 °C por min até 500 °C por 60 min;
- Acréscimo de 5.0 °C por min até 800 °C por 240 min.

Dado o tempo de calcinação, os catalisadores são peletizados.

3.1.4 Granulação

Primeiramente, os catalisadores são prensados em uma prensa hidráulica modelo MARCON com capacidade total de 10 ton.

Foram separados porções de 1,7 g de catalisador e adicionado 2% de sua massa em estearato de magnésio (utilizado como material ligante). O catalisador, juntamente com o ligante são adicionados ao molde da prensa e em seguida prensados a uma pressão entre 2 e 3 toneladas.

Após essa etapa, são calcinados em mufla com uma rampa de temperatura de 20 °C.min⁻¹ até atingir 400 °C. Mantém-se nessa temperatura por 30 min até encerrar a calcinação.

Depois de retirado da mufla, os catalisadores são moídos em um almofariz com um pistilo e os grânulos resultantes peneirados em uma peneira granulométrica de malha igual a 355 μm .

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados por técnicas de fisissorção de nitrogênio (BET), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e análise termogravimétrica (ATG). Essas técnicas são utilizadas com o objetivo de determinar a área superficial do catalisador, morfologia do material, grau de cristalinidade, geometria e tamanho dos poros do catalisador.

3.2.1 Fisissorção de N_2 (BET)

Dentre as técnicas de caracterização, a Fisissorção de N_2 é empregada com o intuito de determinar a área superficial específica das amostras. Em catalise heterogênea, um fenômeno de superfície, é de extrema importância tendo em vista que a área superficial do material está diretamente ligada à atividade catalítica da amostra. Um catalisador com maior área superficial específica tem, possivelmente, uma melhor dispersão metálica. Para determinar tal área utiliza-se o cálculo dos diâmetros médios dos poros pelo método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET). O método consiste em obter propriedades dos sólidos através de isotermas de adsorção e dessorção no material (MEZALIRA, 2007).

Para tal análise, será utilizado o equipamento da marca Quantachrome®, modelo Nova2000e do Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Os catalisadores serão pré tratados submetidos a temperatura de 250 °C por 4 horas com pressão a vácuo para que não houvesse umidade no material.

3.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de análise por Difratometria de raios X torna-se necessária para determinação da estrutura cristalina dos catalisadores. Ainda, para avaliar como a

carga do metal afeta a dispersão e o crescimento cristalino, analisando o tamanho, a estrutura e o formato cristalino (CHANG, 2003).

A identificação da estrutura cristalina ocorre devido o ordenamento dos átomos em planos cristalinos separados entre si por uma distância de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A incidência em um cristal interage com os átomos da estrutura e origina uma difração que ocorre segundo a Lei de Bragg (Eq. 11), que relaciona o ângulo de difração do raio X e a distância dos planos que originaram, específico para cada fase cristalina (ALBERS et. al., 2001)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 11}$$

Sendo:

n: número inteiro;

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes;

d: distância interplanar;

θ : ângulo de difração.

Para análise, será utilizado um difratômetro Bruker, modelo D2-PHASER com amostras em forma de pó e com um intervalo de 2θ entre 5° e 70° , com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando-se a 30 kV, 10 mA e varredura contínua de $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$ (RIBEIRO et al., 2015).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Como toda microscopia, sua função é tornar visível o que é pequeno suficiente para ser invisível ao olho humano. As resoluções microscópicas são limitadas pelo efeito de difração devido ao comprimento de onda da radiação que incide na amostra. Para que a resolução da imagem seja aumentada, pode-se utilizar uma radiação com comprimentos de onda menores do que a luz visível. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados em microscópios comuns, o que permite um aumento na resolução da imagem da amostra a ser analisada (KESTEMNBACH, 1994).

Para este trabalho, será utilizado o equipamento FEI Quanta 440, da Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) campus Palotina. As amostras granuladas são espalhadas sobre as porta amostras contendo uma fita dupla face de carbono, posteriormente as amostras são secas e metalizadas com uma fina camada de ouro em sua superfície (através da deposição de íons conhecido como *sputtering*). As micrografias serão obtidas em diversas ampliações em módulo SE (*secondary electron*) com detector de elétrons retroespalhados.

Implementado ao MEV, a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) é uma análise semiquantitativa que propicia uma leitura dos elementos presentes em uma parte selecionada da amostra.

3.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Análise termogravimétrica é definida como uma técnica termoanalítica que acompanha a variação de massa de uma amostra em função de um tempo ou uma temperatura programada (DENARI e CAVALHEIRO, 2012)

Os equipamentos utilizados para termogravimetria são chamados de calorímetros e são, basicamente, compostos por uma balança analítica, um suporte de amostra (cadinho de platina, alumínio, entre outros), termopar, um forno, um sistema de gás de purga (para fornecer uma atmosfera inerte ou reativa) e um microcomputador/microprocessador para que seja inserido os parâmetros de análise (BEMBO FILHO, 2014).

Os ensaios de termogravimetria dos catalisadores serão realizados no laboratório de engenharia química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) campus Toledo/PR. A razão de aquecimento utilizada será de 10 °C a 900 °C com ar sintético como agente oxidante.

3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL

O reator utilizado para reação de metanação do CO₂ é alimentado por 3 cilindros de gases: dióxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os cilindros (1) apresentam reguladores de pressão e, os gases, fluem por uma tubulação de ¼" de aço inox 316 até o regulador de posto (2).

No regulador de posto é ajustado a vazão e a pressão dos gases para entrada no reator. A tubulação é ligada à entrada reator através de engates rápidos (3). Após sua entrada no reator, os gases passam por um misturador (4). Em seguida, a mistura gasosa entra no forno elétrico pré aquecedor (5), onde percorre 6 m de tubulação em espiral a uma temperatura 100 °C mais baixa do que a temperatura da reação.

Em sequência ao forno de pré-aquecimento, a mistura gasosa entra no forno principal (6), composto por um leito fixo tubular em “U” (7), onde encontra-se o catalisador.

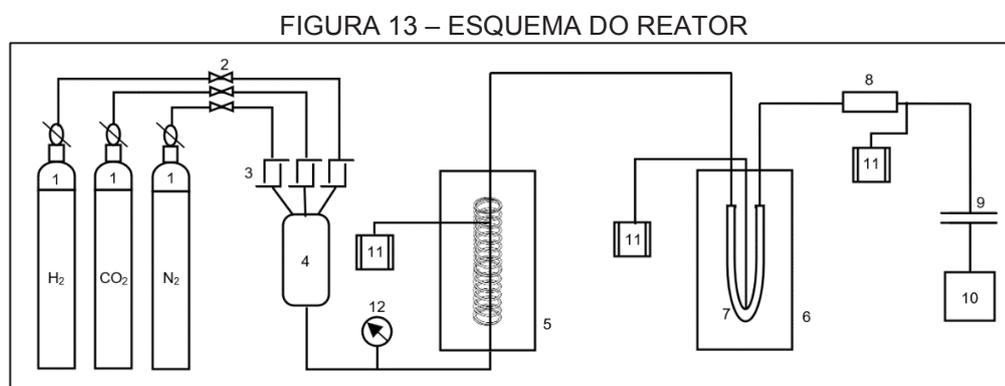
Saindo do leito, a mistura segue uma tubulação aquecida com uma resistência do tipo coleira (8) que envolve a mesma para que os produtos gerados permaneçam em sua fase gasosa até chegarem ao condensador (9).

O condensador é alimentado por um banho ultra termostático e apresenta em sua extremidade inferior um coletor de líquidos (10).

Por fim, os produtos gasosos são coletados em ampolas gasométricas e analisados em um cromatógrafo gasoso. Os produtos líquidos condensados são coletados para análise.

Todas as resistências presentes no reator (forno pré aquecedor, forno principal, resistência externa) são controladas por controladores digitais (11) conectados a termopares do tipo K e envolvidas com lã de rocha para reduzir perdas de energia. Além disso, o reator possui um manômetro para monitoramento da pressão reacional (12). A vazão de saída dos gases é monitorada através de um bolhômetro.

Na FIGURA 13, é possível identificar o esquema do reator utilizado.



FONTE: O autor (2020)

Na FIGURA 14, a imagem da unidade experimental.

FIGURA 14 – UNIDADE EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2020)

O leito utilizado, visto na FIGURA 15, apresenta uma tubulação de aço inox $\frac{1}{4}$ " com formato em "U" sendo 250 mm de altura e 50 mm de distância entre extremidades.

A preparação do leito começa com a pesagem do catalisador e de sílica em uma proporção de 1 g de sílica para 0,6 g de catalisador. Ambos são misturados e acrescentados no leito com ajuda de um funil de maneira que a mistura ocupe a parte inferior do leito, como demonstrado na figura. É inserido uma pequena quantidade (insuficiente para ocasionar um entupimento) de lã de quartzo no lado de saída do fluxo, evitando que o catalisador seja arrastado pelas tubulações do reator.

FIGURA 15 – LEITO REACIONAL



FONTE: O autor (2020)

Por fim, o leito é colocado no forno principal e o termopar no encaixe especificado. A entrada e a saída do leito contêm filtros para impedir que os catalisadores sejam carregados pelo fluxo de gás e impedir a passagem de qualquer tipo de impureza para dentro do leito.

3.4 TESTES CATALÍTICOS

3.4.1 Ativação do Catalisador

Com o catalisador no leito, passa-se um fluxo de gás N₂ (pureza >99,999% da Air Liquide) de 40 mL.min⁻¹ por um período de 30 min com finalidade de “limpar” a linha de possíveis gases indesejáveis, que possam contaminar o catalisador, e criar uma atmosfera inerte para iniciar a ativação.

A ativação foi realizada in situ com um fluxo de gás H₂ (pureza >99,999% da Air Liquide®) de 40 mL.min⁻¹ em todos os casos. O período de ativação e a temperatura do forno reacional foram 4 h e 600 °C, respectivamente. O forno pré aquecedor operou com uma temperatura de 500 °C em todas as ativações. Os valores foram determinados com base na literatura e em trabalhos do grupo de pesquisa do LABMATER – UFPR Setor Palotina levando em consideração os limites operacionais do reator (AGUIAR et al., 2019; BACH, 2020; DU et al., 2007; SCHAFFNER, 2018).

Ao término do período de ativação passou-se, novamente, um fluxo de gás N₂ a 40 mL.min⁻¹ por um período de 30 min ou até que os fornos atingissem a temperatura reacional, com finalidade de deixar a linha inerte para iniciar as reações.

3.4.2 Teste Reacional

Para as reações, foi utilizado gás H₂ e gás CO₂ (pureza de 99,99%) como reagentes. Os testes foram realizados variando os seguintes parâmetros: temperatura de reação, vazão espacial, razão dos gases reagentes e teor de níquel presente nos catalisadores. Os valores dos parâmetros que foram variados durante os experimentos foram escolhidos com base na TABELA 6 da seção 2.4 deste trabalho.

Foi desenvolvido um planejamento experimental (DOE – *Design Of Experiments*) para realizar uma análise estatística dos testes reacionais. O planejamento experimental foi desenvolvido por meio de um delineamento fatorial 2⁴

com 3 repetições no ponto central (RODRIGUES e IEMMA, 2009) considerando as variáveis independentes e seus respectivos níveis demonstrados na TABELA 7. A partir dos dados experimentais, calculou-se a Análise de Variância (ANOVA) com um nível de confiança de 95%. Com base nos resultados de fração molar dos produtos obtidos, calculou-se os efeitos gerados para cada variável. As variáveis dependentes analisadas foram: Seletividade do catalisador para o metano, Seletividade do catalisador para o CO, Conversão de CO₂, Conversão de H₂, Rendimento em relação ao metano e Rendimento em relação ao CO.

TABELA 7 – FATORES E NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
Razão H ₂ :CO ₂	2,5	3,25	4
Teor de Níquel no catalisador (%)	5	7,5	10
Temperatura Reacional (°C)	400	475	550
VHSV (L.g ⁻¹ .h ⁻¹)	5	7,5	10

FONTE: O autor (2020).

Os testes reacionais levando em conta as variáveis e seu níveis estão relacionados na TABELA 8. Todos os testes foram realizados com a mesma massa de catalisador, sendo 0,6 g de catalisador Ni/MCM-41 e 1 g de sílica em cada reação. Todas as reações ocorreram à pressão atmosférica por 180 min.

Para melhor compreensão, as reações foram nomeadas seguindo: o teor de níquel (N), a razão dos reagentes (R), a velocidade espacial (V) e temperatura (T). Por exemplo, N5R2V5T550 simboliza a reação com teor de níquel (N) de 5%, razão entre os reagentes (R) de 2,5, velocidade espacial (V) igual a 5 L.g⁻¹.h⁻¹ e temperatura (T) igual a 550 °C.

TABELA 8 – PARÂMETROS REACIONAIS.

Reação	Teor de Níquel (%)	Razão (H ₂ :CO ₂)	VHSV (L.g ⁻¹ .h ⁻¹)	T (°C)
N5R2V5T550	5	2,5	5	550
N5R4V5T550	5	4	5	550
N10R2V5T550	10	2,5	5	550
N10R4V5T550	10	4	5	550
N5R2V5T400	5	2,5	5	400
N5R4V5T400	5	4	5	400
N10R2V5T400	10	2,5	5	400
N10R4V5T400	10	4	5	400
N5R2V10T550	5	2,5	10	550
N5R4V10T550	5	4	10	550
N10R2V10T550	10	2,5	10	550
N10R4V10T550	10	4	10	550
N5R2V10T400	5	2,5	10	400
N5R4V10T400	5	4	10	400
N10R2V10T400	10	2,5	10	400
N10R4V10T400	10	4	10	400
N7R3V7T475	7,5	3,25	7,5	475
N7R3V7T475	7,5	3,25	7,5	475
N7R3V7T475	7,5	3,25	7,5	475

FONTE: O autor (2020).

3.4.3 Coleta dos Gases

Durante as reações foram coletadas amostras, dos gases resultantes, na saída do reator, em ampolas gasométricas de 35 mL com uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda, com auxílio de um tubo de transferência, visto na FIGURA 16.

