

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME EMANUEL DE QUEIROS SOUZA

EFEITO DOS PARÂMETROS REACIONAIS DO PROCESSO DE REFORMA A
SECO DO BIOGÁS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO
CATALISADOR DE NÍQUEL

PALOTINA

2024

GUILHERME EMANUEL DE QUEIROS SOUZA

EFEITO DOS PARÂMETROS REACIONAIS DO PROCESSO DE REFORMA A
SECO DO BIOGÁS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO
CATALISADOR DE NÍQUEL

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental Setor de Palotina-PR, da Universidade Federal do Paraná, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA

2024

Universidade Federal do Paraná. Sistemas de Bibliotecas.
Biblioteca UFPR Palotina.

S729 Souza, Guilherme Emanuel de Queiros
Efeito dos parâmetros reacionais do processo de reforma
a seco do biogás na produção de gás de síntese utilizando catalisador
de níquel / Guilherme Emanuel de Queiros Souza.
– Palotina, PR, 2024.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves.

1. Gás de síntese. 2. Parâmetros reacionais. 3. Reforma catalítica.
I. Alves, Helton José. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDU 620.9

Bibliotecária: Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
TECNOLOGIA AMBIENTAL - 40001016173P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a avaliação da defesa de qualificação de Doutorado do aluno **GUILHERME EMANUEL DE QUEIROS SOUZA** intitulada: **EFEITO DOS PARÂMETROS REACIONAIS DO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO BIOGÁS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO CATALISADOR DE NÍQUEL**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

Palotina, 08 de Julho de 2024.

Assinatura Eletrônica
09/07/2024 09:50:22.0
HELTON JOSE ALVES
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
10/07/2024 13:09:30.0
CARLOS EDUARDO BORBA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica
11/09/2024 08:48:26.0
EDUARDO LUCAS KONRAD BURIN
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
09/07/2024 09:11:33.0
ROBERTA CAROLINA PELISSARI RIZZO DOMINGUES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CAMPUS CURITIBA)

Assinatura Eletrônica
05/08/2024 11:24:32.0
RODRIGO BRACKMANN
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ - CAMPUS PATO BRANCO)

Dedico este trabalho aos meus pais, Sebastião e Inês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos.

Aos meus pais, Sebastião e Inês, por todo amor, carinho, educação e incentivo em todos os momentos da minha vida. À minha esposa Nathália, pelo companheirismo, incentivo e carinho. Aos meus irmãos, Gabrieu e Otavio.

Ao meu orientador, professor Dr. Helton José Alves, pela oportunidade, orientação, dedicação e compreensão em todos os momentos desta caminhada.

Ao técnico de laboratório Lázaro José Gasparrini, pela parceria, apoio e ensinamentos.

À Lígia Gomes Oliveira, pela parceria e auxílio nos experimentos.

Ao Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), da Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina, que disponibilizou toda infraestrutura e condições necessárias para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental (PPGETA) - UFPR/UNIOESTE/EMBRAPA, pela oportunidade e apoio para a realização deste trabalho. Aos professores do PPGETA, pelos ensinamentos repassados.

Aos professores Rodrigo, Carlos, Roberta, Leda e Fabiano, pelas contribuições e enriquecimento do trabalho.

À Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta pesquisa, os parâmetros da reação de reforma a seco do biogás foram investigados em relação aos seus efeitos no desempenho de um catalisador sintetizado usando níquel metálico. A granulometria e a massa do catalisador no leito fixo foram avaliados juntamente com a pressão e a velocidade espacial no leito do reator. A estabilidade do catalisador e a resistência ao envenenamento por H_2S também foram avaliadas. O catalisador antes e depois da reforma a seco foi caracterizado por ATG, DRX, fisissorção de N_2 , MEV, MET, FTIR, TPR e RAMAN. A partir dos resultados obtidos na reação de reforma a seco, foi possível determinar que as maiores conversões de CH_4 (99,14%) e CO_2 (97,48%), bem como a melhor razão molar H_2/CO (0,99), foram alcançadas nas seguintes condições operacionais: tamanho de partícula do catalisador entre 500-710 μm , pressão de 0 bar e velocidade espacial de 7,20 $\text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. O catalisador também foi submetido a um experimento de 50 horas ininterruptas de reação, com o objetivo de avaliar sua estabilidade catalítica. Durante o período de operação, foram alcançados valores médios de conversão (CH_4 e CO_2) superiores a 97%, com uma relação H_2/CO estável, mantendo-se em aproximadamente 1. Além disso, o catalisador apresentou uma desativação após 2, 8 e 21 horas de reação sob envenenamento por H_2S em concentrações de 500, 50 e 10 ppm, respectivamente. Os resultados da caracterização corroboram com os dados da reação, em que a ausência de carbono na estrutura do catalisador e uma forte interação metal-suporte foram observadas. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, as melhores condições de reação para reforma a seco usando catalisadores à base de Ni foram determinadas com a obtenção de altas conversões, rendimento de H_2 e estabilidade. Esses parâmetros são importantes considerando o aumento de escala na reação de reforma a seco.

Palavras-chave: Reforma catalítica; parâmetros reacionais; catalisador Ni/Si-MCM-41; gás de síntese; hidrogênio.

ABSTRACT

In this research, the dry reforming reaction parameters of biogas were investigated with respect to their effects on the performance of a catalyst synthesized using metallic nickel. The size and mass of the catalyst in the fixed bed were evaluated together with the pressure and spatial velocity in the reactor bed. The catalyst stability and resistance to H₂S poisoning were also evaluated. The catalyst before and after dry reforming was characterized by ATG, XRD, N₂ physisorption, SEM, TEM, FTIR, TPR and RAMAN. From the results obtained in the dry reforming reaction, it was possible to determine that the highest conversions of CH₄ (99.14%) and CO₂ (97.48%), as well as the best H₂/CO molar ratio (0.99), were achieved under the following operating conditions: catalyst particle size between 500-710 μm , pressure of 0 bar and spatial velocity of 7.20 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹. The catalyst was also subjected to a 50-hour uninterrupted reaction experiment to evaluate its catalytic stability. During the operation period, average conversion values (CH₄ and CO₂) higher than 97% were achieved, with a stable H₂/CO ratio of approximately 1. In addition, the catalyst showed deactivation after 2, 8, and 21 hours of reaction under H₂S poisoning at concentrations of 500, 50, and 10 ppm, respectively. The characterization results corroborate the reaction data, in which the absence of carbon in the catalyst structure and a strong metal-support interaction were observed. From the results obtained in this work, the best reaction conditions for dry reforming using Ni-based catalysts were determined, obtaining high conversions, H₂ yield, and stability. These parameters are important considering the scale-up of the dry reforming process.

Keywords: Catalytic reform; reaction parameters; Ni/Si-MCM-41 catalyst; synthesis gas; hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Crescimento do setor de biogás de 2017 a 2022 no Brasil (plantas em operação).....	16
Figura 2 - Representação da dispersão de níquel no suporte MCM-41.....	25
Figura 3 - Estrutura MCM-41.....	26
Figura 4 - Análise de MET das amostras de catalisadores de Ni da reforma a seco expostas as diferentes condições: (a) 700 °C sem H ₂ S no gás de entrada; (b) a 800 °C sem H ₂ S; (c) 800 °C com 5 ppm de H ₂ S no gás de entrada; (d) 800 °C com 10 ppm de H ₂ S no gás de entrada.	40
Figura 5 - Etapas da reação para a reforma seca do metano: (a) Adsorção dissociativa de CH ₄ e dessorção rápida de H ₂ . (b) Adsorção dissociativa de CO ₂ na interface metal e metal-suporte e dessorção rápida de CO. (c) Formação de hidroxilas superficiais.	41
Figura 6 - Representação estrutural dos (a) siloxanos lineares (L), se n=1, siloxano L2 (b) siloxanos cíclicos, se n=3, siloxano D3.....	44
Figura 7 - Fluxograma do processo de síntese do suporte, impregnação, granulação e seleção dos grânulos.	46
Figura 8 - Equipamento de granulação utilizado na produção dos grânulos (a) e (b), grânulos após calcinação e classificação (c).....	49
Figura 9 - Ilustração esquemática da unidade experimental para reação de reforma a seco para produção de gás de síntese.	51
Figura 10 - Ampola gasométrica com kit de transferência.	52
Figura 11 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do catalisador Ni/Si-MCM-41 antes da reação de RS nas faixas granulométricas de (a) 212-355 µm; (b) 355-500 µm e (c) 500-710 µm.....	59
Figura 12 - Distribuição do volume de poros do catalisador Ni/Si-MCM-41 antes da reação de RS nas faixas granulométricas de (a) 212-355 µm; (b) 355-500 µm e (c) 500-710 µm.	60
Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41 antes da reação de RS, a) ampliação de 20.000 vezes; b) ampliação de 30.000 vezes.....	61