FIGURA 16 – AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA



FONTE: O autor (2020)

Os gases coletados foram analisados por um cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica localizado no laboratório de materiais e energias renováveis (LABMATER) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) campus Palotina.

3.4.4 Análise dos Produtos

Para análise dos gases foi utilizado um micro cromatógrafo a gás DynamiQ-S utilizando detector TCD. O gás de arraste utilizado foi hélio a uma pressão de 450 kPa.

Para validação da metodologia usada no equipamento bem como sua calibração, analisou-se, em triplicata, uma mistura padrão fornecida pela White Martins® com concentração molar estabelecida, apresentada na TABELA 9, antes de analisar o material obtido nas reações.

TABELA 9 – CONCENTRAÇÕES DO GÁS PADRÃO

Parâmetros	Concentração Molar
CO ₂	1,99%
CO	2,00%
CH ₄	4,98%
C ₂ H ₆	10,12%
C ₂ H ₄	9,99%
N ₂	21,10%
H ₂	49,82%

Com os resultados obtidos na cromatografia é possível visualizar a fração molar, converte-la em fração mássica (Eq. 12) e obter as massas de entrada (Eq. 13) e saída (Eq. 14) dos componentes a partir da densidade (Eq. 15), assim, calcular, segundo Rahmani, Rezaei e Meshkani (2014), a conversão de CO₂ (Eq. 16) e de H₂ (Eq. 17), seletividade do catalisador para o CH₄ (Eq. 18) e para o CO (Eq. 19), o rendimento da reação em relação ao CH₄ (Eq. 20) e o rendimento da reação em relação ao CO (Eq. 21).

$$f(z) = \frac{FMz \times Mz}{(FMCO \times MCO) + (FMCO_2 \times MCO_2) + (FMCH_4 \times MCH_4) + (FMH_2 \times MH_2) + Y} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\dot{m}_{entrada} = \frac{d \times V \times 60}{1000} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\dot{m}_{saída} = \dot{m}_{total\ de\ entrada} \times f(z) \quad \text{Eq. 14}$$

$$d = \frac{P \times M}{R \times T} \quad \text{Eq. 15}$$

$$X_{CO_2} = \left(\frac{mCO_2(entrada) - mCO_2(saída)}{mCO_2(entrada)} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 16}$$

$$X_{H_2} = \left(\frac{mH_2(entrada) - mH_2(saída)}{mH_2(entrada)} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 17}$$

$$S_{CH_4} = \left(\frac{CH_4(saída)}{CH_4(saída) + CO(saída)} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 18}$$

$$S_{CO} = \left(\frac{CO(saída)}{CH_4(saída) + CO(saída)} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

$$\eta_{CH_4} = \frac{mCH_4(saída)}{mCO_2(entrada) + mH_2(entrada)} \times 100 \quad \text{Eq. 20}$$

$$\eta_{CO} = \frac{mCO(saída)}{mCO_2(entrada)} \times 100 \quad \text{Eq. 21}$$

Sendo:

$f(z)$: função da fração mássica com $z = CO_2, CO, H_2, CH_4$ e H_2O ;

FM: fração molar (%);

M: massa molar ($g \cdot mol^{-1}$);

Y = Proporção em massa referente a $1CH_4:2H_2O + 1CO:1H_2O$;

\dot{m} : fluxo mássico ($g \cdot min^{-1}$);

d: densidade ($g \cdot L^{-1}$);

V: vazão ($ml \cdot s^{-1}$);

P: pressão (atm);

R: constante universal dos gases ($\text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$);

T: temperatura do gás (K);

m: massa (g);

X_{CO_2} : conversão do CO_2 (%);

S_{CH_4} : porcentagem de seletividade para CH_4 (%);

$\text{CO}_{2, \text{saída}}$: mols de CO_2 na saída;

$\text{CH}_{4, \text{saída}}$: mol de CH_4 produzidos;

$\text{CO}_{, \text{saída}}$: mols de CO ;

η : rendimento da reação em relação ao composto.

Os cálculos foram realizados considerando $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$ e as massas molares: $\text{H}_2 = 2,0156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{CO}_2 = 44,0087 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{CH}_4 = 16,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{CO} = 28,0097 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O} = 18,0846 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

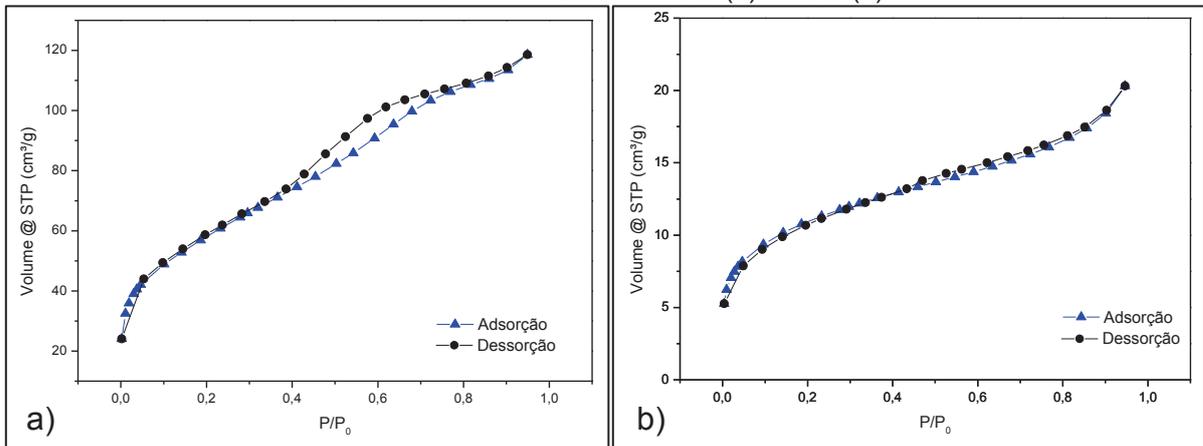
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Fisissorção de N₂ (BET)

Na FIGURA 17 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores de 5%Ni/Si-MCM-41 e 10%Ni/Si-MCM-41 após serem sintetizados, ou seja, antes dos testes reacionais.

FIGURA 17 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂ PARA OS CATALISADORES COM TEOR DE NÍQUEL DE 5% (a) E 10% (b).



FONTE: O autor (2021)

Para o catalisador com 5%(a) de teor de níquel, a isoterma representa um gráfico do Tipo IV com histerese do tipo H2, segundo a classificação da IUPAC, característico de materiais mesoporosos com poros de gargalo estreito e corpo largo.

Na isoterma para o catalisador com teor de níquel igual a 10%(b), representa um gráfico do Tipo II, conforme classificação da IUPAC, de fisissorção de nitrogênio em adsorventes não porosos ou macroporosos e sem histerese. A curvatura do gráfico mais gradual é uma indicação de que a cobertura do material pode ter uma quantidade significativa de sobreposição. Isso pode acontecer devido a obstrução dos poros por partículas de óxido de níquel presentes no catalisador (CAZULA, 2019; DUCZINSKI et al., 2018; THOMMES, 2015).

Na TABELA 10, os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro de poros dos catalisadores de Ni/Si-MCM-41 com porcentagens de 5 e 10% de níquel.

TABELA 10 –PROPRIEDADE DOS CATALISADORES Ni/Si-MCM-41.

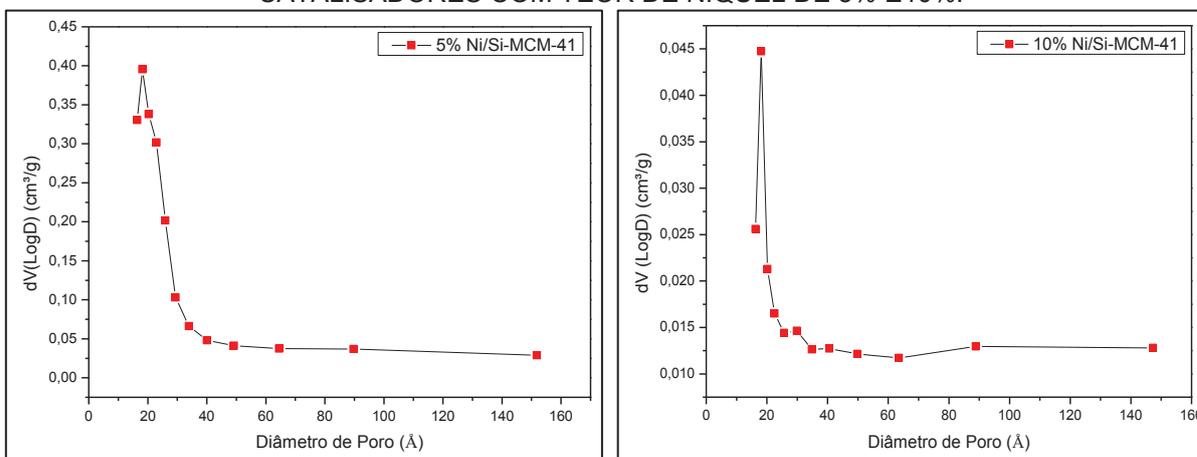
Teor de Níquel no Catalisador (%)	Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹) (BJH)	Diâmetro de Poros (Å) (BJH)
5	207,2	0,113	18,2
10	37,3	0,017	18,1

FONTE: O autor (2021).

A área específica do catalisador com teor de níquel de 10% e o volume de poros de ambos os catalisadores apresentaram valores mais baixos do que encontrados na literatura, cujos menores valores foram de 126 m².g⁻¹ e 0,31 cm³.g⁻¹, respectivamente, possivelmente causado pela obstrução dos poros pelo óxido de níquel. Os valores de área específica diminuíram conforme o aumento do teor de níquel presente nos catalisadores (JANLAMOOOL et al., 2011).

Na FIGURA 18, estão apresentados a distribuição de volume de poros dos catalisadores com 5% e 10% de teor de Ni suportado em Si-MCM-41.

FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS (DV(LOGD)CM3G-1) NOS CATALISADORES COM TEOR DE NIQUEL DE 5% E 10%.



FONTE: O autor (2021)

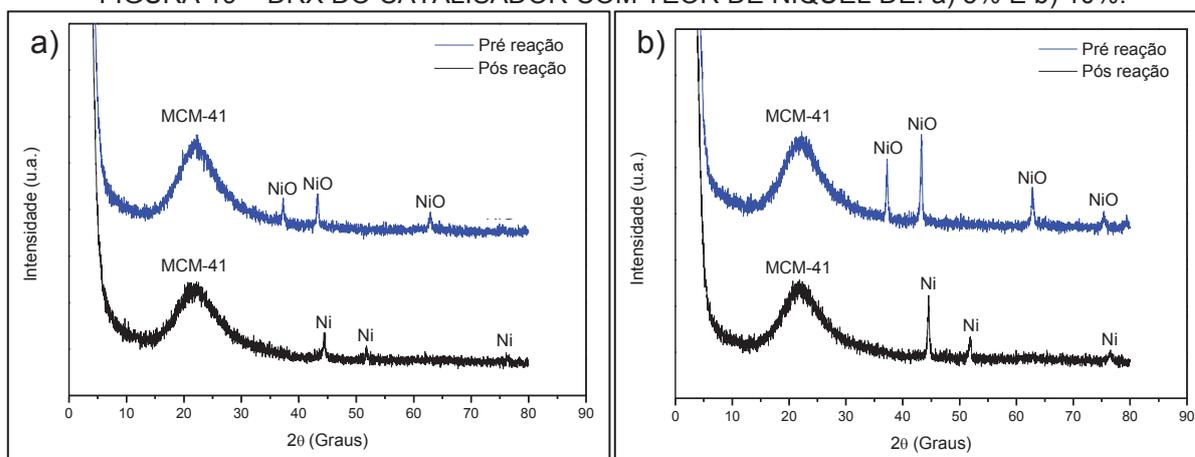
Analisando os gráficos, a distribuição de diâmetro de poros é monomodal em ambos, com valores iguais 18,2 Å para o catalisador de 5%Ni/Si-MCM-41 e 18,1 Å para o catalisador de 10%Ni/Si-MCM-41. Segundo a classificação da IUPAC, os materiais com diâmetro de poros inferiores a 20 Å são definidos como microporosos. Para serem classificados como mesoporoso os catalisadores deveriam ter atingido valores de diâmetro médio de poros entre 20 Å e 50 Å. É importante ressaltar, nesse

caso, que tratando-se de diâmetros médios, podemos considerar que alguns poros atingiram esse intervalo.

4.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

No FIGURA 19, estão apresentados os difratogramas dos catalisadores de 5%Ni/Si-MCM-41 e de 10%Ni/Si-MCM-41 antes e após as reações.

FIGURA 19 – DRX DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE: a) 5% E b) 10%.



FONTE: O autor (2020)

Analisando a FIGURA 19a é possível observar, no catalisador pré reação, picos que representam a formação de fases cristalinas e indicam a presença de NiO nos ângulos 2θ iguais a $37,30^\circ$ (plano [111]), $43,30^\circ$ (plano [200]) e $62,87^\circ$ (plano [220]). Para o catalisador pós reação, observa-se picos cristalinos associados ao níquel metálico em 2θ iguais a $44,47^\circ$ (plano [111]), $51,76^\circ$ (plano [200]) e $76,08^\circ$ (plano [220]). O primeiro pico nas análises pré e pós reação em 2θ igual a $22,18^\circ$ e $20,70^\circ$, respectivamente, se dá devido a presença de estruturas hexagonais regulares de materiais mesoporosos MCM-41 (GAC et al., 2018; ZHANG et al., 2011; WANG et al., 2018).