Figura 14 - Difrátogramas do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41 variando: granulometria do catalisador (a); condições reacionais (b); concentrações de H ₂ S na reação de RS (c).	62
Figura 15 - Curvas termogravimétricas (a) e termogravimétricas derivativas; (b) dos catalisadores com diferentes granulometrias e condições operacionais obtidos após RS.	65
Figura 16 - Espectros de FTIR do catalisador à base de Ni antes (d) e depois da reação de RS utilizando biogás contaminado com H ₂ S nas concentrações de 10 ppm (a), 50 ppm (b), 500 ppm (c).	67
Figura 17 - (a) Perfil de TPR do NiO puro; (b) do catalisador à base de Ni antes da reação de RS; e (c) do catalisador regenerado após 50 h de reação de RS.	69
Figura 18 - Imagens de MET do catalisador de Ni/Si-MCM-41 obtidas após 12 h de reação de RS. a) Ampliação de 79.000 vezes; b) ampliação de 320.000 vezes.	71
Figura 19 - Imagens de MET do catalisador de Ni/Si-MCM-41 obtidas após 50 h de reação de RS. a) Ampliação de 79.000 vezes; b) Ampliação de 320.000 vezes.	71
Figura 20 - Imagens de MET do catalisador de Ni/Si-MCM-41 obtidas após reação de RS utilizando biogás sintético contaminado com 500 ppm de H ₂ S. a) Ampliação de 79.000 vezes; b) Ampliação de 320.000 vezes.	72
Figura 21 - Espectroscopia RAMAN dos catalisadores após 12 e 50 horas ininterruptas de reação e dos catalisadores contaminados com diferentes concentrações de H ₂ S (10, 50 e 500 ppm).	73
Figura 22 - Valores de conversão de a) CH ₄ e b) CO ₂ , obtidos utilizando diferentes granulometrias de catalisador no leito reacional (condições experimentais: 3,0 g, 0 bar, 800 °C por 4 h, razão molar CH ₄ /CO ₂ DE 1 e vazão de 6,0 mL s ⁻¹).	74
Figura 23 - Valores de fração molar de H ₂ e CO obtidos utilizando diferentes granulometrias de catalisador no leito reacional (Condições experimentais: 3,0 g, 0 bar, 800 °C por 4 h, razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1 e vazão de 6,0 mL s ⁻¹).	76
Figura 24 - Valores de conversão de a) CH ₄ e b) CO ₂ , Variando a massa de catalisador no leito reacional (Condições experimentais: granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C por 4 h, razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1 e vazão de 6,0 mL s ⁻¹).	78
Figura 25 - Valores de fração molar de a) H ₂ e b) CO, Variando a massa de catalisador no leito reacional (Condições experimentais: granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C por 4 h, razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1 e vazão de 6,0 mL s ⁻¹).	79

Figura 26 - Valores de conversão de a) CH ₄ e b) CO ₂ , Variando a pressão no leito reacional (Condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 800 °C por 4 h, razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1 e vazão de 6,0 mL s ⁻¹).	81
Figura 27 - Valores de fração molar de a) H ₂ e b) CO variando a pressão no leito reacional (condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 800 °C por 4 h, razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1 e vazão de 6,0 mL s ⁻¹).	83
Figura 28 - Valores de conversão variando a vazão de entrada e massa de catalisador no leito reacional (condições experimentais: granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C por 12 h e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	86
Figura 29 - Valores de fração molar variando a vazão de entrada e massa de catalisador no leito reacional (condições experimentais: granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C por 12 h e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	87
Figura 30 - a) Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ e b) valores de fração molar de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ e CO (condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C por 50 h e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	90
Figura 31 - Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ utilizando 500 ppm de H ₂ S na reação de RS (condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C, vazão de 6,0 mL s ⁻¹ e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	94
Figura 32 - Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ utilizando 50 ppm de H ₂ S na reação de RS (condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C, vazão de 6,0 mL s ⁻¹ e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	95
Figura 33 - Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ utilizando 10 ppm de H ₂ S na reação de RS (condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C, vazão de 6,0 mL s ⁻¹ e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	96
Figura 34 - Valores de (a) fração molar de H ₂ ; (b) fração molar de CO, após o envenenamento com diferentes concentrações de H ₂ S.	97
Figura 35 - Teste de RS com biogás real purificado a) Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ e b) valores de fração molar de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ e CO (condições experimentais: granulometria de 500-710 µm, velocidade espacial 13,4 L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ , 0 bar, 800 °C por 10 h e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1,2).	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Desafios envolvidos na tecnologia do biogás.....	19
Quadro 2 - Benefícios do desenvolvimento da tecnologia do biogás.....	20
Quadro 3 - Composição do biogás derivado de diferentes fontes.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de plantas e produção de biogás por região do Brasil no ano de 2022.	17
Tabela 2 - Reações químicas envolvidas na reforma a seco do biogás.....	21
Tabela 3 - Fração molar dos componentes da mistura gasosa padrão.....	53
Tabela 4 - Índice de Hausner do catalisador Ni/Si-MCM-41 após o processo de granulação.....	57
Tabela 5 - Propriedades texturais obtidas por fisissorção de N ₂ do catalisador Ni/Si-MCM-41 para as granulometrias de 212-355, 355-500 e 500-710 µm antes da reação de RS.	58
Tabela 6 - Valores de velocidade espacial obtidos com a variação da vazão de entrada e da massa de catalisador no leito reacional.....	85
Tabela 7 - Ciclos reacionais do experimento submetido a 50 horas ininterruptas de reação (condições experimentais: 3 g, granulometria de 500-710 µm, 0 bar, 800 °C e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1).	89
Tabela 8 - Visão geral do desempenho de diferentes catalisadores na reação de RS sob diversas condições reacionais.....	92
Tabela 9 - Valores de fração molar e conversão para faixa entre 212 e 355 µm.	120
Tabela 10 - Valores de fração molar e conversão para faixa entre 355 e 500 µm. .	120
Tabela 11 - Valores de fração molar e conversão para faixa entre 500 e 710 µm. .	120
Tabela 12 - Valores de fração molar e conversão para 2,0 g de catalisador.	121
Tabela 13 - Valores de fração molar e conversão para 3,0 g de catalisador.	121
Tabela 14 - Valores de fração molar e conversão para 4,0 g de catalisador.	121
Tabela 15 - Valores de fração molar e conversão para pressão de 0 bar.....	121
Tabela 16 - Valores de fração molar e conversão para pressão de 1 bar.....	122
Tabela 17 - Valores de fração molar e conversão para pressão de 2 bar.....	122
Tabela 18 - Valores de fração molar e conversão para a velocidade espacial com 2,0 g de catalisador no leito reacional.	122
Tabela 19 - Valores de fração molar e conversão para a velocidade espacial com 3,0 g de catalisador no leito reacional.	123
Tabela 20 - Valores de fração molar e conversão para a velocidade espacial com 4,0 g de catalisador no leito reacional.	123

Tabela 21 - Valores de fração molar e conversão para o experimento submetido a 50 h ininterruptas de reação.....	124
Tabela 22 - Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ utilizando 10 ppm de H ₂ S na reação de RS.	125
Tabela 23 - Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ utilizando 50 ppm de H ₂ S na reação de RS.	125
Tabela 24 - Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ utilizando 500 ppm de H ₂ S na reação de RS.	126
Tabela 25 - Teste de RS com biogás real purificado a) Valores de conversão de CH ₄ e CO ₂ e b) valores de fração molar de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ e CO (condições experimentais: granulometria de 500-710 µm, velocidade espacial de 13,4 L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ , 0 bar, 800 °C por 10 h e razão molar CH ₄ /CO ₂ de 1,2).	126

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ATG - Análise Termogravimétrica

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barret-Joyer-Halenda

CIBiogás - Centro Internacional de Energias Renováveis - Biogás

CTMABr – Brometo de hexadeciltrimetilamônio

DEE - Departamento de Engenharias e Exatas

DRX - Difratometria de raios X

LABMATER - Laboratório de Materiais e Energias Renováveis

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MSVs - Metilsiloxanos voláteis

RS - Reforma a seco

SOFCs - *Solid Oxide Fuel Cells*

TEOS – Ortossilicato de tetraetila

TG - Termogravimetria

TPO - Oxidação à temperatura programada

UFPR - Universidade Federal do Paraná

UNIOESTE - Universidade Estadual do Oeste do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1 BIOGÁS.....	13
3.1.1 Economia circular na produção de biogás.....	14
3.1.2 Panorama geral da produção de biogás no Brasil.....	15
3.1.3 Desafios e oportunidades na produção de biogás	17
3.2 PROCESSO DE REFORMA A SECO DO BIOGÁS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	21
3.2.1 Equilíbrio termodinâmico da reação de reforma a seco	22
3.2.2 Catalisadores heterogêneos usados na reforma a seco	23
3.2.3 Suporte catalítico mesoporoso (Si-MCM-41).....	25
3.3 PARÂMETROS DO PROCESSO DE REFORMA A SECO	27
3.3.1 Composição de entrada	27
3.3.2 Velocidade espacial	29
3.3.3 Temperatura do sistema.....	31
3.3.4 Composição do catalisador	32
3.3.5 Massa do catalisador.....	34
3.3.6 Granulometria do catalisador	34
3.4 EFEITOS DAS IMPUREZAS DO BIOGÁS NO PROCESSO DE REFORMA A SECO (RS).....	35
3.4.1 Efeito da umidade	35
3.4.2 Efeito da presença de sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).....	37
3.4.3 Efeito do dióxido de carbono (CO ₂)	40
3.4.4 Efeito da presença de amônia (NH ₃)	42
3.4.5 Efeito da presença de metais	42
3.4.6 Efeito da presença de compostos nitrogenados.....	43
3.4.7 Efeito da presença de siloxanos no biogás	43
4 METODOLOGIA	45
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	45
4.1.1 Síntese do suporte mesoporoso Si-MCM-41.....	46

4.1.2 Calcinação do suporte mesoporoso Si-MCM-41	47
4.1.3 Impregnação do metal.....	47
4.1.4 Calcinação dos catalisadores.....	48
4.1.5 Granulação dos catalisadores	48
4.1.6 Índice de Hausner	49
4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS	50
4.2.1 Ensaios reacionais de reforma a seco.....	50
4.2.2 Unidade experimental de reforma a seco.....	50
4.2.3 Ativação do catalisador	51
4.2.4 Coleta dos gases.....	52
4.2.5 Análise dos produtos gasosos.....	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	53
4.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (BET).....	53
4.3.2 Análise termogravimétrica (ATG)	54
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)	54
4.3.4 Difratomia de raios X (DRX).....	54
4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.3.6 Redução a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	55
4.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	56
4.3.8 Espectroscopia Raman	56
5 RESULTADOS.....	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	56
5.1.1 Índice de Hausner	56
5.1.2 Fisissorção de N ₂	57
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)	61
5.1.4 Difratomia de raios X (DRX).....	61
5.1.5 Análise termogravimétrica (ATG)	64
5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	66
5.1.7 Redução a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	68
5.1.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	70
5.1.9 Espectroscopia RAMAN.....	72

5.2 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA REFORMA A SECO DO BIOGÁS.....	73
5.2.1 Avaliação dos efeitos da granulometria no leito reacional.....	73
5.2.2 Avaliação dos efeitos da quantidade de massa de catalisador no leito reacional.....	77
5.2.3 Avaliação dos efeitos da pressão no leito reacional.....	81
5.2.4 Avaliação dos efeitos da velocidade espacial no leito reacional	84
5.2.5 Estudo de estabilidade do catalisador.....	88
5.2.6 Influências do H ₂ S no catalisador Ni/Si-MCM-41	92
5.2.7 Teste de RS com biogás real purificado.....	98
6 CONCLUSÕES	101
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
REFERÊNCIAS.....	103
APÊNDICE 1 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA GRANULOMETRIA NO LEITO REACIONAL.....	120
APÊNDICE 2 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA QUANTIDADE DE MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL	120
APÊNDICE 3 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA PRESSÃO NO LEITO REACIONAL.....	121
APÊNDICE 4 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA VELOCIDADE ESPACIAL NO LEITO REACIONAL	122
APÊNDICE 5 - ESTUDO DE ESTABILIDADE DO CATALISADOR NI/SI-MCM-41.....	123
APÊNDICE 6 - INFLUÊNCIAS DO H₂S NO CATALISADOR NI/SI-MCM-41	125
APÊNDICE 7 - TESTE DE RS COM BIOGÁS REAL PURIFICADO	126

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética brasileira tem se destacado no cenário mundial, especialmente com respeito à produção de energia a partir de fontes renováveis. Globalmente, 80,9% da produção energética e 62,9% da geração de eletricidade provêm de fontes fósseis, enquanto no Brasil essas proporções diminuem para 59,6% e 15,9%, respectivamente. As hidrelétricas despontam nesse cenário, contribuindo com 62,5% da geração de energia elétrica renovável do país. No entanto, para fortalecer a sustentabilidade da matriz energética nacional, torna-se essencial diversificar e descentralizar suas fontes de energia (Nadaleti & Gomes, 2023).

A vasta extensão territorial do Brasil, associada à intensa atividade agropecuária, proporciona uma ampla diversidade de substratos, incentivando o país a explorar novas rotas tecnológicas visando a utilização eficiente da abundante oferta de substratos orgânicos para fins energéticos. Nesse contexto, o biogás emerge como uma via promissora para aproveitar essa extensa gama de matérias-primas encontradas no território nacional (Borges et al., 2021; CIBiogás, 2023).

O biogás pode ser utilizado na produção de gás de síntese a partir de reações de reforma a seco (RS). O gás de síntese é uma das principais fontes artificiais de hidrogênio (H_2), sendo composto por monóxido de carbono (CO) e H_2 . No Brasil, do ponto de vista ambiental e tecnológico, a RS do biogás surge como um dos processos mais atrativos para a produção de gás de síntese (Aguiar et al., 2019; Meloni et al., 2023).

O processo de RS do biogás consiste em uma reação endotérmica ($\Delta H^\circ 298K = +247 \text{ kJ mol}^{-1}$), que ocorre em temperaturas entre 600 e 900 °C, resultando em um produto com razão molar H_2/CO próxima de 1 ($CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$), possibilitando sua utilização na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa a partir do processo Fischer-Tropsch (Oliveira et al., 2022).

Nas reações de RS, o catalisador é suscetível à formação de coque em sua superfície, ocasionado a obstrução dos sítios ativos e redução do desempenho catalítico (Rego de Vasconcelos et al., 2018). Reações paralelas podem competir com a reação principal caso o catalisador não apresente alta seletividade, o que pode provocar a desativação do material. Além disso, processos de sinterização das partículas metálicas também podem ocorrer, causando a redução da atividade catalítica. Dessa forma, diversas propriedades precisam ser observadas para que um

catalisador apresente resultados satisfatórios em reações de RS, como alta seletividade e atividade, estabilidade à deposição de carbono e à sinterização, além de uma elevada capacidade de regeneração (Bach et al., 2020; Montenegro, 2013; Oliveira et al., 2022).

O tipo de catalisador aplicado está fortemente relacionado ao tipo de reação utilizada para a produção do gás de síntese e às reações secundárias que ocorrem durante o processo. Catalisadores à base de níquel (Ni) têm sido apontados como os mais promissores, devido à sua alta atividade catalítica e baixo custo. Contudo, são mais suscetíveis à formação de coque em comparação com catalisadores à base de metais nobres (Bach et al., 2020). Uma possível estratégia para reduzir os problemas de desativação é a modificação das propriedades ácido-base do catalisador por meio de promotores, como óxidos de metais alcalinos e nobres. Dentre eles, o óxido de magnésio (MgO) se destaca por aumentar a basicidade do sistema, favorecendo a interação entre o metal ativo e o suporte. Essa interação contribui para uma melhor dispersão do níquel no suporte, reduzindo os efeitos da coqueificação (Bach et al., 2020; Chuenjai et al., 2022).

A peneira molecular mesoporosa do tipo Si-MCM-41, pertencente à família M41S, tem sido amplamente estudada devido às suas excelentes propriedades e facilidade de obtenção. Esse material apresenta elevada área superficial e uma distribuição uniforme de tamanho de poros, o que o torna um adsorvente e suporte ideal para diversos catalisadores heterogêneos. Além disso, a acidez desse material é praticamente nula. Catalisadores suportados em Si-MCM-41 tendem a ser mais resistentes à formação de coque em reações de RS do biogás devido a essas características (Al-Fatesh et al., 2018; Martínez-Edo et al., 2018). Assim, catalisadores de níquel suportados em peneiras mesoporosas como Si-MCM-41 podem ser utilizados nas reações de RS do biogás visando a produção de gás de síntese.

Nesse sentido, para obter rendimentos elevados de gás de síntese na RS do biogás, é fundamental uma avaliação dos parâmetros reacionais. Fatores como a razão molar CH_4/CO_2 , temperatura, pressão, velocidade espacial, massa e granulometria do catalisador desempenham papéis críticos na eficiência do processo. Embora diversos estudos na literatura evidenciem a influência significativa desses parâmetros (Aguiar et al., 2019; Oliveira et al., 2022), é importante destacar que são limitados os trabalhos que conduzem uma análise aprofundada de todos esses fatores em um único estudo.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de um catalisador à base de Ni em reações de RS do biogás sintético utilizando uma unidade experimental. Foram investigados parâmetros de reação, como granulometria, massa de catalisador no leito reacional, pressão e velocidade espacial, além de testes de estabilidade e de contaminação do catalisador por sulfeto de hidrogênio. Adicionalmente, foram realizadas caracterizações físico-químicas e morfológicas do catalisador antes e depois da reação para avaliar o comportamento dos materiais na reação de reforma a seco.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as melhores condições reacionais para produção de gás de síntese a partir da reação de reforma a seco do biogás, e avaliar o desempenho do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a. Sintetizar um catalisador granulado de Ni/Si-MCM-41 e avaliar sua eficiência em reações de reforma a seco do biogás sintético;
- b. Avaliar os parâmetros da reação de reforma a seco quanto aos seus efeitos no desempenho do catalisador Ni/Si-MCM-41;
- c. Avaliar os efeitos da contaminação por sulfeto de hidrogênio (H_2S) na eficiência catalítica, estabilidade e vida útil do catalisador Ni/Si-MCM-41 durante a reforma a seco do biogás sintético;
- d. Investigar a estabilidade do catalisador Ni/Si-MCM-41 ao longo de 50 horas ininterruptas de reação;
- e. Caracterizar os materiais obtidos quanto às suas propriedades físico-químicas e morfológicas, antes e após o uso nas reações de reforma a seco.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIOGÁS

Desde a década de 1970, o interesse na produção de biogás tem aumentado em muitos países devido às crescentes preocupações com o estoque de energia e problemas ambientais. Desta forma, estudos têm sido desenvolvidos para aumentar a utilização do biogás devido ao seu potencial, promovendo assim o seu uso na industrialização e ampliando a escala de sua aplicação (Gao et al., 2018).