Na FIGURA 19b, nota-se que no catalisador pré reação, os picos representam a formação de fases cristalinas e indicam a presença de NiO nos ângulos 2θ iguais a $37,24^\circ$ (plano [111]), $43,28^\circ$ (plano [200]), $62,78^\circ$ (plano [220]) e $75,37^\circ$ (plano [311]). O catalisador pós reação, revelou picos cristalinos associados ao níquel metálico em 2θ iguais a $44,53^\circ$ (plano [111]), $51,89^\circ$ (plano [200]) e $76,56^\circ$ (plano [220]). O primeiro pico nas análises pré e pós reação em 2θ igual a $22,22^\circ$ e $21,86^\circ$, respectivamente,

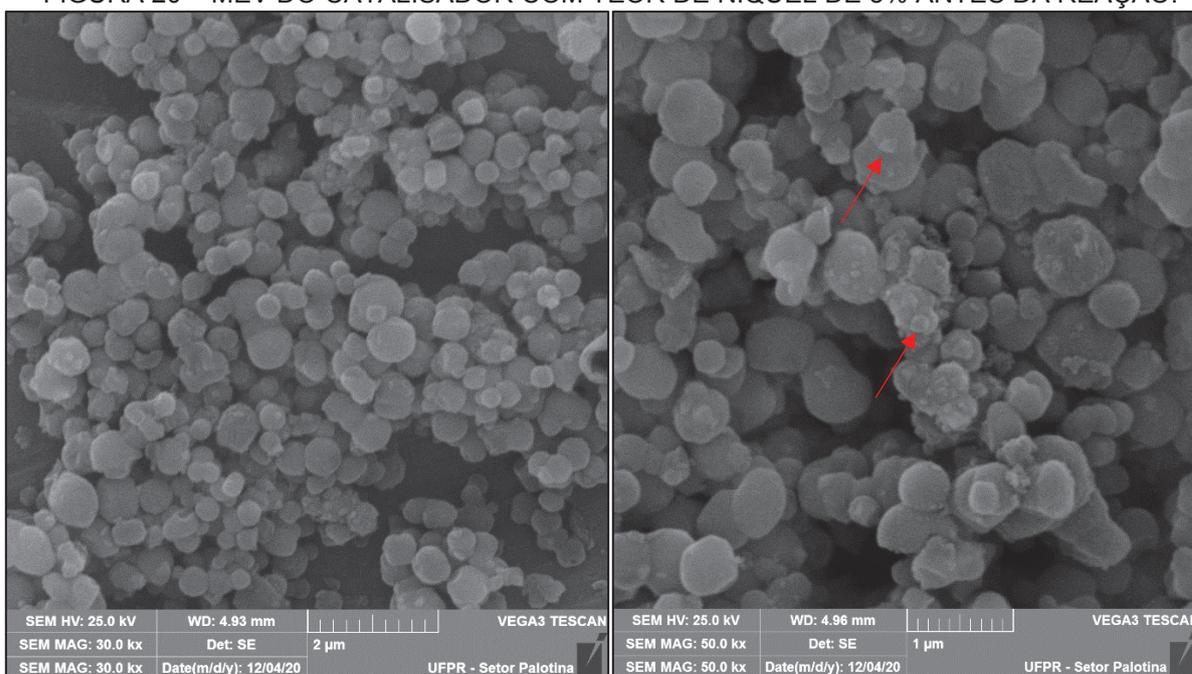
se dá devido a presença de estruturas hexagonais regulares de materiais mesoporosos MCM-41 (CAZULA, 2019; ZHANG et al., 2011; WANG et al., 2018).

Comparando as análises, o catalisador com maior teor de níquel apresentou, conseqüentemente, picos com maior intensidade de NiO e Ni. Ainda, é possível observar que não há picos característicos de carbono nos catalisadores pós reação, isso implica que há pouca ou nenhuma presença de coque.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A FIGURA 20 mostra as micrografias obtidas do catalisador com teor de níquel igual a 5% antes das reações. As micrografias apresentam a morfologia do material.

FIGURA 20 – MEV DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE 5% ANTES DA REAÇÃO.



FONTE: O autor (2021)

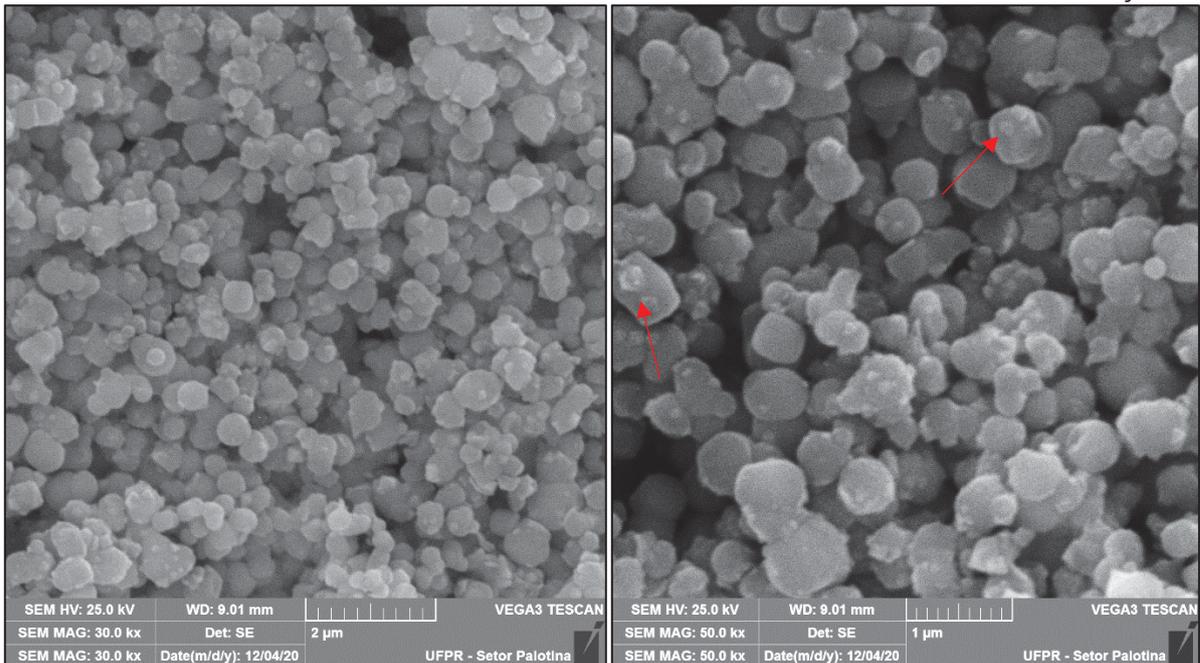
Na imagem, são observadas partículas aglomeradas com formatos quase esféricos e lisos, característicos do suporte de Si-MCM-41, com tamanhos variando entre 200 nm e 900 nm, faixa semelhante à observada por Cazula (2019) ao sintetizar o suporte a partir do TEOS utilizando o método de Grün et al. (1999).

Observa-se o metal disperso sobre o suporte de formato próximo ao esférico e liso, como na figura anterior, em quantidade menor do que o demonstrado pela FIGURA 21 com o catalisador com teor de níquel igual a 10%. Os tamanhos de

partículas variaram entre 200 nm e 800 nm, valores próximos do catalisador com 5% de teor de níquel.

O fato de a imagem dos catalisadores serem anteriores à reação implica que não passaram pela redução com o H_2 , ou seja, o metal ainda se encontra como NiO, apontados pelas setas vermelhas em ambas as imagens. As partículas apresentam formas geométricas diversificadas.

FIGURA 21 – MEV DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE 10% ANTES DA REAÇÃO.

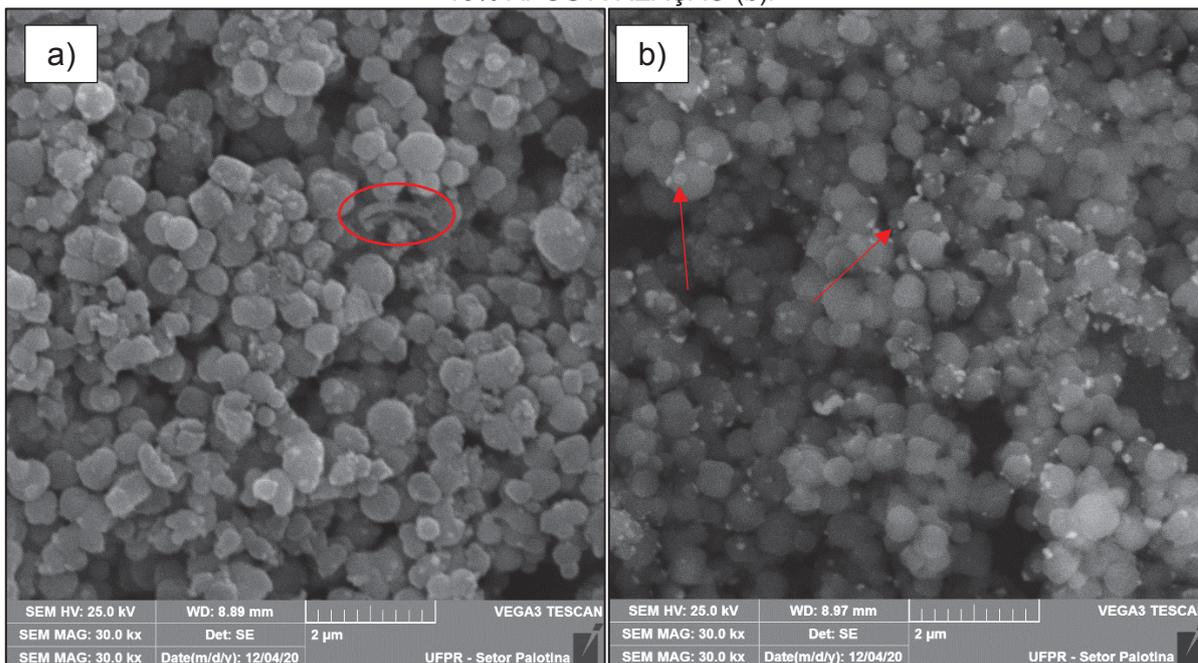


FONTE: O autor (2021)

Na FIGURA 22, estão representadas as micrografias para os catalisadores com teor de níquel de 5% e 10% após a reação.

Observa-se que a formação de coque foi mínima na imagem do catalisador com 5% de níquel (destacada em vermelho) e não foi observada presença de coque para a imagem do catalisador com 10% de teor de níquel. É possível observar que o metal reduzido tomou forma esférica.

FIGURA 22 – MEV DO CATALISADOR COM TEOR DE NIQUEL DE 5% APÓS A REAÇÃO (a) E DE 10% APÓS A REAÇÃO (b).



FONTE: O autor (2021)

Na TABELA 11, estão demonstrados o teor de cada elemento presente no catalisador segundo análise de espectrometria de raio X por energia dispersiva (EDS).

TABELA 11 – EDS DOS CATALISADORES ANTES E APÓS AS REAÇÕES.

Composto	5%Ni Pré Reação	5%Ni Pós Reação	10%Ni Pré Reação	10%Ni Pós Reação
Ni	3,03	2,53	8,00	2,79
O	54,25	53,99	47,88	51,11
Mg	8,61	7,99	3,82	11,39
Si	29,01	20,33	37,16	23,99
C	5,09	15,16	3,14	10,72
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Nota-se que os valores obtidos para quantidade de níquel presente foram próximos do valor nominal (teórico), porém mais baixos, sendo aproximadamente 3% para o catalisador de 5%Ni e 8% para o de 10%. É possível observar que o teor de carbono aumentou após o uso em ambos os catalisadores, possivelmente devido a formação de coque. O magnésio detectado pela análise é relativo ao estearato de magnésio utilizado como agente ligante na prensagem dos catalisadores no processo de granulação (3.1.4).

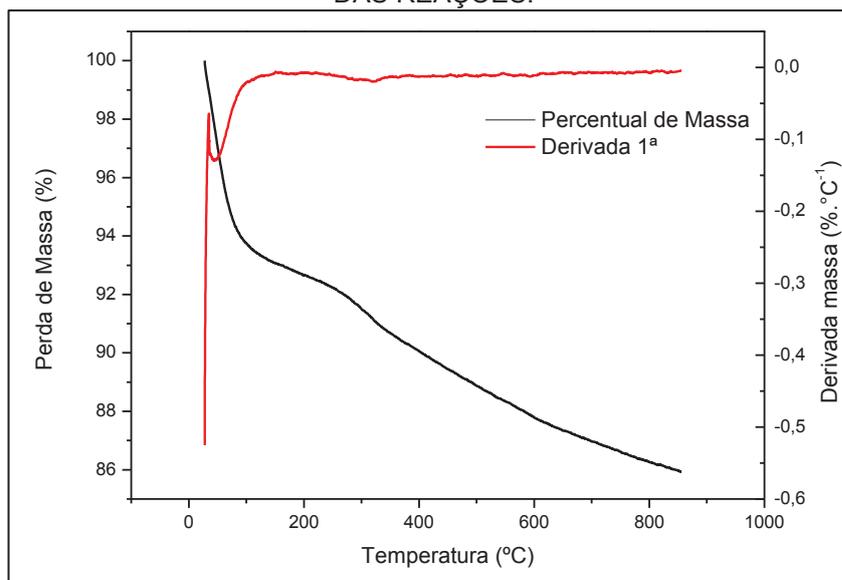
Por ser uma análise semiquantitativa, os resultados elementares obtidos por EDS podem variar de acordo com o aglomerado de partículas selecionado na amostra pelo operador, entretanto, a análise foi repetida algumas vezes e a partir dos resultados obtidos, calculou-se a porcentagem média de cada composto.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Abaixo, as análises termogravimétricas dos catalisadores de com teor de níquel igual a 5% e 10% antes das reações (FIGURA 23 e FIGURA 24, respectivamente) e após as reações (FIGURA 25 e FIGURA 26, respectivamente). Como os catalisadores pós reações apresentam, em sua composição, sílica gel na proporção 1:0,6 em relação ao catalisador, nas amostras dos catalisadores pré reação essa proporção também foi seguida.

Nota-se na FIGURA 23, uma perda de massa de aproximadamente 14% com uma perda de massa brusca de 7% até 100 °C, possivelmente causado pela perda de umidade, devido à natureza higroscópica do material e/ou solventes adsorvidos no catalisador (COSTA et al., 2017; RODRIGUES, 2010), e os outros 7% mais distribuídos até próximo de 850 °C.

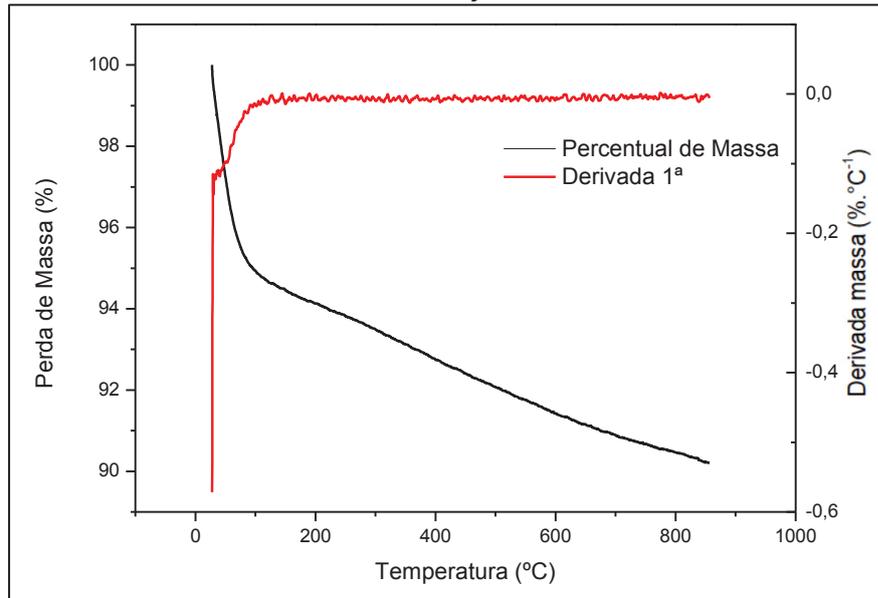
FIGURA 23 – ATG DO CATALISADOR COM 5% DE NIQUEL ANTES DAS REAÇÕES.



FONTE: O autor (2021)

Na FIGURA 24, observa-se algo semelhante à figura anterior. Há uma perda repentina até próximo de 100 °C e uma queda mais leve até próximo de 850 °C, somando, aproximadamente, 10% de perda de massa.

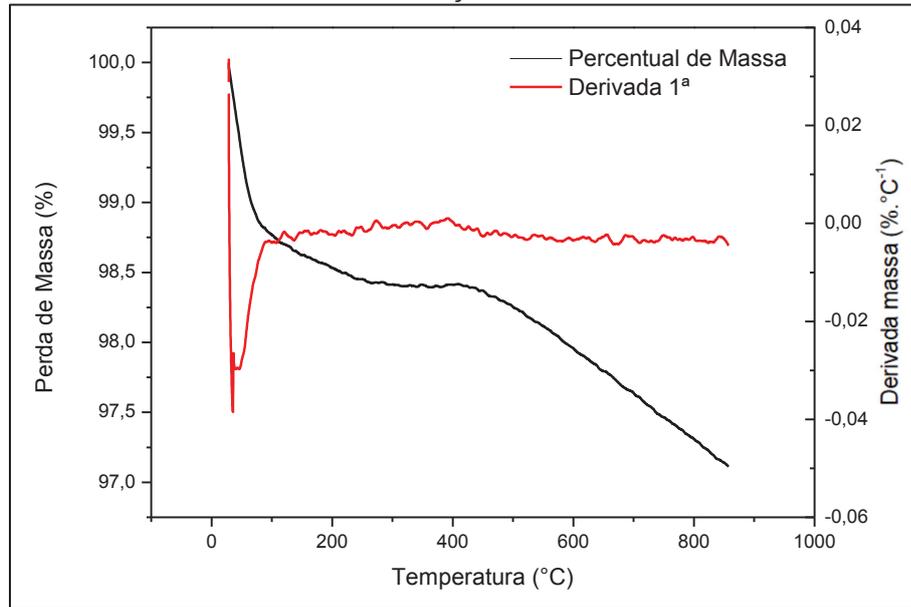
FIGURA 24 – ATG DO CATALISADOR COM 10% DE NIQUEL ANTES DAS REAÇÕES.



FONTE: O autor (2021)

Observa-se na FIGURA 25 uma perda de massa de 1,5% até 100 °C, um pequeno ganho de massa próximo de 400 °C, causado possivelmente pela oxidação do Ni metálico tendo em vista a atmosfera oxidante, e entre 500 °C e 850 °C há uma perda de mais 1,5%, totalizando 3% de perda, possivelmente, associada à oxidação do carbono presente nos catalisadores.

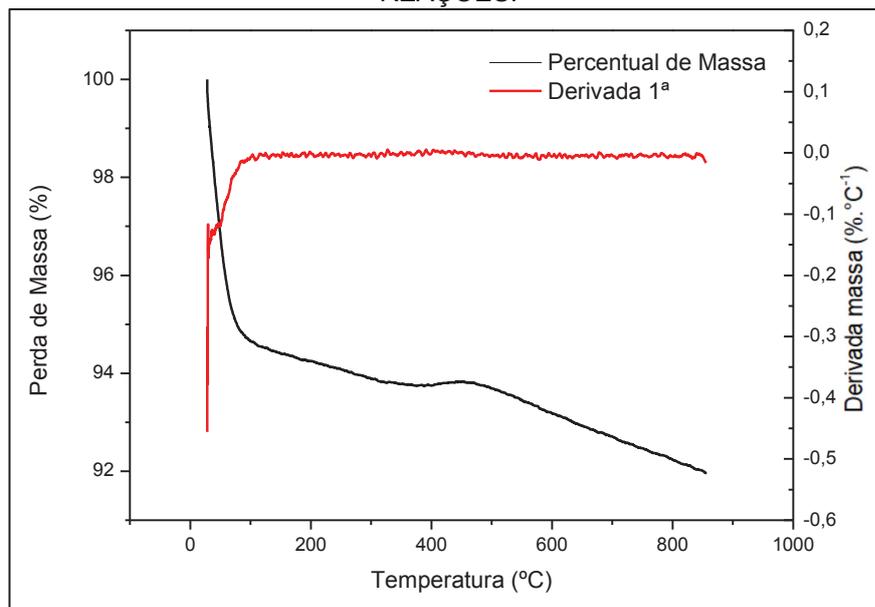
FIGURA 25 – ATG DO CATALISADOR COM 5% DE NIQUEL APÓS AS REAÇÕES.



FONTE: O autor (2021)

Observa-se na FIGURA 26 uma perda de massa de aproximadamente 6% até 100 °C, um pequeno ganho de massa entre 400 °C e 500 °C, causado possivelmente pela oxidação do Ni metálico como citado anteriormente, e entre 500 °C e 850 °C há uma perda de aproximadamente 2%, totalizando 8% de perda de massa, possivelmente associada à oxidação do carbono presente nos catalisadores.

FIGURA 26 – ATG DO CATALISADOR COM 10% DE NIQUEL APÓS AS REAÇÕES.



FONTE: O autor (2021)

As análises de ATG demonstraram perda de massa igual a 3% no catalisador de 5%Ni e 8% para o catalisador de 10%Ni. Os gráficos se aproximaram mais das análises de ATG de amostras de sílica de outros autores, provavelmente por estar em maior proporção nas amostras dos catalisadores.

4.2 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

Obtidos a partir das reações da TABELA 8, os resultados de seletividade média para o CH₄ ($\bar{S}CH_4$), conversão média de CO₂ ($\bar{X}CO_2$) e H₂ ($\bar{X}H_2$), rendimento reacional em relação à produção de CH₄ (ηCH_4) e em relação à produção de CO (ηCO) utilizando os catalisadores com teor de níquel variando entre 5%, e 10% suportados em Si-MCM-41, estão demonstrados na TABELA 12.

TABELA 12 – SELETIVIDADE, CONVERSÃO E RENDIMENTO NAS REAÇÕES.

Reação	$\bar{S}CH_4$ (%)	$\bar{X}CO_2$ (%)	$\bar{X}H_2$ (%)	ηCH_4 (%)	ηCO (%)
N5R2V5T550	98,96	43,04	78,26	15,62	2,73
N5R4V5T550	93,70	69,44	74,00	20,69	3,10
N10R2V5T550	92,63	43,75	75,47	13,85	2,27
N10R4V5T550	73,53	52,76	54,90	12,67	10,00
N5R2V5T400	59,86	29,41	46,03	6,24	8,02
N5R4V5T400	59,47	20,71	32,05	4,45	6,37
N10R2V5T400	89,57	31,33	25,57	9,05	2,07
N10R4V5T400	82,45	36,77	36,89	9,64	4,51
N5R2V10T550	86,04	45,56	70,14	13,31	4,37
N5R4V10T550	56,11	56,62	66,42	11,39	18,21
N10R2V10T550	73,43	50,05	53,18	12,33	9,15
N10R4V10T550	33,97	59,93	29,91	9,91	29,11
N5R2V10T400	92,41	30,18	71,63	10,16	1,60
N5R4V10T400	97,38	17,02	29,74	5,92	0,37
N10R2V10T400	88,40	38,75	63,36	13,03	4,03
N10R4V10T400	78,25	36,89	51,91	11,00	5,76
N7R3V7T475	64,88	35,12	55,47	11,53	12,46
N7R3V7T475	63,92	36,08	51,03	11,81	13,35
N7R3V7T475	72,13	42,90	49,11	10,18	8,24

\bar{S} : Seletividade média na reação;

\bar{X} : Conversão média na reação;

η : Rendimento;

^b: Repetição no ponto central.

Analisando os resultados demonstrados na TABELA 12, pode-se interpretar que para o catalisador de 5%Ni/Si-MCM-41 a seletividade para o metano variou entre

56,11% e 98,96%; a conversão de CO₂ variou entre 17,02% e 69,44%; a conversão de H₂ variou entre 29,74% e 78,26%; o rendimento relativo ao metano variou entre 4,45% e 20,69%; e o rendimento relativo ao CO variou entre 0,37% e 18,21%.

Para o catalisador de 10%Ni/Si-MCM-41 a seletividade para o metano variou entre 33,97% e 92,63%; a conversão de CO₂ variou entre 31,33% e 59,93%; a conversão de H₂ variou entre 25,57% e 75,47%; o rendimento relativo ao metano variou entre 9,05% e 13,85%; e o rendimento relativo ao CO variou entre 2,07% e 29,11%.

Os catalisadores de 5%Ni/Si-MCM-41 obtiveram os melhores resultados de seletividade para o metano (98,96%), conversão de CO₂ (69,44%), conversão de hidrogênio (78,26%), rendimento em relação à produção de metano (20,69%) e rendimento em relação à produção de CO (0,37%). Isso pode ser explicado considerando que a área específica e volume de poros desse catalisador é maior, o que possibilita uma maior interação com os reagentes (DIAS e PEREZ-LOPES, 2020).

Em relação aos trabalhos realizados com catalisadores contendo MCM-41, os resultados obtidos foram satisfatórios em relação à seletividade para o metano (que nos estudos variaram entre 28% e 100%) e conversão de CO₂ (que nos estudos variaram entre 12,4% e 100%). Considerando a seletividade para o metano, o catalisador de 5%Ni/Si-MCM-41 obteve resultado inferior (1,04%) apenas para os catalisadores 20%Ni/10%CeO₂-MCM-41, 20%Ni/20%CeO₂-MCM-41 e 30%Ni/10%CeO₂-MCM-41, cujas porcentagens alcançaram 100% (DU et al., 2007; JANLAMOOD et al., 2011; WANG et al., 2018; YANG et al., 2005; ZHANG et al., 2013).

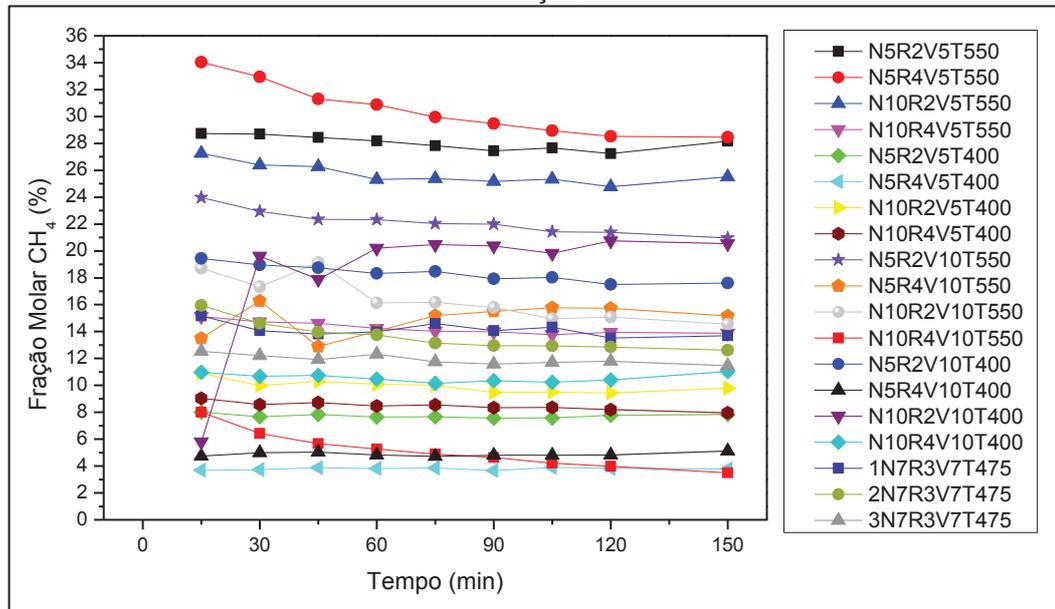
Dentre os parâmetros utilizados, o melhor resultado foi obtido na reação com o catalisador de 5%Ni/Si-MCM-41, com razão H₂/CO₂ igual a 4, velocidade espacial igual a 5 L.g⁻¹.h⁻¹ e temperatura igual a 550°C. Nota-se que mesmo com os melhores valores, a Reação de *Shift* Inversa ocorreu.