O biogás é uma fonte de bioenergia renovável, que pode ser produzido por meio do processo de digestão anaeróbica (DA) a partir de resíduos de aterros sanitários, lodo de esgoto, resíduos biológicos, domésticos e industriais, esterco e culturas energéticas (Fajrina et al., 2023). Essa fonte de energia renovável consiste principalmente em metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2). Além disso, o gás também é composto por várias impurezas, em níveis baixos de concentração, como o H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , H_2S , siloxanos, cloretos e compostos orgânicos voláteis (Jung et al., 2021).

A DA é uma tecnologia eficaz de utilização de recursos, que pode converter resíduos orgânicos complexos em CH_4 e CO_2 (Li et al., 2023). Ela pode ser dividida em quatro fases principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Esse processo ocorre na ausência de oxigênio uma vez que a maioria dos microrganismos envolvidos no processo de conversão são anaeróbios (Lam, 2023).

Na primeira fase, a hidrólise, os biopolímeros complexos, que não podem ser utilizados diretamente pelas bactérias, são decompostos em monômeros simples, que podem ser absorvidos pelos microrganismos nas fases seguintes de acidogênese e acetogênese. Na acidogênese, as bactérias fermentativas convertem monômeros solúveis em produtos terminais, por meio de uma série de metabólitos intermediários, desde os produtos monoméricos mais simples resultantes da hidrólise até ácidos graxos voláteis. Na terceira fase, os ácidos graxos voláteis são convertidos em ácido acético, CO_2 e H_2 , utilizados posteriormente pelo grupo *archaea* na última fase da metanogênese. Por fim, os produtos da acidificação são transformados em CH_4 pelas bactérias metanogênicas estritamente anaeróbicas (Lam, 2023; Li et al., 2023).

Portanto, a rota tecnológica para produção de biogás apresenta-se como uma alternativa promissora para economia circular, uma vez que o processo produtivo

aproveita resíduos de diversas origens para a geração de energia renovável, além de produzir outros subprodutos, como, por exemplo, o biofertilizante.

3.1.1 Economia circular na produção de biogás

Nos últimos anos, a ideia de economia circular tem se desenvolvido como uma potencial solução para mitigar os efeitos ambientais adversos causados pelas atividades humanas, além de contribuir para a resolução dos desafios relacionados à gestão de resíduos e à escassez de recursos. Diferentemente da economia linear, a economia circular tem ganhado ampla aceitação devido à sua abordagem, que incorpora conceitos como redução, reutilização e reciclagem de recursos. Buscando estabelecer um sistema de circuito fechado, esse enfoque visa diminuir a geração de resíduos e otimizar a eficiência no uso de recursos (Sharma et al., 2023; Yadav et al., 2023).

Um exemplo claro de economia circular baseada em resíduos agrícolas é a geração de energia renovável por meio do biogás, que simultaneamente produz o digestato, também conhecido como biofertilizante. Esse processo estabelece um ciclo fechado no qual os resíduos são posteriormente empregados como ponto de partida para a produção de novos produtos e subprodutos, maximizando, assim, os benefícios energéticos, econômicos e ambientais (Kapoor et al., 2020).

Diversos resíduos são empregados na produção de combustíveis "verdes", como bioetanol, biodiesel e biogás (Sharma et al., 2023). Entre esses resíduos, destacam-se a palha de trigo, palha de milho, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, resíduos alimentares, lodo de esgoto, resíduos de gado, esterco, resíduos municipais segregados e águas residuais com alto teor orgânico (Kasinath et al., 2021).

Por meio de diversos processos e tecnologias, esses resíduos podem ser convertidos em uma variedade de produtos, como biohidrogênio, biometano, biodiesel, produtos químicos de plataforma, bioeletricidade, biomateriais, biofertilizantes, biopolímeros, entre outros (Kapoor et al., 2020).

Portanto, observa-se que o principal objetivo da economia circular é a preservação do valor dos materiais e produtos ao longo de um extenso ciclo de vida. A transição da bioeconomia linear para a circular deve também estabelecer um desenvolvimento econômico robusto, conjuntamente com a geração de empregos,

impulsionada pela revolução organizacional, social e técnica. Nesse contexto, para torná-la sustentável e aproveitar todo o seu potencial, é crucial apoiar a economia circular em nível local, além de regional e nacional. Sendo assim, as políticas públicas também precisam incentivar o desenvolvimento de novos produtos e motivar a indústria a se dedicar às regulamentações e exigências ambientais (Kapoor et al., 2020; Sharma et al., 2023).

3.1.2 Panorama geral da produção de biogás no Brasil

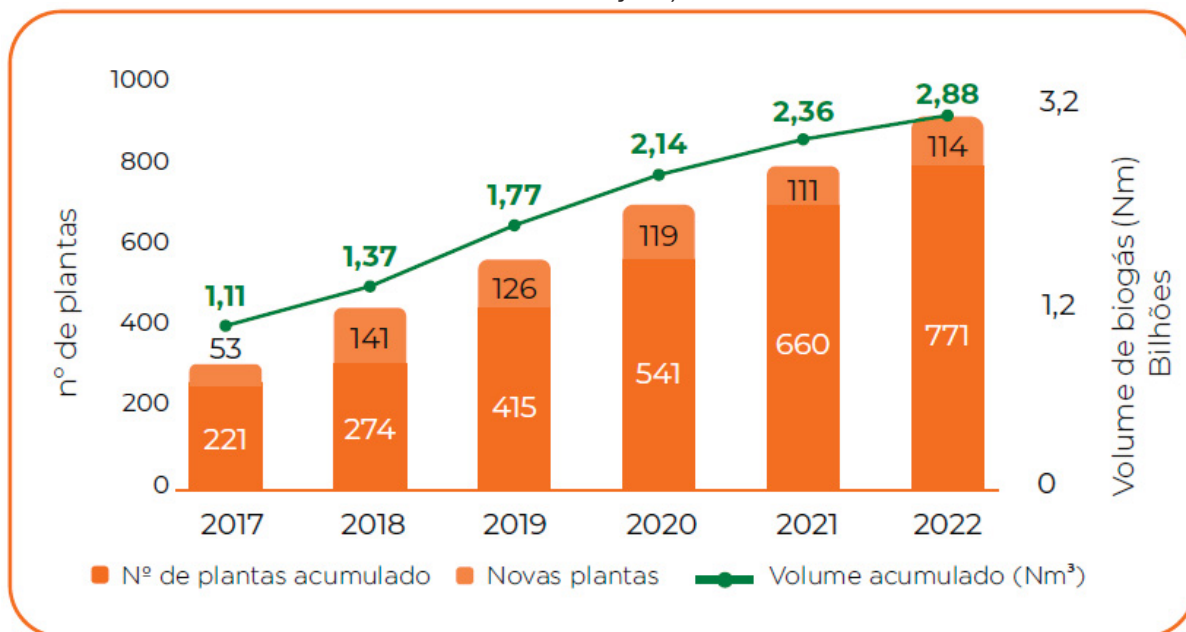
A matriz energética brasileira apresenta índices mais favoráveis em termos de produção renovável, quando comparada à média global. Em escala mundial, 80,9% da produção energética e 62,9% da geração de eletricidade derivam de fontes fósseis, enquanto no Brasil essas proporções diminuem para 59,6% e 15,9%, respectivamente. No cenário mundial, 84,1% da energia elétrica produzida é proveniente de fontes renováveis, sendo as hidrelétricas responsáveis por 62,5% desta produção. Contudo, para a sustentabilidade da matriz energética nacional, sua diversificação é fundamental, sendo necessária a exploração de outras fontes de energia renováveis (Nadaleti & Gomes, 2023).

O Brasil é reconhecido como o país da biomassa. Sua vasta extensão territorial, aliada ao clima tropical e à intensa atividade agropecuária, proporcionam uma ampla oferta de substratos diversos em seu território (CIBiogás, 2023). Sendo assim, o país tem buscado novas rotas tecnológicas para aproveitar a extensa quantidade de substratos orgânicos que possui para fins energéticos, especificamente biomassa agrícola, subprodutos do etanol, esterco animal e resíduos domésticos (Borges et al., 2021). Nesse contexto, o biogás surge como uma rota promissora para o aproveitamento dessa extensa oferta de substratos encontrados em território nacional.

Conforme os dados coletados pelo Centro Internacional de Energias Renováveis - Biogás (CIBiogás) no ano de 2022, houve o início da operação de 114 novas plantas de produção de biogás, refletindo um aumento de 15% na quantidade total de unidades e um acréscimo de 22% na produção de biogás (+529 milhões Nm³/ano), quando comparado ao ano anterior. No contexto geral, foram registradas 936 instalações de biogás destinadas à geração de energia, das quais 885 estão em operação (95%), 38 estão em fase de implantação (4%) e 13 estão passando por

reformulação ou manutenção (1%). No decorrer de 2022, as instalações em operação contribuíram com a produção de 2,88 bilhões de Nm³ de biogás (Borges et al., 2021). A Figura 1 ilustra o crescimento do setor de biogás nos anos de 2017 a 2022.

FIGURA 1 - CRESCIMENTO DO SETOR DE BIOGÁS DE 2017 A 2022 NO BRASIL (PLANTAS EM OPERAÇÃO).



FONTE: Adaptado de CIBiogás, 2023.

Conforme mencionado anteriormente, no ano de 2022, foi registrada uma taxa de crescimento de 15% no número de plantas de biogás em operação, em comparação com o ano de 2021. Embora essa média seja inferior às registradas em anos anteriores, o crescimento contínuo ao longo de todos os anos indica que o mercado de biogás no Brasil mantém-se em ascensão.

De acordo com estudos realizados pela Associação Brasileira de Biogás (ABiogás), o volume potencial de biogás a curto prazo no Brasil é de 10,8 bilhões de Nm³ por ano, enquanto se estima que a quantidade de plantas para produção de biogás seja de aproximadamente 30 mil. Esses estudos indicaram que o setor industrial lidera o *ranking* dos setores com maior potencial de produção de biogás em volume, representando cerca de 69%, seguido pelos setores de saneamento e pecuária, que apresentam potenciais de 22% e 9%, respectivamente (ABiogás, 2021). Apesar do setor agropecuário apresentar um potencial significativo na produção de biogás em termos de volume, em comparação com outros setores, em 2022, ele foi responsável por uma parcela considerável no número de novas plantas que entraram

em operação, representando cerca de 63% do total de novas instalações no país. Nesse contexto, as regiões do Brasil que mais se destacam em relação ao número de plantas de biogás são as regiões Sudeste e Sul, como pode ser observado na Tabela 1 (CIBiogás, 2023).

TABELA 1 - NÚMERO DE PLANTAS E PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR REGIÃO DO BRASIL NO ANO DE 2022.

Região	Número de plantas		Produção de biogás (Nm ³ /ano)	
Centro Oeste	163	18%	156.097.746	5%
Nordeste	26	3%	476.866.317	17%
Norte	6	1%	32.063.439	1%
Sudeste	366	41%	1.740.668.436	60%
Sul	324	37%	480.766.792	17%
Total	885	100%	2.886.462.730	100%

FONTE: Adaptado de CIBiogás, 2023.

Conforme pode ser visualizado na Tabela 1, a região do país que apresentou o maior número de plantas instaladas e a maior produção de biogás foi a região Sudeste, totalizando 366 plantas (41%) e uma produção de 1.740.668.436 Nm³ (60%) de biogás em 2022. Em seguida, destaca-se a região Sul, com um total de 324 plantas (37%) e uma produção de 480.766.792 Nm³ (17%). O destaque da região Sudeste está relacionado ao seu volume de biogás produzido por dois setores principais: o saneamento e a indústria (CIBiogás, 2023).

De acordo com estudos realizados pela ABiogás (2021), o Brasil apresenta, a curto prazo, um potencial de biogás de 10,8 bilhões de Nm³ por ano. Considerando a produção de 2,8 bilhões de Nm³ de biogás em 2022, o país ainda tem a capacidade de explorar 74% desse potencial. Sendo assim, diante desse expressivo potencial de produção de biogás a ser explorado, torna-se fundamental acelerar pautas como a transição energética sustentável nacional e investir nos setores promissores, como saneamento, indústria e agropecuária.

3.1.3 Desafios e oportunidades na produção de biogás

O biogás representa uma fonte de energia reciclável, renovável e limpa com aplicações diversas, incluindo aquecimento, geração de energia e combustíveis para transporte (Gao et al., 2019; Mishra et al., 2021). Apesar dos inúmeros benefícios proporcionados por essa tecnologia, seu uso ainda enfrenta alguns paradigmas, como

a relação custo-benefício, potencial de comercialização e matéria-prima, indicando que a produção de biogás pode ainda não ser economicamente lucrativa em alguns contextos, dependendo da região em que se instalará esse sistema.

Para enfrentar o desafio dos custos de produção, o setor deve aprimorar integralmente todas as etapas da cadeia de valor industrial e explorar potencialmente os coprodutos gerados no processo. Essas melhorias são essenciais para posicionar a tecnologia de digestão anaeróbica como peça fundamental no futuro sistema energético e na economia circular da rota de produção do biogás (Brémond et al., 2021).

O impacto ambiental é outro desafio associado à tecnologia do biogás. Durante o processo de produção, podem ocorrer emissões de gases, como o CH_4 , devido a vazamentos, podendo tornar-se um impacto ambiental considerável, dependendo da sua magnitude, além da perda econômica (Chew et al., 2021). No entanto, essas perdas podem ser minimizadas e controladas por meio da otimização dos sistemas e processos. Além disso, essas emissões de CH_4 são mais baixas quando comparadas com as aplicações de energia à base fóssil (Kapoor et al., 2020).

No processo de implementação desta rota tecnológica, a aceitação social desempenha um papel fundamental. A falta de conhecimento sobre a produção de biogás emerge como um dos desafios que dificultam a expansão da tecnologia no mercado. Tais obstáculos estão atrelados a políticas sociais e ambientais sobre os benefícios da produção de biogás. Algumas medidas podem ser adotadas para ampliar o interesse entre as comunidades e partes interessadas na adoção desta forma de energia renovável, destacando benefícios como maior sustentabilidade ambiental, desenvolvimento econômico e segurança energética (Rocha-Meneses et al., 2023) O Quadro 1 apresenta os principais desafios relacionados à produção de biogás, conforme descrito na literatura.

QUADRO 1 - DESAFIOS ENVOLVIDOS NA TECNOLOGIA DO BIOGÁS.

Setor	Desafios	Referência
Econômico	1) Investimento elevado para construção e operação da planta de biogás, além dos custos de aquisição de equipamentos, contratação de corpo técnico e proteção ambiental.	(Gao et al., 2019)
	2) Dificuldades nas opções de financiamento, taxas de juros elevadas e riscos substanciais por parte das instituições financeiras.	(Kasinath et al., 2021)
	3) O custo de produção de eletricidade a partir do biogás permanece elevado em comparação com outros tipos de energias renováveis.	(Brémond et al., 2021)
Ambiental	1) Baixa consciência ambiental, pode levar a impactos ambientais como poluição da água.	(Cheng et al., 2017)
	2) Poluição por metais pesados. Os metais pesados podem ser ingeridos pelos animais a partir das rações. Desta forma, o estrume utilizado pode prejudicar a qualidade do digestato gerado no processo, impactando a saúde do solo e apresentando riscos à saúde humana.	(Gao et al., 2019)
	3) Vazamento de gases. O escape de fases como metano e óxido nitroso podem causar impactos como alterações climáticas, eutrofização, acidificação e a formação de oxidantes fotoquímicos.	(Chew et al., 2021)
Político	1) Identificação, em cada local, de um modelo apropriado de desenvolvimento de biogás, levando em consideração as especificidades regionais.	(Brémond et al., 2021)
	2) Baixo incentivo governamental para o uso do biogás como fonte de energia.	(Mateescu & Dima, 2020)
	3) Falta de um centro de decisão específico para coordenar estudos, planejamento e desenvolvimento da rota do biogás.	(Heidari-Maleni et al., 2023)
Social	1) Dificuldades na conscientização da população a respeito das vantagens de utilização da energia proveniente do biogás.	(Nevzorova & Kutcherov, 2019)
	2) No setor de biogás rural, ainda é menor a participação feminina nas tomadas de decisão, devido a barreiras sociais e culturais.	(Mittal et al., 2018)
	3) Restrições socioeconômicas e a falta de cooperação entre os setores público e privado dificultam a disseminação do biogás, tornando a difusão da tecnologia mais complexa.	(Situmeang et al., 2022)
Mercadológico	1) No mercado internacional, a baixa do preço do petróleo, associada aos subsídios concedidos pelos governantes às fontes de energia convencionais, impacta negativamente o desenvolvimento das tecnologias renováveis.	(Wakeel et al., 2023)
	2) Outras fontes de energia renováveis, como solar, hídrica e eólica, podem oferecer benefícios econômicos superiores à geração de energia por meio do biogás.	(Kasinath et al., 2021)
	3) Em comparação aos combustíveis fósseis, o valor do biogás é mais elevado, sendo assim, uma barreira crítica ao mercado.	(Nevzorova & Kutcherov, 2019)

Esses desafios estão relacionados às questões econômicas, sociais e ambientais, incluindo barreiras financeiras, falta de conscientização, complexidade

regulatória e potenciais impactos ambientais. No entanto, é válido destacar que essas barreiras são passíveis de superação por meio de medidas políticas eficazes, investimentos adequados e conscientização da população, principalmente no setor agrícola.