Hoekman et. al. (2009), concluíram em sua pesquisa que: razões maiores de reagentes obtém maior porcentagem de conversão de CO₂ em reações com temperaturas maiores; e que razões menores obtém conversões de CO₂ melhores quando a velocidade espacial é maior. Considerando a razão 4H₂:1CO₂ observa-se que os resultados obtidos a 550 °C são maiores que à 400 °C, concordando com o estudo. Levando em conta a menor razão (2,5H₂:1CO₂), nota-se que os resultados obtidos com uma velocidade espacial de 10 L.g⁻¹.h⁻¹ são maiores que à 5 L.g⁻¹.h⁻¹, como concluiu o estudo.

4.2.1 Frações Molares

As frações molares demonstradas foram obtidas por cromatografia gasosa (3.4.4). Na FIGURA 27, a variação da fração molar do CH₄ em relação ao tempo em cada reação. Nota-se que em relação à fração molar do metano, os catalisadores foram estáveis a partir de 15 min de reação, na maioria dos testes. A maior fração molar do metano obtida foi na reação N5R4V5T550 (média de 30,23%), e a menor foi a reação N5R4V5T400 (média de 4,06%).

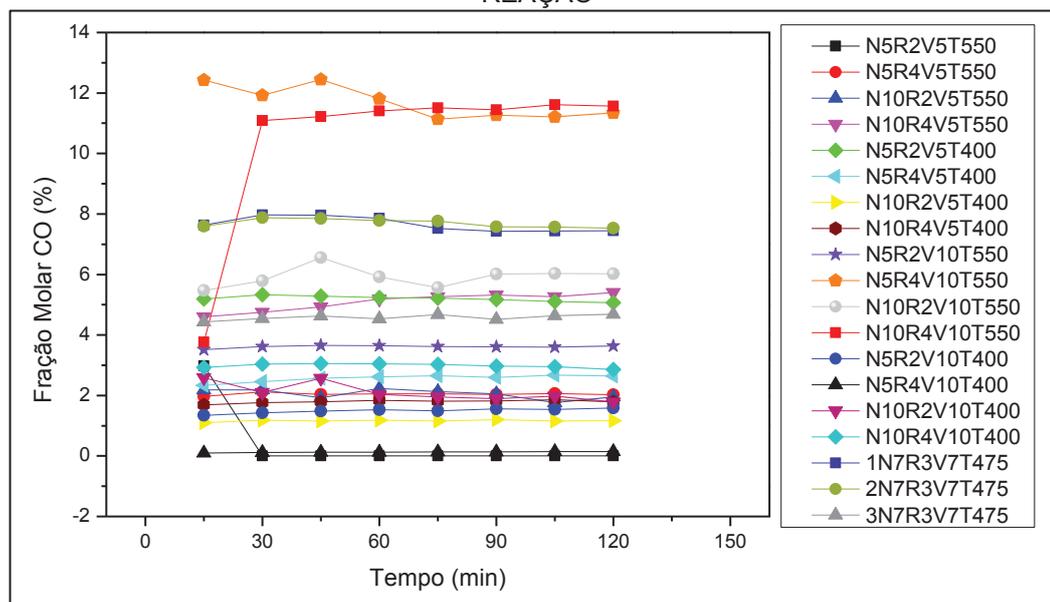
FIGURA 27 – FRAÇÃO MOLAR DO CH₄ VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

Na FIGURA 28, a variação da fração molar do CO em relação ao tempo em cada reação. No caso do monóxido de carbono, a reação será mais efetiva quanto menor sua fração molar na amostra. A reação de *Shift*, que gera CO, é indesejável ao projeto.

FIGURA 28 – FRAÇÃO MOLAR DO CO VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

Considerando a fração molar dos produtos, esperava-se que o catalisador conseguisse relacionar uma fração molar de CH_4 alta e inversamente proporcional à fração molar do CO. Levando em conta a FIGURA 27 e FIGURA 28, é possível observar que, na maioria dos casos, a fração molar do metano foi maior que a fração molar de CO. Destaque para reação N5R4V10T400 que apresentou menor fração molar de CO durante o experimento.

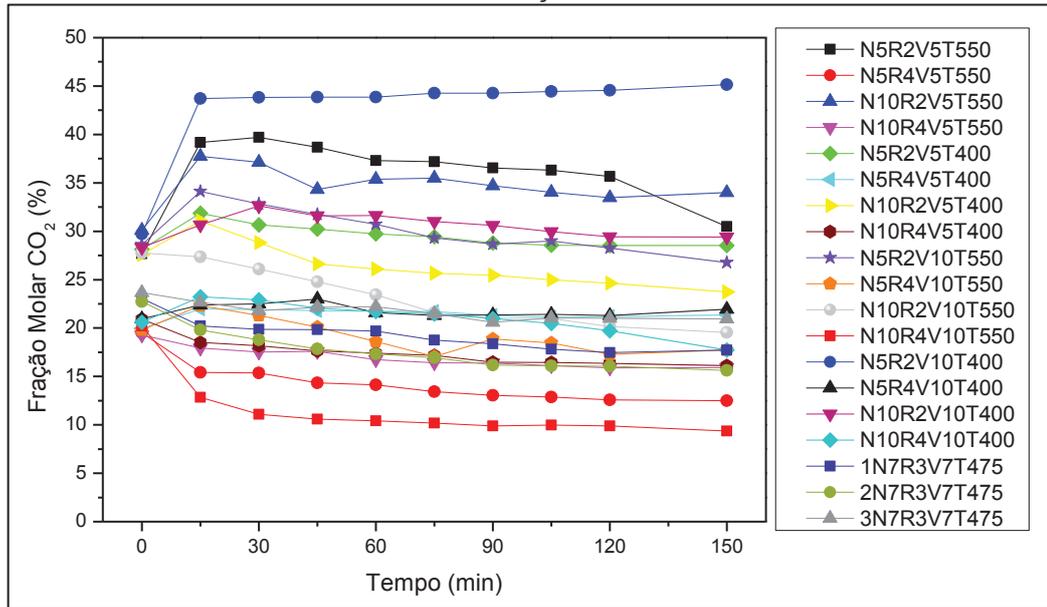
Ainda, é possível afirmar que o catalisador apresentou estabilidade catalítica após 15 min de reação, tendo em vista que os gráficos apresentam certa constância, confirmando os estudos de DU et al. (2007), LIU et al. (2009), PATTIYA et al. (2008), e ZHANG et al. (2013) que recomendam o uso desse tipo de catalisador por sua estabilidade.

Considerando a fração molar dos reagentes, nos gráficos seguintes, esperava-se que fossem consumidos conforme reagissem, o que demonstraria uma queda em suas frações molares ou porcentagens baixas e estáveis.

Em sequência, na FIGURA 29, está a variação da fração molar do CO_2 em relação ao tempo de reação.

Nota-se que a reação N5R4V5T550, que apresentou maior conversão de CO_2 (69,44%), também apresentou o maior decaimento em sua fração molar.

FIGURA 29 – FRAÇÃO MOLAR DO CO₂ VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO.

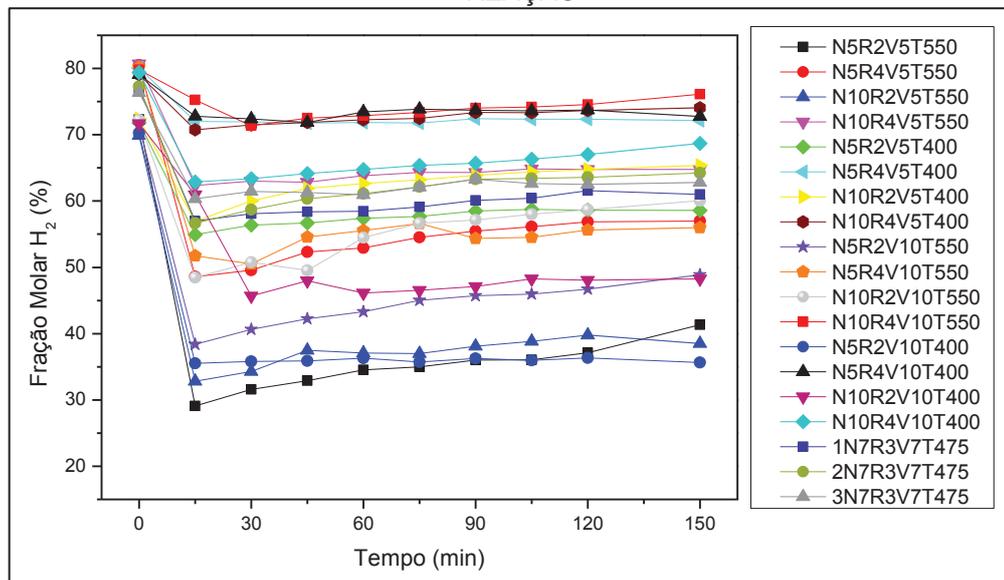


FONTE: O autor (2021)

Por outro lado, observando o comportamento da fração molar do CO₂ durante a reação N5R4V5T400 e a reação N5R4V10T400, observa-se que elas se apresentam de maneira quase linear, ou seja, houve pouca conversão (20,71% e 17,02%, respectivamente).

Na FIGURA 30, a variação da fração molar do H₂ em relação ao tempo em cada reação.

FIGURA 30 – FRAÇÃO MOLAR DO H₂ VARIANDO CONFORME O TEMPO DE REAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

Observando a TABELA 12, o experimento que obteve maior valor de conversão de H₂ foi a reação N5R2V5T550, porém, ao analisarmos o gráfico de fração molar acima nota-se que os valores aumentaram ao invés de diminuir. A alta conversão se deu pois o cálculo de conversão leva em conta as massas iniciais e finais dos elementos. Nesse caso, mesmo com a fração molar aumentando, a massa de hidrogênio calculada na saída continuou menor que a massa de entrada.

4.2.2 Análise Estatística

Com relação à análise estatística, realizou-se a análise de variância para determinar a significância dos dados experimentais utilizados nas reações incluindo no modelo interações de terceiro grau, utilizando o erro puro e ignorando os efeitos não significantes. Na TABELA 13, segue as variáveis significantes para cada variante dependente.

TABELA 13 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REALIZADO PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%.

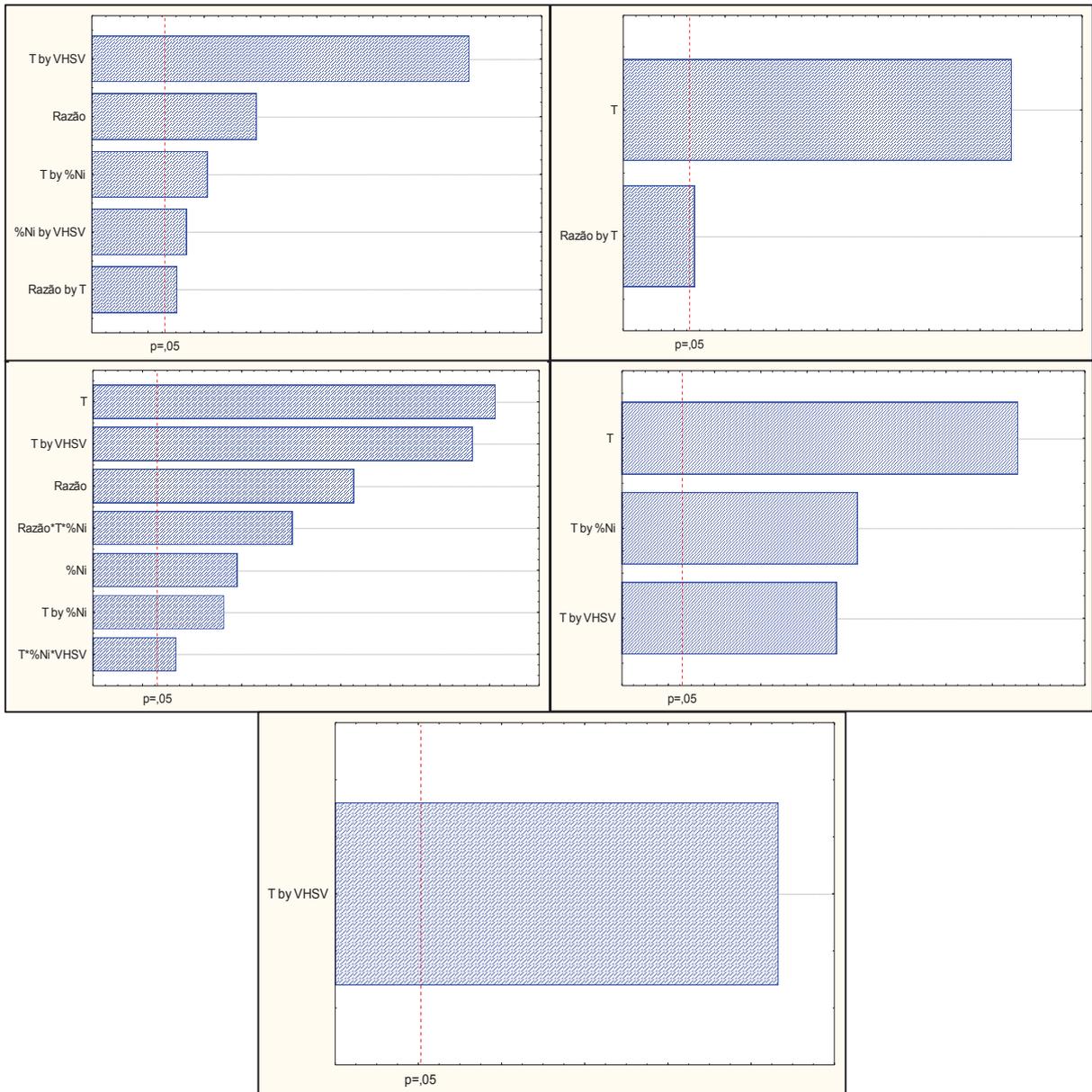
Seletividade para o Metano		
Variáveis	Valor F	Valor-P
Razão	35,1445	0,0273
Razão*T	20,3827	0,0457
T*%Níquel	25,5752	0,0370
T*VHSV	94,3064	0,0104
%Níquel*VHSV	21,9297	0,0427
Erro Puro		20,1480
R ²		0,7484
R ² -Ajustado		0,6516
Conversão de CO₂		
Variáveis	Valor F	Valor-P
T	112,6517	0,0088
Razão*T	19,3458	0,0480
Erro Puro		17,9934
R ²		0,7668
R ² -Ajustado		0,7377
Conversão de H₂		
Variáveis	Valor F	Valor-P
Razão	68,2766	0,0143
T	123,6539	0,0080
%Níquel	34,8945	0,0275
T*%Níquel	31,8494	0,0300

T*VHSV	113,6063	0,0087
Razão*T*%Níquel	49,2792	0,0197
T*%Níquel*VHSV	21,9258	0,0427
Erro Puro	10,6416	
R ²	0,9231	
R ² -Ajustado	0,8742	
Rendimento em relação ao CH₄		
Variáveis	Valor F	Valor-P
T	133,4919	0,0075
T*%Níquel	65,4296	0,0149
T*VHSV	58,3032	0,0167
Erro Puro	0,7596	
R ²	0,8234	
R ² -Ajustado	0,7881	
Rendimento em relação ao CO		
Variáveis	Valor F	Valor-P
T*VHSV	22,3999	0,0419
Erro Puro	7,4521	
R ²	0,1924	
R ² -Ajustado	0,1445	

FONTE: O autor (2020).