O biogás apresenta diversas vantagens em comparação aos combustíveis fósseis e ao gás natural, devido ao seu fácil acesso e por ser uma fonte de energia renovável. Sua matéria-prima pode ser obtida a partir da biomassa disponível em águas residuais, resíduos agrícolas ou resíduos sólidos urbanos (Obaideen et al., 2022) Dessa forma, contribui para uma melhoria na gestão de resíduos, pois o processo pode reaproveitar grande parte dos resíduos gerados em diversos setores (Gao et al., 2019). O Quadro 2 apresenta os principais benefícios associados ao desenvolvimento do biogás, conforme reportado na literatura.

QUADRO 2 - BENEFÍCIOS DO DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA DO BIOGÁS.

Setor	Benefícios	Referência
Econômico	1) O setor de biogás gerou aproximadamente 342 mil empregos no mundo (diretos e indiretos) entre 2018 e 2019.	(Renewable Energy Agency, 2020)
	2) Melhorias nos serviços oferecidos pelos agro ecossistemas, como a regulação de nutrientes e a aplicação do digestato como fertilizante.	(Tamburini et al., 2020)
	3) Melhoraria do rendimento agrícola com o fornecimento de fertilizantes a preços acessíveis.	(Obaideen et al., 2022)
Ambiental	1) Diversificação da matriz energética, reduzindo dependência de combustíveis fósseis, além de contribuir para a preservação de recursos ecológicos.	(Gao et al., 2019)
	2) Redução das emissões de gases do efeito estufa.	(Özen Daş et al., 2024)
	3) Reaproveitamento de resíduos, como resíduos agrícolas, estrume animal, resíduos orgânicos urbanos, águas residuais industriais e culturas energéticas.	(Rocha-Meneses et al., 2023)
Social	1) Melhoria nas condições sanitárias e de saúde das comunidades.	(Yasar et al., 2017)
	2) Biogás para uso na cozinha.	(Gao et al., 2019)
	3) O fornecimento de energia para áreas rurais contribuirá para a melhoria da qualidade da educação.	(Obaideen et al., 2022)

Apesar dos desafios, o biogás se destaca como uma alternativa promissora para a matriz energética, alinhada aos princípios da sustentabilidade. O desenvolvimento e a adoção dessa tecnologia requerem um esforço conjunto de governos, setor privado e sociedade, visando explorar todo seu potencial e contribuir para o desenvolvimento econômico, ambiental e social.

3.2 PROCESSO DE REFORMA A SECO DO BIOGÁS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

O biogás pode ser utilizado na produção de gás de síntese (mistura de H_2 e CO) a partir da reação de RS. A reforma a seco do biogás para produção de gás de síntese é uma opção de beneficiamento que agrega valor ao biogás, transformando os gases poluentes em insumos favoráveis às indústrias de biocombustíveis com utilização de H_2 e aplicabilidade do CO nos processos de carbonização (Chen et al., 2015).

A RS é um processo endotérmico ($\Delta H^\circ 298K = + 247 \text{ kJ mol}^{-1}$), no qual as reações ocorrem em temperaturas acima de $640^\circ C$, realizando a conversão de CH_4 e CO_2 em gás de síntese. Nesta reação, o CH_4 reage com CO_2 para gerar CO e H_2 (Kumar et al., 2022).

A reação de RS pode desencadear algumas reações paralelas. A reação secundária mais comum é o deslocamento gás-água inversa. Além desta, outras reações podem ocorrer, tais como a decomposição do metano, reação de Boudouard, reações de oxidação de carbono, combustão e metanação, cujas equações estão descritas na Tabela 2 (Hajizadeh et al., 2022).

TABELA 2 - REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NA REFORMA A SECO DO BIOGÁS.

Reação	Equação	ΔH (298 K, kJ mol^{-1})
Reforma a seco	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+ 248,0
Deslocamento gás-água inversa (<i>Reverse Water-Gas Shift</i>)	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	+ 41,0
Decomposição do metano	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	+ 75,0
Boudouard	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	- 171,0
Redução do CO_2	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	- 90,0
Redução do CO	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	- 131,0
Combustão	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2O$	- 802,0
Metanação	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	+ 65,0

FONTE: Adaptado de (Alves et al., 2013; Jung et al., 2021).

A partir da estequiometria da reação de RS, espera-se que as conversões de CH_4 e CO_2 sejam equivalentes, resultando em uma proporção unitária do gás de síntese. A presença de reações paralelas é medida pela desproporção dos produtos formados em relação à estequiometria ideal. A ocorrência da reação de deslocamento

gás-água inversa pode ser confirmada pela presença de água na saída do reator e pela conversão estequiométrica de CO_2 superior à de CH_4 . Além disso, a reação de Boudouard pode ser identificada pela desproporção na formação de CO em relação à estequiometria, e a decomposição de CH_4 pode ser observada a partir de uma conversão de CH_4 superior à conversão de CO_2 (Abdulrasheed et al., 2019).

Segundo Jung et al. (2021), a temperatura é uma variável importante na seletividade da reação e na geração de reações secundárias, que causam a produção de produtos indesejados, como o carbono (coque). Os autores também relataram que a deposição de coque na superfície do catalisador é favorecida em temperaturas entre 557 e 700 °C, enquanto sua deposição é bastante reduzida em temperaturas mais altas (próximas a 800 °C). Nesse contexto, para compreender a origem da formação de coque e os requisitos necessários para a implementação de um processo comercial de RS, é fundamental analisar os aspectos termodinâmicos da reação (Wittich et al., 2020).

3.2.1 Equilíbrio termodinâmico da reação de reforma a seco

Comparada à reforma autotérmica e à reforma a vapor, por exemplo, a RS destaca-se por ser a reação mais endotérmica, ou seja, que requer temperaturas mais altas para ocorrer. Essa característica pode ser atribuída ao fato do CO_2 , agente oxidante, ser mais estável em comparação ao oxigênio e ao vapor d'água utilizados na reforma auto térmica e a vapor, respectivamente. Embora a RS ocorra principalmente pela reação entre CH_4 e CO_2 , diversas outras reações também podem ocorrer durante o processo, como foi demonstrado na Tabela 2 (Aramouni et al., 2018).

Nikoo e Amin (2011) identificaram que o carbono pode ser formado por meio da decomposição do metano, da desproporção do monóxido de carbono (reação de Boudouard) e das reações de oxidação de carbono durante a RS. Entre essas reações, a decomposição do metano é mais plausível para a formação de carbono em temperaturas mais elevadas, enquanto as outras três são favorecidas quando operadas em temperaturas de reação inferiores a 600 °C. Os autores relataram que a decomposição do metano é a chave para a deposição de carbono quando a razão $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 1$, resultando no aumento de H_2 e na formação de coque, mesmo em temperaturas elevadas. Além disso, quando a razão $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 1$, a reação de

Boudouard e as reações de oxidação de carbono são mais pertinentes para a formação de coque do que a decomposição do metano, já que o CH_4 é o reagente limitante. Além disso, verificou-se que a reação de deslocamento gás-água inversa, responsável pela razão H_2/CO menor que 1, depende do equilíbrio em uma determinada faixa de temperatura e geralmente está presente durante a RS (Aramouni et al., 2018).

Portanto, compreender a formação de coque e outras reações secundárias é um fator crucial para o desenvolvimento de novos sistemas de catalisadores resistentes ao carbono, com alta atividade e estabilidade.

3.2.2 Catalisadores heterogêneos usados na reforma a seco

O desempenho e o custo dos catalisadores são aspectos cruciais na RS. A partir da seção anterior sobre a análise do equilíbrio termodinâmico, fica claro que a RS requer altas temperaturas (maiores que $800\text{ }^\circ\text{C}$) para converter completamente o CH_4 e CO_2 . Essas condições representam vários desafios para os catalisadores uma vez que grande parte desses materiais são propensos à desativação por meio da sinterização e formação de coque. Além disso, podem ocorrer reações irreversíveis do metal ativo com o suporte nessas condições de temperatura. A atividade dos catalisadores para reforma a seco depende de vários fatores, incluindo o metal ativo (espécie, redutibilidade e tamanho de partícula), o suporte (tipo, área superficial, acidez, basicidade e capacidade de armazenamento de oxigênio) e a interação entre ambos (Wittich et al., 2020).

Devido ao seu baixo custo, disponibilidade e alta atividade catalítica, o Ni e outros catalisadores de metais não nobres são amplamente utilizados na reforma a seco do biogás. Contudo, apesar da sua aparente conveniência para aplicações industriais, a elevada formação de coque associada à utilização destes catalisadores conduz à sua desativação, constituindo uma dificuldade operacional. Por outro lado, apesar da alta resistência à deposição de coque apresentada pelos catalisadores à base de metais nobres, além de sua notável estabilidade e alta atividade catalítica, o uso prático desses catalisadores tem sido severamente prejudicado por seu custo elevado e disponibilidade limitada. Desta forma, diversas estratégias vêm sendo adotadas, como exemplo, a síntese de catalisadores bimetálicos, com o objetivo de superar os problemas de desativação, visando reduzir custos, aumentar a dispersão

do metal, manter a atividade catalítica e estabilidade (Aramouni et al., 2018). Nesse sentido, os catalisadores bimetálicos à base de Ni têm sido usados com metais nobres para maior atividade, resistência ao coque, estabilidade térmica e viabilidade econômica (Rosset et al., 2021).

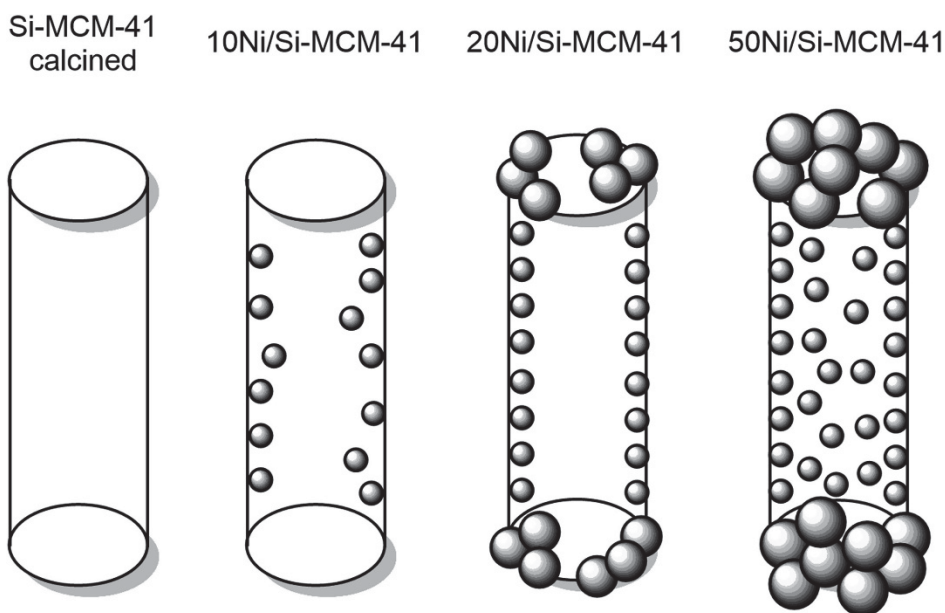
Zhang et al. (2015) investigaram a utilização de diferentes suportes na produção de catalisadores de níquel, e apontaram que a fraca interação metal-suporte provocou a desativação do catalisador, enquanto interações fortes entre metal-suporte dificultou a redução da fase ativa.

Bach et al. (2020) avaliaram a atividade catalítica e resistência ao coque de um catalisador de Ni/MgO–Al₂O₃, utilizando diferentes teores de MgO no catalisador. Os autores relataram que as melhores conversões de CH₄ e CO₂ (acima de 95%) e a menor formação de coque foram obtidas em temperaturas mais altas (700 e 750 °C), utilizando 10% em massa de MgO no catalisador.

Khatun et al. (2024) investigaram a eficiência de um catalisador de Ni-Pt/CeO₂ na reforma a seco. Os autores relataram que o catalisador Ni-Pt/CeO₂ (0,5% em massa de Pt e 2% em massa de Ni) apresentou alta atividade catalítica e estabilidade. As conversões de CH₄ e CO₂ atingiram cerca de 86% a 675 °C, mantendo a razão H₂/CO próxima a 1. Além disso, o catalisador permaneceu estável ao longo de 700 horas de operação.

Aguiar et al. (2019) propuseram a atuação do Ni sobre o suporte Si-MCM-41 usando diferentes proporções do metal. Os suportes de Si-MCM-41 foram impregnados via úmida com 10, 20 e 50% de níquel. As reações de reforma a seco foram realizadas em um reator tubular de fluxo contínuo com razão de CH₄/CO₂ de 1, temperatura de 700 °C por 4 horas e velocidade espacial de 30 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Os resultados confirmaram que a estrutura do Si-MCM-41 foi sintetizada com sucesso. Os melhores resultados de RS foram obtidos com o catalisador 20%Ni/Si-MCM-41, resultando em rendimentos de 38% para H₂ e 22,5% para CO, juntamente com conversões de 93% para CH₄ e 95% para CO₂. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da formação do óxido de níquel no suporte, utilizando diferentes concentrações mássicas do metal.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NÍQUEL NO SUPORTE MCM-41.



FONTE: Adaptado de Aguiar et al. (2019).

Dessa forma, além do papel fundamental do metal ativo e do promotor, as características do suporte são determinantes para o desempenho de um catalisador. Os materiais de suporte desempenham um papel fundamental, fornecendo propriedades texturais e físico-químicas essenciais para manter o catalisador bem disperso e resistente ao carbono. Nesse contexto, destaca-se o suporte catalítico mesoporoso Si-MCM-41, cujas propriedades específicas serão abordadas na próxima seção.

3.2.3 Suporte catalítico mesoporoso (Si-MCM-41)

Suportes altamente porosos e com grande área superficial são desejáveis para proporcionar alta atividade e boa dispersão. Além disso, a interação entre as espécies ativas e o material de suporte afeta a estabilidade e a redutibilidade do catalisador. A escolha adequada do suporte deve considerar propriedades como área superficial, características dos poros, estabilidade térmica, propriedades redox e basicidade. Essa seleção visa melhorar a interação metal-suporte, aumentar a dispersão das partículas metálicas, prevenir sinterização, facilitar a redução do catalisador e reduzir ou eliminar a formação de espécies carbonáceas (Aramouni et al., 2018). Nesse contexto, destacam-se as peneiras moleculares de sílica mesoporosas, um material muito estudado devido à sua estrutura de poros estável e fácil preparação. Especificamente,

o MCM-41 (Figura 3) tem atraído crescente atenção na pesquisa devido à sua versatilidade química (Martínez-Edo et al., 2018).

FIGURA 3 - ESTRUTURA MCM-41.



FONTE: Adaptado de (Martínez-Edo et al., 2018).

Para a síntese das peneiras moleculares Si-MCM-41, determinados reagentes são essenciais, conforme destacado por Schwanke & Pergher (2012).

- a) Solvente: colabora com o agente direcionador, controlando o tamanho dos poros da estrutura.
- b) Fonte de sílica: responsável pela construção das paredes da estrutura mesoporosa do material, conferindo resistência térmica e mecânica à MCM-41.
- c) Agente mineralizador: tem como função solubilizar e dispersar a sílica no meio reacional. Ele é responsável não apenas pela doação de hidroxilas (OH^-) ao meio, mas também auxilia na formação das unidades hexagonais da estrutura.
- d) Agente direcionador de estrutura (surfactante): atua na orientação da formação da estrutura mesoporosa das peneiras moleculares.

Al-Fatesh et al. (2018) investigaram a estabilidade e atividade catalítica do catalisador Ni/MCM-41 mesoporoso promovido com diferentes cargas de gálio (Ga). A adição de pequenas quantidades de Ga resultou em maiores áreas superficiais, atingindo uma área máxima de $1036 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 2,5% de Ga. Além disso, a incorporação de Ga ao catalisador reduziu os sítios básicos, além de diminuir a quantidade de carbono depositado. A melhor conversão de CH_4 (88,2%) foi obtida para carga de Ga de 2%, além de ótima estabilidade.

Nisa et al. (2022) investigaram os efeitos de diversos promotores (Mg, Ca, Na e K) no catalisador Ni/MCM-41. A atividade dos catalisadores foi avaliada em um reator de leito fixo, sob pressão atmosférica a 700 °C por 4 horas. Os autores observaram que o catalisador promovido com Mg apresentou os melhores valores de conversão CH₄ e CO₂, 72% e 54%, respectivamente. Além disso, os catalisadores à base de MCM-41 apresentaram baixa deposição de carbono.

Desta forma geral, os suportes mesoporosos desempenham um papel crucial na reação de RS. Esses materiais, como o MCM-41, apresentam uma estrutura porosa estável e uma área superficial significativa. Essas características são fundamentais para proporcionar alta atividade catalítica e boa dispersão dos metais ativos, contribuindo assim para a eficiência do processo.

3.3 PARÂMETROS DO PROCESSO DE REFORMA A SECO

Os parâmetros reacionais do processo de reforma a seco do biogás precisam ser cuidadosamente avaliados para que altos rendimentos de gás de síntese sejam alcançados. Fatores como proporção molar CH₄/CO₂ (concentração de entrada), temperatura de reação, velocidade espacial, composição do catalisador, massa e granulometria do catalisador são parâmetros que afetam criticamente a eficiência da reação de reforma; inúmeros trabalhos na literatura comprovam a influência destes parâmetros na reação de RS do biogás (Aguilar et al., 2019; Oliveira et al., 2022).

3.3.1 Composição de entrada

O Quadro 3 mostra a composição típica e as impurezas do biogás de diferentes fontes. O biogás contém CH₄, CO₂, N₂, O₂, H₂O e concentrações traço de outros gases (por exemplo, H₂S, NH₃ e H₂). A composição do biogás difere com base nas matérias-primas utilizadas, mas CH₄ e CO₂ são os principais componentes. A razão CH₄/CO₂ varia principalmente na faixa de 1,0 - 2,3. A grande variação do teor de CH₄, CO₂, H₂O e O₂ no biogás de diferentes fontes é um grande desafio para a reforma do biogás. As condições de reação na digestão anaeróbia podem ser controladas para obter proporções adequadas de componentes no biogás. A composição do biogás pode ser influenciada pela composição da alimentação (Bierer et al., 2019), temperatura e taxa de carga orgânica (Bi et al., 2019). Inúmeros trabalhos têm sido realizados buscando

examinar a reforma do biogás com diferentes proporções de componentes em diferentes condições reacionais (Gao et al., 2020; Hossain et al., 2019; Saebea et al., 2019).