Na FIGURA 31 estão representados os Gráficos de Pareto relativos à seletividade do catalisador para o metano, a conversão de CO₂ e H₂, rendimento em relação ao metano e ao monóxido de carbono, respectivamente, com as variáveis significantes considerando-se um nível de confiança de 95%.

Nota-se que no gráfico de Pareto referente à seletividade do catalisador para o metano (SCH₄),



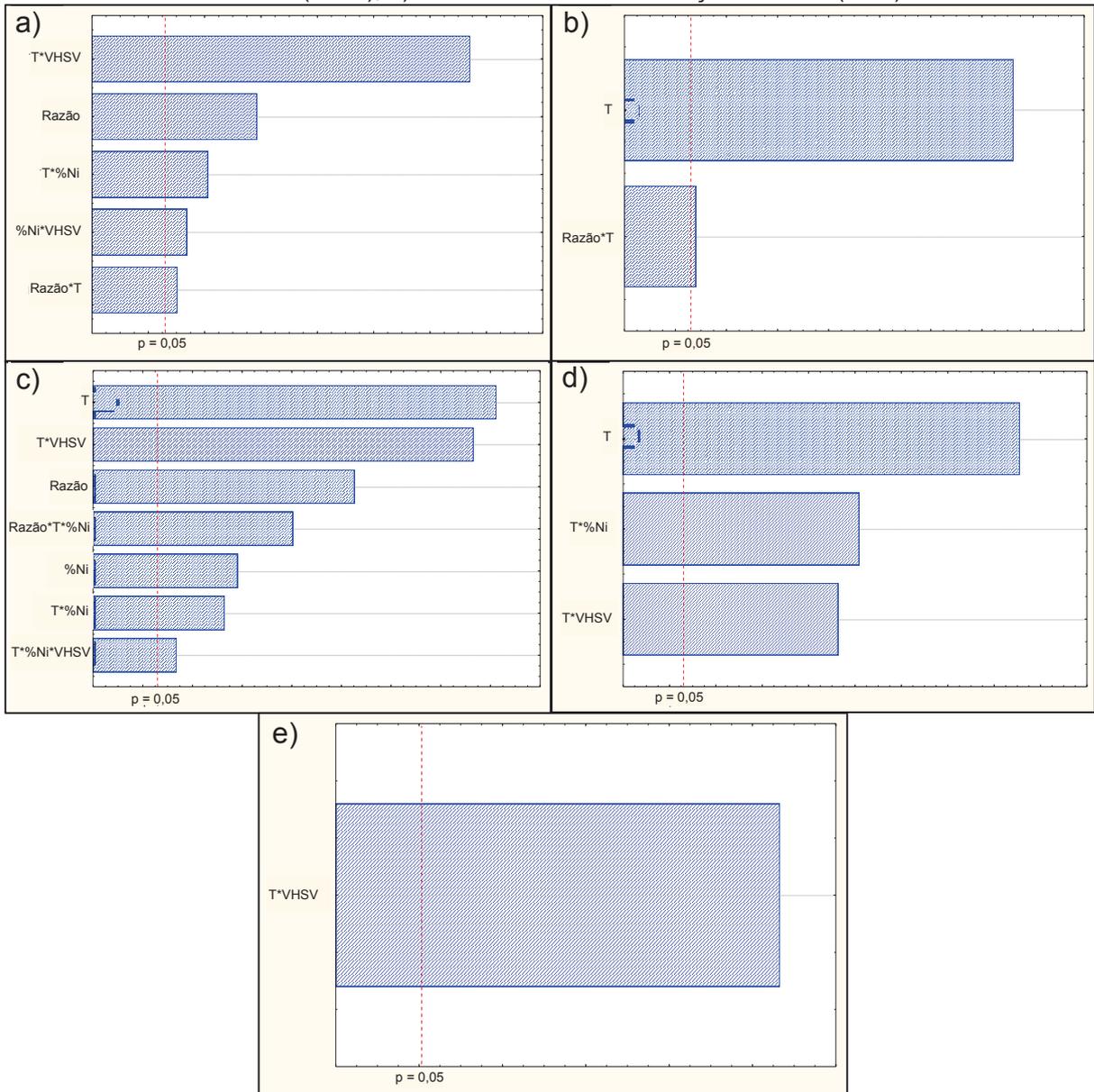
a, a razão dos reagentes foi a única variável dependente a ser significativa. A interação entre os fatores: velocidade espacial e temperatura foi a mais significativa. Além disso, mostrou-se significância as interações entre: teor de níquel e a temperatura; teor de níquel e velocidade espacial; razão e temperatura.

Analisando a FIGURA 31b, observa-se que a temperatura foi a única variável independente significativa. Mostrou significância, também, a interação entre as variáveis: razão e temperatura.

Relacionado à conversão de H_2 , FIGURA 31c, a razão dos reagentes, a temperatura e o teor de níquel são as variáveis dependentes que apresentam significância. Dentre as interações, as que apresentaram significância foram:

velocidade espacial e temperatura; razão dos reagentes, temperatura e teor de níquel; temperatura e teor de níquel; temperatura, teor de níquel e velocidade espacial.

FIGURA 31 – GRÁFICO DE PARETO DE: a) SELETIVIDADE PARA O METANO (SCH_4); b) CONVERSÃO DO CO_2 (XCO_2); c) CONVERSÃO DO H_2 (XH_2); d) RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO METANO ($n\text{CH}_4$); e) RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO CO ($n\text{CO}$).



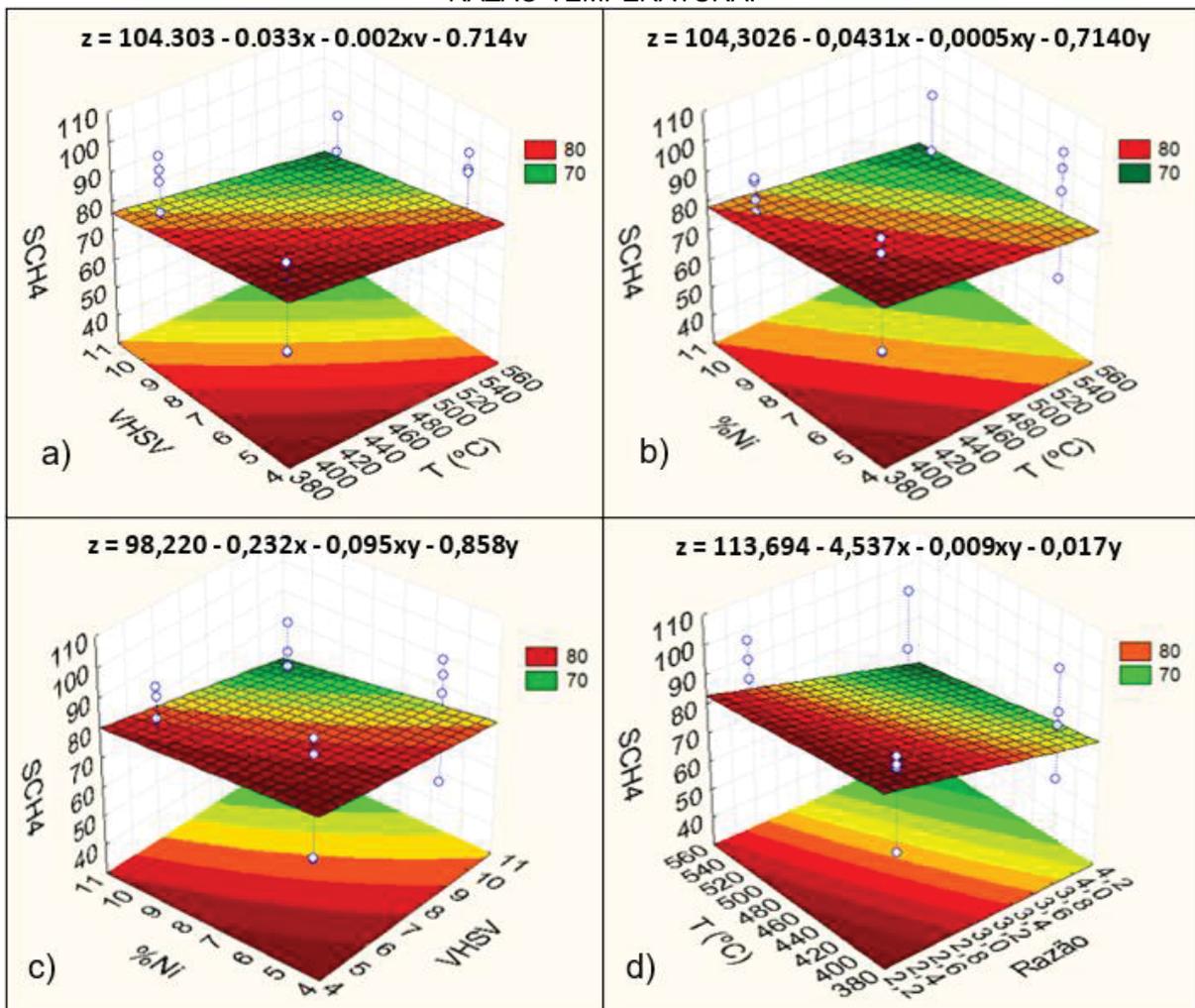
FONTES: O AUTOR (2020)

Observando o Gráfico de Pareto do rendimento em relação ao metano, na FIGURA 31d, nota-se a temperatura com a única variável dependente que apresenta significância; sobre as interações, duas são significantes, ambas envolvendo temperatura reacional. São elas: teor de níquel e temperatura, sendo a mais significativa, e velocidade espacial e temperatura.

A temperatura relacionada a velocidade espacial aparece como interação mais significativa nos gráficos de seletividade para o metano e conversão de CO₂, resultados que interferem completamente no rendimento da reação, uma vez que o CO₂ é o elemento limitante na reação e a seletividade está ligada diretamente à quantidade de CH₄ formada em relação ao CO. Essa interação também se repete como mais significativa no gráfico da FIGURA 31e para o rendimento em relação ao CO pelo mesmo motivo.

Em sequência, estão representados os gráficos de superfície de resposta das interações que apresentaram significância referentes à seletividade para o metano, conversão de CO₂ e H₂, e rendimento relacionado ao metano e ao CO.

FIGURA 32 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO À SELETIVIDADE PARA O METANO (SCH₄) PARA RELAÇÃO ENTRE: a) VELOCIDADE ESPACIAL - TEMPERATURA; b) TEOR DE NÍQUEL - TEMPERATURA; c) VELOCIDADE ESPACIAL - TEOR DE NÍQUEL; d) RAZÃO-TEMPERATURA.



FONTE: O AUTOR (2020)

Na FIGURA 32a é possível avaliar a relação entre temperatura reacional e velocidade espacial, dada como interação mais significativa pelo gráfico de Pareto da FIGURA 31a. Observa-se que para obter uma maior seletividade para o metano deve-se utilizar uma baixa vazão espacial e uma baixa temperatura. O aumento da temperatura e o aumento da velocidade espacial implicam em uma menor seletividade para o metano e, conseqüentemente, uma maior seletividade para o CO.

Pela FIGURA 32b, observa-se que a temperatura mais baixa também é mais favorável quando relacionado ao teor de níquel presente nos catalisadores. Nota-se que a maior seletividade para o metano foi atingida conforme diminui-se o teor de níquel e a temperatura, semelhante à figura anterior.

Observando a relação entre o teor de níquel e a velocidade espacial, na FIGURA 32c, a seletividade para o metano continua sendo favorecida a porcentagens menores de níquel e com velocidade espacial menor (como observado anteriormente).

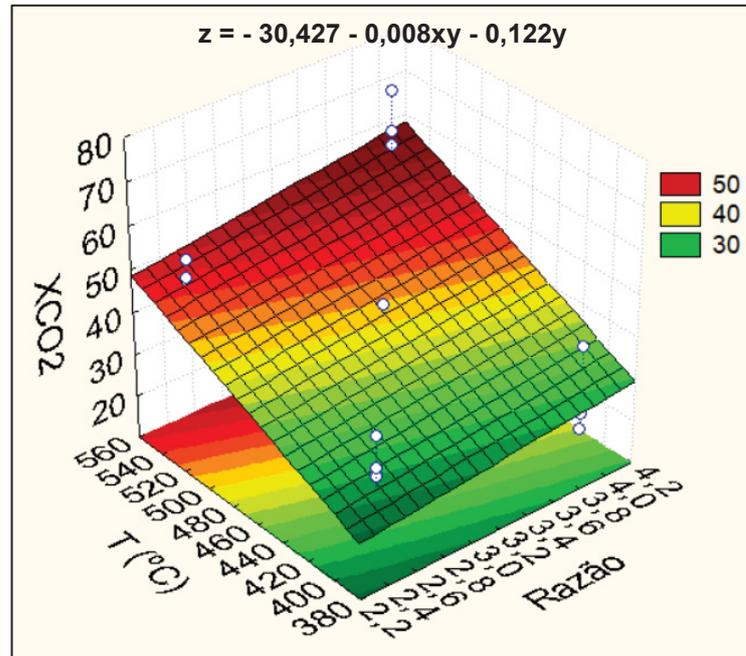
Em relação a interação entre temperatura e razão dos reagentes, FIGURA 32d **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, a seletividade para o metano foi maior em razões e temperaturas mais baixas.

Desta forma, é possível afirmar que a Reação de Metanação é favorecida em relação a Reação de *Shift* Inversa, ou seja, o catalisador apresenta maior seletividade para o metano, a temperaturas mais baixas, razões de reagentes menores e baixo teor de níquel nos catalisadores. Observa-se ainda nos gráficos de superfície de resposta anteriores que eles não apresentaram uma convergência e sim uma breve linearidade.

Conforme observado na FIGURA 31b, para conversão do CO₂, o fator significativo foi a interação entre temperatura reacional e razão dos reagentes. Observando a FIGURA 33, tem-se que a porcentagem de CO₂ convertida é diretamente proporcional ao aumento de temperatura e razão dos reagentes.

Como citado anteriormente, a molécula de CO₂ demanda de maior energia para reagir, conseqüentemente, quanto maior o número moléculas maior energia necessária.

FIGURA 33 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO À CONVERSÃO DE CO₂ (XCO₂) PARA RELAÇÃO RAZÃO-TEMPERATURA.



FONTE: O AUTOR (2020)

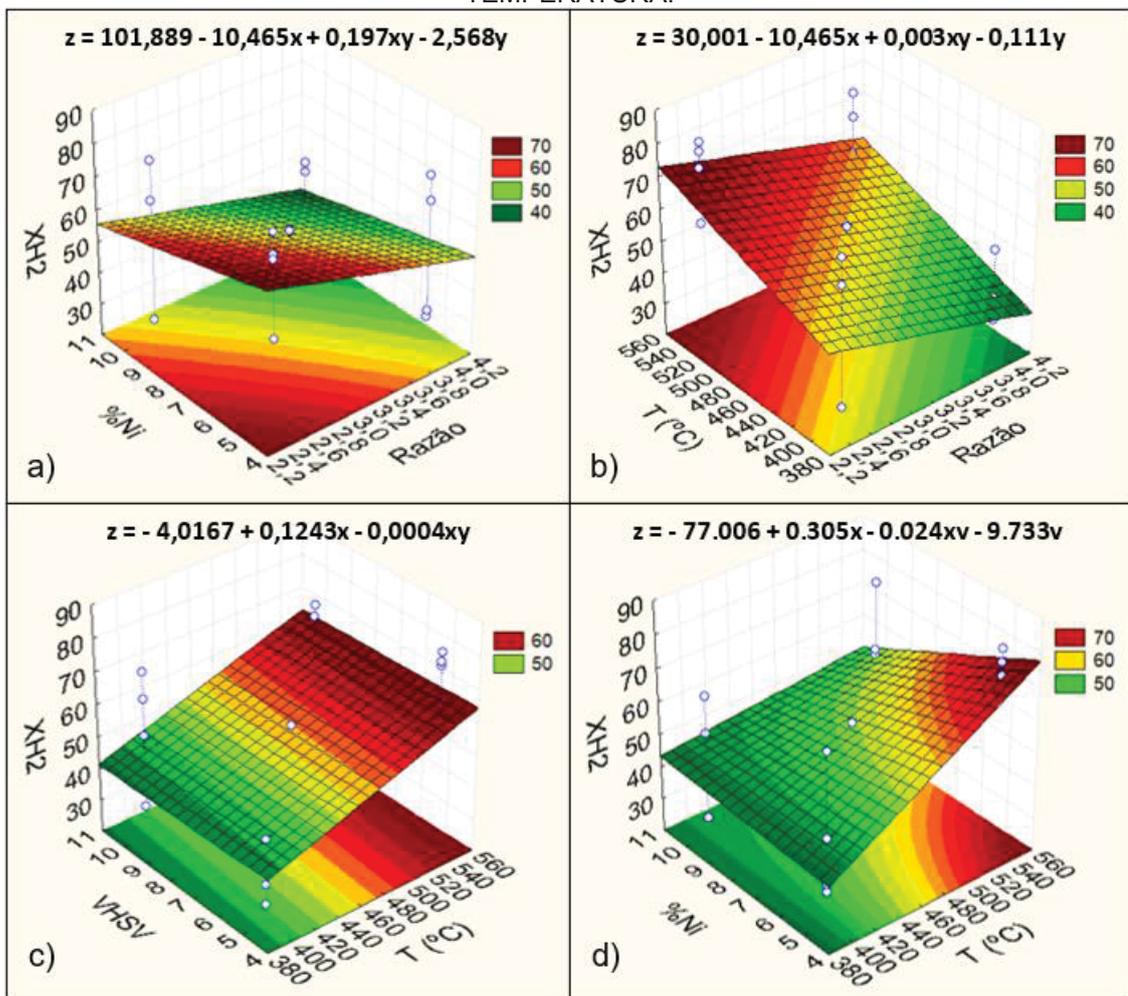
Na FIGURA 34a, o gráfico de superfície de resposta para a conversão de H₂ em relação a interação entre razão de reagentes e teor de níquel. É possível observar que a conversão apresenta valores maiores quando o teor de níquel é mais baixo e a razão entre os reagentes é menor. Sabe-se que o níquel retém o hidrogênio dissociado em sua superfície, como demonstrado na FIGURA 10, assim, quanto menor a porcentagem de níquel presente no catalisador, maior a possibilidade de o hidrogênio reagir e, conseqüentemente, maior sua conversão.

Observa-se na FIGURA 34b que a conversão de hidrogênio aumenta com uma razão entre os reagentes menor à maiores temperaturas. Vale destacar que a conversão de hidrogênio não implica, necessariamente, em uma maior formação de CH₄ tendo em vista que também pode ter sido convertido em água.

Na FIGURA 34c, observa-se a interação entre a velocidade espacial e temperatura. Nota-se a partir do gráfico de superfície que a conversão de H₂ foi maior a temperaturas maiores. Em relação à velocidade espacial, foi ligeiramente maior, com uma velocidade espacial menor. Velocidades mais baixas permitem que o

hidrogênio fique mais tempo em contato com o catalisador, e quando combinado com maiores temperaturas, que possibilitam maior agitação das moléculas, tendem a reagir mais, tanto com o catalisador quanto com o dióxido de carbono, obtendo maiores porcentagens.

FIGURA 34 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO À CONVERSÃO DE H_2 (X_{H_2}) PARA RELAÇÃO ENTRE: a) TEOR DE NÍQUEL – RAZÃO; b) TEMPERATURA – RAZÃO; c) VELOCIDADE ESPACIAL – TEMPERATURA; d) TEOR DE NÍQUEL – TEMPERATURA.



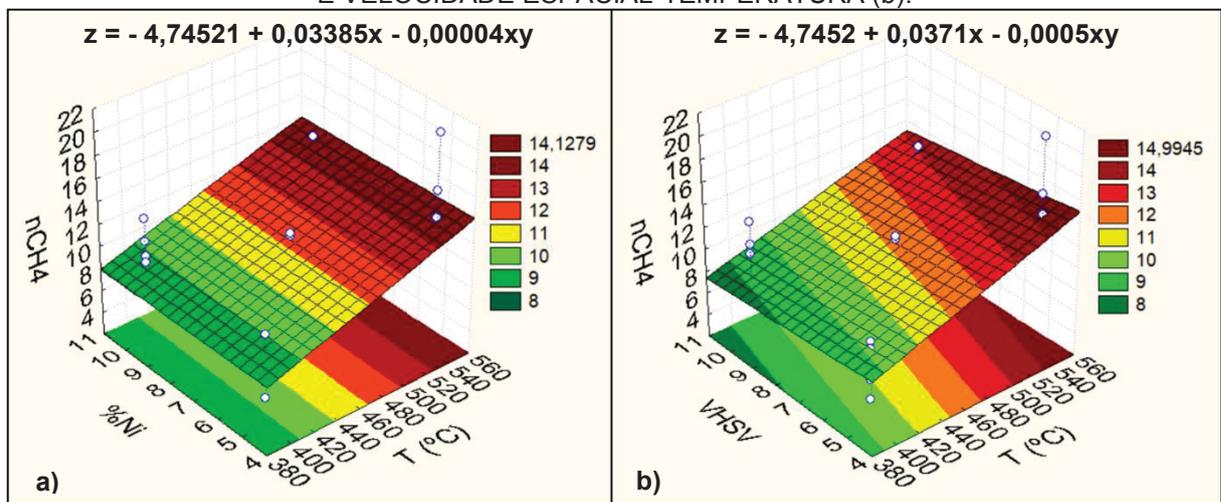
FONTE: O AUTOR (2020)

Nota-se na FIGURA 34d, referente a relação entre o teor de níquel e a temperatura, que a conversão de hidrogênio é maior com temperaturas mais altas e baixo teor de níquel presente no catalisador. A baixas temperaturas, o hidrogênio tende a preencher os interstícios do material. Assim, maiores temperaturas possibilitam que o hidrogênio dissociado tenha um tempo de contato menor com o níquel e maior com o dióxido de carbono.

Considerando apenas a conversão de hidrogênio, no geral, obteve-se valores maiores em temperaturas mais altas, razões entre os reagentes menores, e menor teor de níquel nos catalisadores. A velocidade espacial alterou pouco o resultado, mas a conversão foi melhor em velocidades menores.

Para o rendimento relativo ao metano, o gráfico de Pareto da FIGURA 31d, mostra duas interações significativas entre as variáveis: teor de níquel e temperatura reacional; e velocidade espacial e temperatura.

FIGURA 35 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE AO RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO METANO (n_{CH_4}) PARA RELAÇÃO ENTRE: TEOR DE NÍQUEL-TEMPERATURA (a) E VELOCIDADE ESPACIAL-TEMPERATURA (b).



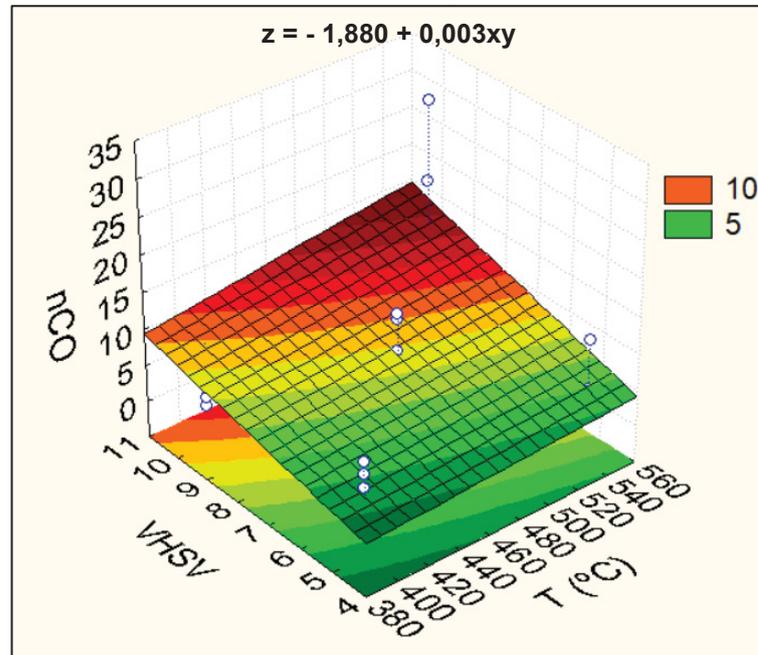
FONTES: O AUTOR (2020)

Nota-se na FIGURA 35, que, em ambos os casos, temperaturas mais altas apresentaram um rendimento maior em relação ao metano. O rendimento variou pouco em relação ao teor de níquel. Menores velocidades espaciais em conjunto com altas temperaturas obtiveram os melhores resultados de rendimento.

Vale lembrar que essa interação entre velocidade espacial e temperatura também foram os mais significativos em outros gráficos de Pareto, e que o rendimento está relacionado às variáveis dependentes como, seletividade, conversão de H₂ e conversão de CO₂. Isso serve, também, para o rendimento em relação ao CO que obteve como fator significativo a interação entre temperatura e velocidade espacial.

Na FIGURA 36, nota-se que o melhor resultado foi obtido em temperatura mais elevada, porém com velocidade espacial maior.

FIGURA 36 – GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE AO RENDIMENTO EM RELAÇÃO AO CO (nCO) PARA RELAÇÃO ENTRE VELOCIDADE ESPACIAL-TEMPERATURA.



FONTE: O AUTOR (2020)

5 CONCLUSÕES

A síntese dos catalisadores foi satisfatória, apresentando valores de teor de níquel próximos aos estipulados e propriedades semelhantes aos encontrados na literatura: picos característicos do Ni/Si-MCM-41, alta área específica, isotermas do tipo IV com histerese H2 e do tipo II sem histerese, morfologia esférica lisa (típica da Si-MCM-41) com níquel impregnado superficialmente.

Com este estudo foi possível avaliar a interferência das variáveis nas reações, sendo a temperatura reacional a mais significativa, seguida do teor de níquel nos catalisadores e razão entre os reagentes. Apesar disso, a relação entre temperatura e velocidade espacial foi a que apareceu mais vezes nas análises significativas.

Os resultados de conversão dos reagentes (H_2 : 25,57% a 78,26%; CO_2 : 17,02% a 69,44%), seletividade para o CH_4 (33,97% a 98,96%) e rendimento da reação (CH_4 : 4,45% a 20,69%; CO : 0,37% a 29,11%). Além disso, os catalisadores Ni/Si-MCM-41 apresentaram boa estabilidade catalítica durante a reação, bem como citado na literatura.

Otimizando os resultados estatisticamente a fim de analisar quais parâmetros reacionais devem ser utilizados visando de obter máximo rendimento em relação ao metano, máxima seletividade, máxima conversão de H_2 e CO_2 e mínimo de rendimento para o CO , obtemos: catalisador de 5%Ni/Si-MCM-41, com razão H_2/CO_2 igual a 4, velocidade espacial igual a $5 L.g^{-1}.h^{-1}$ e temperatura igual a $550\text{ }^\circ C$. Experimentalmente, essas condições obtiveram 20,69% de rendimento para CH_4 e 3,10% de rendimento para o CO .

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar as reações com teores de níquel mais baixos e outros parâmetros reacionais;
- b) Avaliar a estabilidade do catalisador em tempos maiores de reação;
- c) Utilizar outras granulometrias de catalisadores;
- d) Estudar métodos de ligação entre: o reator utilizado para a metanação e a saída dos gases após purificação e enriquecimento do biogás.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009.
- ABDIN, Z.; ZAFARANLOO, A.; RAFIEE, A.; MÉRIDA, W.; LIPINSKI, W.; KHALILPOUR, K. R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109620, 2020.
- ACAR, C.; DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 1, p. 1-12, 2014.
- 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**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais) Universidade Federal do Paraná, 2017.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, 48(305), 34-37, 2002.
- AMARAL, A. C.; STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A. O processo de biodigestão. **Embrapa Suínos e Aves-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2019.
- AMIRANTE, R. CASSONE, E.; DISTASO, E.; TAMBURRANO, P. Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. **Energy Conversion and Management**, 132, 372-387, 2017.
- ANDERSSON, J.; GRÖNKVIST, S. Large-scale storage of hydrogen. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 23, p. 11901-11919, 2019.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis?view=default>>. Acesso em: 04 abr. 2020.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 8, de 30.1.2015 - DOU 2.2.2015**. Estabelece a especificação do Biometano contido no Regulamento Técnico ANP nº 1/2015. 04 abr. 2020.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 10(2), 152–161. 2005.
- ARANTES, M. K. **Produção de biohidrogênio em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (ANSBBR) a partir de água residuária de cervejaria**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo, 2018. Disponível em:

http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/3965/2/Mabel_Arantes_2018.pdf. Acesso em: 06 abr. 2020.

AWE, O. W.; ZHAO, Y.; NZIHO, A.; MINH, D. P.; LYCZKO, N. A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 2, p. 267-283, 2017.

AZIZ, M.; JALIL, A.; TRIWAHYONO, S.; AHMAD A. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. **Green Chemistry**. 2015.

BEMBO FILHO, L. H. **Métodos termoanalíticos**. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás, 2014. 39 slides, color. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/luishenriquebembofilho/mtodos-trmoanalticos-de-anlise-tg-dtg-dta-dsc>. Acesso em: 31 mar. 2020.

BOFF, S.; CIOATTO, R. Inovação tecnológica em energias renováveis: a proteção do bem comum como justificativa da flexibilização das patentes de invenção na área. **Revista de Propriedade Intelectual - Direito Constitucional e Contemporâneo**. 9. 291-312. 10.16928/2316-8080.V9N2p.291-312, 2015.

BORGES, A. C. P.; SILVA, M. S.; ALVES, C. T.; TORRES, E. A. Energias renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia. **REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA**, Fortaleza, v. 10, n. 2, mar. 2017. ISSN 1982-5528. Disponível em: <<http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/239>>. Acesso em: 05 abr. 2020.

CAI, M.; WEN, J., CHU, W.; CHENG, X.; LI, Z. Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 20(3), 318-324, 2011.

CAPA, A.; GARCÍA, R.; CHEN, D.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C.; GIL, M. V. On the effect of biogas composition on the H₂ production by sorption enhanced steam reforming (SESR). **Renewable Energy**, 160, 575-583, 2020.

CAZULA, B. 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 (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2019.

CHANG, F. W.; KUO, M. S.; TSAY, M. T.; & HSIEH, M. C. Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. **Applied Catalysis A: General**, 247(2), 309-320, 2003.

COSTA, J. A. S.; DE JESUS, R. A.; DA SILVA, C. M. P.; ROMÃO, L. P. C. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve. **Powder Technology**, 308(), 434-441. 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparo de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. *Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: **EDIPUCRS**, 2007. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2020.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: **IQSC**, 19, 2012.

DIAS, Y. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Carbon dioxide methanation over Ni-Cu/SiO₂ catalysts. **Energy Conversion and Management**, 203, 112214, 2020.

DU, G.; LIM, S.; YANG, Y.; WANG, C.; PFEFFERLE, L.; & HALLER, G. L. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. **Journal of catalysis**, 249(2), 370-379, 2007.

DUCZINSKI, R.; BERNARD, F.; ROJAS, M.; DUARTE, E.; CHABAN, V.; VECCHIA, F. D.; MENEZES, S.; EINLOFT, S. Waste derived MCMRH-supported IL for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 54, p. 54-64, 2018.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional (BEN) 2019**: Ano base 2018. Disponível em < <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019> >. Acesso em: 04 abr. 2020.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. ABCD Energia. **Fontes de Energia**. 2018. Disponível em < <http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia#TOPO>>. Acesso em: 04 abr. 2020.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Web Map EPE**. 2019 Disponível em < <https://gisepeprd.epe.gov.br/webmapepe/>>. Acesso em: 05 abr. 2020.

FREITAS, F. F.; DE SOUZA, S. S.; FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; ALESSIO, F. J.; DE SOUZA, S. N. M.; ANDO JUNIOR, O. H. The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 101, 146–157, 2019.

FULTON, J.; MARMARO, R.; EGAN, G. System for producing a hydrogen enriched. **Fuel**. US patent 7721682, 2010.

GAO, J.; WANG, Y.; PING, Y.; HU, D.; XU, G.; GU, F.; SU, F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC advances**, 2(6), 2358-2368, 2012.

GARBARINO, G.; RIANI, P.; MAGISTRI, L.; BUSCA, G. A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39(22), 11557-11565, 2014.

GHAIB, K.; BEN-FARES, F. Z. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. August 2017, p. 433–446, 2018.

GNANAKUMAR, E. S. CHANDRAN, N.; KOZHEVNIKOV, I.; GRAU, A. Highly efficient nickel-niobia composite catalysts for hydrogenation of CO₂ to methane. **Chemical Engineering Science**, 2018.

GRÜN, M.; Unger, K.K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207–216, 1999.

HE, S.; LI, C.; CHEN, H.; SU, D.; ZHANG, B.; CAO, X.; DUAN, X. A Surface Defect-Promoted Ni Nanocatalyst with Simultaneously Enhanced Activity and Stability. **Chemistry of Materials**, 25(7), 2013.

HOEKMAN, S.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; PURCELL, R. CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 1, pp 44–50, 2010.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 57, 850–866, 2016.

HUANLING, S.; JIAN, Y. A. N. G.; JUN, Z. H. A. O.; LINGJUN, C. H. O. U. Methanation of carbon dioxide over a highly dispersed Ni/La₂O₃ catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, 31(1), 21-23, 2010.

HWANG, S.; HONG, U. G.; LEE, J.; BAIK, J. H.; KOH, D. J.; LIM, H.; SONG, I. K. Methanation of carbon dioxide over mesoporous nickel–M–alumina (M= Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) xerogel catalysts: Effect of second metal. **Catalysis letters**, 142(7), 860–868, 2012.

HWANG, S.; HONG, U. G.; LEE, J.; SEO, J. G.; BAIK, J. H.; KOH, D. J.; LIM, H.; SONG, I. K. Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni–Fe–Al₂O₃ catalysts prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19(6), 2016–2021, 2013.

IEA - International Energy Agency. **Data and Statistics 1990 - 2017**. Disponível em :<<https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Electricity%20generation%20by%20source>>. Acesso em 04 abr. 2020.

IEA - International Energy Agency. **World Energy Outlook 2019**. Disponível em :<<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/renewables>>. Acesso em 04 abr. 2020.

JANLAMOOOL, J.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation. **Journal of natural gas chemistry**, v. 20, n. 5, p. 558-564, 2011.

JIANG, Y.; LING, J.; XIAO, P.; HE, Y.; ZHAO, Q.; CHU, Z.; WEBLEY, P. A. Simultaneous biogas purification and CO₂ capture by vacuum swing adsorption using zeolite NaUSY. **Chemical Engineering Journal**, 334, 2593-2602, 2018.

KESTEMNBACH H.; BOTA FILHO W. J. Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura. São Paulo: **Associação Brasileira de Metais**, 1994.

KORONEOS, C.; DOMPROS, A.; ROUMBAS, G.; MOUSSIOPOULOS, N. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. **International journal of hydrogen energy**, v. 29, n. 14, p. 1443-1450, 2004.

LEVIN, D. B.; CHAHINE, R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4962-4969, 2010.

LIU, H.; ZOU, X.; WANG, X.; LU, X.; DING, W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 21(6), 703-707, 2012.

LIU, J.; LI, C.; WANG, F.; HE, S.; CHEN, H.; ZHAO, Y.; DUAN, X. Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly dispersed Ni/TiO₂ catalyst. **Catalysis Science & Technology**, 3(10), 2627-2633, 2013.

LIU, Z.; ZHANG, C.; LU, Y.; WU, X.; WANG, L.; WANG, L.; XING, X. H. States and challenges for high value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology. **Bioresource Technology**, 135, 292–303, 2013.

LOZANO, J. C. R. et al. Geração de metano sintético por reatores Sabatier e recuperação de calor por ORC. **CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA - CONEM**, 9., Fortaleza/CE p.3-6, 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/316726635_Geracao_de_metano_Sintetico_o_por_reatores_Sabatier_e_recuperacao_de_Calor_por_ORC>. Acesso em: 04 abr. 2020.

MEBRAHTU, C.; KREBS, F.; ABATE, S.; PERATHONER, S.; CENTI, G.; PALKOVITS, R. CO₂ Methanation: Principles and Challenges. **Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis**, 85–103, 2019.

MEYLAN, F. D.; MOREAU, V.; ERKMAN, S. Material constraints related to storage of future European renewable electricity surpluses with CO₂ methanation. **Energy Policy**, v. 94, p. 366–376, 2016.

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**. 258 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

NISHIMURA, N.; KITaura, S.; MIMURA, A.; TAKAHARA, Y. Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions. **Journal of fermentation and bioengineering**, v. 73, n. 6, p. 477-480, 1992.

OLIVER, A. P. M.; NETO, A. A. S.; QUADROS, D. G.; VALLADARES, R. E. Manual de treinamento em biodigestão. **Instituto de Estudos Del Hambre. Bahia**, v. 23, 2008.

PARK J. N.; MCFARLAND E. W. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. **Journal of catalysis**. 266(1), 92–97, 2009.

PATTIYA, A.; TITLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 72-79, 2008.

PRIEBE, G. P. S.; KIPPER, E.; GUSMÃO, A. L.; MARCILIO, N. R.; GUTTERRES, M. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p.410-416, 2016.

RAHMANI, S.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline g-Al₂O₃ for CO₂ methanation. **Journal of Industrial And Engineering Chemistry**. Korean, p. 1346-1352. 25 jul. 2014.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; QUINONES, F. R. E.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye, 64 Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693-701, 2015.

RODRIGUES, L. R. **Estudo da influência do ambiente químico e textual do suporte sobre as propriedades catalíticas dos sistemas híbridos Ni (MeCN) 6 (BF₄) 2/SiO₂, [Si, AL]-MCM-41 ou [Si]-MCM-41 na reação de oligomerização de eteno e propeno**. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

RODRIGUES, M. I. Planejamento experimental e otimização de processos: uma ferramenta indispensável para o desenvolvimento e melhoramento de produtos e processos aplicados à indústria de alimentos. **XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Apostila do Curso. p. 01, 2009.

SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, 414(6861), 353–358, 2001

SPATH, Pamela L.; MANN, Margaret K. **Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming**. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2000.

STANGELAND, K.; KALAI, D. Y.; LI, H.; YU, Z. Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane

concentration on CO₂ methanation. **Applied Energy**, v. 227, n. February, p. 206–212, 2018.

STANGELAND, K.; KALAI, D.; LI, H.; YU, Z. CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. **Energy Procedia**, v. 105, n. 1876, p. 2022–2027, 2017.

SUN, J.; WANG, Y.; ZOU, H.; GUO, X.; WANG, Z. Ni catalysts supported on nanosheet and nanoplate γ -Al₂O₃ for carbon dioxide methanation. **Journal of Energy Chemistry**, 2017.

TADA, S.; SHIKIZU, T.; KAMEYAMA, H.; HANEDA, T. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5527-5531, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TURNER, J.; SVERDRUP, G.; MANN, M. K.; MANESS, P. C.; KROPOSKI, B.; GHIRARDI, M.; EVANS, R. J.; BLAKE, D. Renewable hydrogen production. **International journal of energy research**, v. 32, n. 5, p. 379-407, 2008.

VERAS, T. S.; MOZER, T. S.; SANTOS, D. C. R. M.; CÉSAR, A. S. Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 4, p. 2018-2033, 2017.

WANG, W.; GONG, J. Methanation of carbon dioxide: An overview. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 5, n. 1, p. 2–10, 2011.

WANG, X.; ZHU, L.; YINCONG, L.; WANG, S. CO₂ methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO₂. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 686-695, 2018.

YANG, Y.; LIM, S.; DU, G.; CHEN, Y.; CIUPARU, D.; HALLER, G. L. Synthesis and characterization of highly ordered Ni-MCM-41 mesoporous molecular sieves. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 27, p. 13237-13246, 2005.

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in energy and combustion science**, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

ZHANG, J.; XIN, Z.; MENG, X.; TAO, M. Synthesis, characterization and properties of anti-sintering nickel incorporated MCM-41 methanation catalysts. **Fuel**, 109, 693–701, 2013.