QUADRO 3 - COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS DERIVADO DE DIFERENTES FONTES.

Fonte do biogás	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (%)	Outros	Referência
Gases agrícolas, gás de aterro	45-75	25-55	0-25	0,01-5	traço	Compostos traços (e.g.NH ₃)	(Chen et al., 2017)
Biogás de uma variedade de matérias-primas orgânicas	50-75	25-45	2	Traço	<1	H ₂ O: 2%-7% de 20-40°C H ₂ : <1% Compostos traços (e.g., NH ₃ , siloxanos, haletos)	(Vita et al., 2014)
Biogás obtido da digestão anaeróbica de inúmeros resíduos	50-70	25-50	--	--	--	--	(Yentekakis et al., 2015)
Biogás de resíduos orgânicos urbanos	40-70	30-60	--	--	--	--	(Zhang et al., 2015)
Biogás de biomassa	55-70	27-44	--	--	<3	H ₂ : <1% Traços de siloxanos, NH ₃ e halogenatos	(Vita et al., 2014)
Gás de aterro sanitário	25-60	7-60	--	0,6-3	-	H ₂ O: 3%-20% Quantidade de outros gases	(Díez-Ramírez et al., 2016)

FONTE: O autor (2024).

O biogás sem purificação contém pequenas quantidades de impurezas, como siloxanos, NH₃ e H₂S (Elsayed et al., 2017); os metil-siloxanos voláteis consistem em grupos de silício, oxigênio e metila. A presença dessas impurezas pode limitar a aplicação do biogás e gerar emissões ambientais nocivas, e, para utilizar o biogás de forma eficiente, componentes indesejados precisam ser removidos (Sun et al., 2015). O H₂S pode ser adsorvido usando materiais porosos, como carvão ativado e zeólitas (Abdullah et al., 2018). Elsayed et al. (2017) estudaram o efeito do envenenamento por silício no desempenho da RS do biogás, descobrindo que a adição de silício diminuiu as conversões de CH₄ e CO₂ em mais de 80% com aumento das quantidades de sílica depositadas; nesse sentido, a eliminação de siloxanos é muito importante. Os siloxanos podem se decompor irreversivelmente em sílica, que pode se depositar no equipamento. Diante disso, é de extrema importância que o biogás seja limpo de

impurezas, incluindo siloxanos e espécies de enxofre, para evitar a substituição frequente de catalisadores (Elsayed et al., 2017).

Considerando isto, é possível notar a importância no controle da concentração dos gases de entrada no sistema de RS do biogás. Misturas de entrada contendo elevados teores de CH_4 e CO_2 e baixíssimos teores ou a completa ausência de compostos contaminantes (e.g. H_2S , NH_3 e siloxanos) são fundamentais na obtenção de elevadas conversões em gás de síntese.

Calgaro et al. (2020) avaliaram diferentes relações de CO_2/CH_4 na eficiência do sistema de reforma a seco e no processo de desativação do catalisador (Ni-Mg-Al). Os resultados mostraram que a conversão de CH_4 aumentou à medida que a razão CO_2/CH_4 aumentou, enquanto a conversão de CO_2 diminuiu devido à estequiometria da reação de reforma a seco do CH_4 . Os autores também observaram uma forte desativação do catalisador quando a razão de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 1$; o catalisador apresentou alta estabilidade com razão $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$ e temperatura reacional de 700°C . Outros trabalhos apontaram boas conversões com razão de CO_2/CH_4 acima de 1 (Aguiar et al., 2019; Chava et al., 2021; Rosset et al., 2021).

Oliveira (2021) avaliou os parâmetros reacionais para a produção de hidrogênio por reforma a seco do biogás sintético em unidade piloto, utilizando catalisador Ni/Si-MCM-41. As seguintes composições de entrada foram estudadas: 40% de CH_4 e 60% de CO_2 (1:1,5); 50% de CH_4 e 50 % de CO_2 (1:1); 60% de CH_4 e 40% de CO_2 (1,5:1); 70% de CH_4 e 30% de CO_2 (2,3:1). Os resultados apontaram que a faixa ideal para obtenção seletiva de H_2 (42% a 50%) e CO (49% a 58%), com conversões dos reagentes acima de 97%, está entre 50 e 60% de CH_4 e 40 e 50% de CO_2 , o que é ideal pensando no uso do biogás real.

3.3.2 Velocidade espacial

A influência da velocidade espacial é frequentemente uma preocupação em estudos de reforma de biogás uma vez que é um parâmetro operacional muito significativo que afeta o desempenho catalítico. Geralmente, vazões muito elevadas podem desfavorecer a cinética da reação devido ao curto tempo de contato do gás com a fase sólida, assim, muitos reagentes permanecem não reagidos mesmo após fluir pelo catalisador. Maiores velocidades espaciais levam à maiores resistências

difusivas, o que bloqueia a difusão das moléculas dos reagentes para dentro dos poros do catalisador (Bach et al., 2020).

Pesquisas realizados por Luisetto et al. (2015) e Karemore et al. (2016) utilizando catalisadores de Ni/Al₂O₃ em processos de reforma mostraram severas desativações a altas vazões, devido à formação de fases inativas de Ni²⁺. (Akbari et al., 2018) investigaram a influência da velocidade espacial em catalisador de Ni/MgO-Al₂O₃ utilizando 700 °C como temperatura de reação, e observaram que a conversão dos reagentes diminuiu conforme a vazão aumentou de 4,5 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹ para 18 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, o que pode ser explicado pela redução do tempo de contato e da quantidade de reagentes adsorvidos na superfície do catalisador.

Oliveira (2021) avaliou diferentes vazões de entrada (684, 1296 e 2844 L h⁻¹) no processo de reforma a seco e obteve a maior conversão em uma vazão de 684 L h⁻¹ (menor vazão avaliada), empregando uma temperatura de processo de 800 °C. A autora demonstrou, a partir da avaliação dos resultados de conversão e fração molar dos gases, que não ocorreram problemas relacionados à transferência de massa durante as reações; os resultados foram similares para todas as condições de vazão estudadas. Outros pesquisadores aplicaram vazões similares em processo de reforma (Kalai et al., 2018; Moral et al., 2018).

Schwengber et al. (2016) avaliaram a velocidade espacial sobre os catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ e 30%Ni/Al₂O₃. Os autores observaram que a melhor conversão de CH₄ foi no teste conduzido com o catalisador 15%Ni/Al₂O₃ e velocidade espacial de 15 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, que apresentou conversões médias de 81%. Para o mesmo catalisador, com velocidade espacial de 45 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, a média de conversão ficou em torno de 26%. Para o catalisador 30%Ni/Al₂O₃ e vazão de 15 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, a conversão de CH₄ passou de 30 para 60% durante as 4 h de reação.

A investigação da velocidade espacial em processos de reforma do biogás é fundamental uma vez que é um parâmetro que afeta grandemente a eficiência da reação. Além disso, é um parâmetro influenciado pelo tipo de catalisador e demais condições de sistema (massa de catalisador, altura de leito e temperatura do processo), nesse sentido, estudos com enfoque na vazão do sistema de reforma são de alta relevância.

3.3.3 Temperatura do sistema

A RS do biogás é um processo endotérmico, assim, de forma geral, altas temperaturas promovem mais eficientemente a formação do gás de síntese e aumentam a conversão de CH_4 e CO_2 . Chein et al. (2015) investigaram a termodinâmica da reação de RS do biogás em diferentes temperaturas e pressões utilizando método da minimização da energia livre de Gibbs; este método é uma ferramenta interessante na avaliação das condições reacionais dominantes durante reações químicas mais complexas. Os autores observaram que, quando as demais condições operacionais são mantidas, a conversão de CH_4 aumentou de acordo com o aumento da temperatura, e o rendimento de H_2 também aumentou. Adicionalmente, os autores perceberam que elevadas temperaturas minimizam problemas de formação de coque no sistema. Estudos de diferentes pressões (1 a 30 bar) indicaram que altas pressões não são adequadas para o processo de reforma a seco do biogás, uma vez que a conversão de CH_4 e o rendimento de H_2 diminuíram conforme a pressão aumentou (Chein et al., 2015).

Jang et al. (2016) avaliaram o equilíbrio termodinâmico na reforma a seco do metano para produzir gás de síntese; os autores relataram que as condições ótimas de equilíbrio foram obtidas com razão molar CO_2/CH_4 maior que 1,2 e temperatura acima de 850°C .

Bach et al. (2020) investigaram a reforma do metano utilizando $\text{Ni/Mg-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador e realizaram análises termodinâmicas do sistema baseado na minimização da energia livre de Gibbs, em que os resultados demonstraram que elevadas temperaturas (750°C), baixas pressões e razões molares CO_2/CH_4 menores fornecem melhores rendimentos reacionais. Os autores também avaliaram o efeito da temperatura em catalisadores de Ni suportados em óxido de alumínio (Al_2O_3) e evidenciaram o impacto positivo da temperatura nas conversões. Nas reações conduzidas a 650°C , observaram-se conversões menores (aproximadamente 45% para CH_4 e CO_2) em comparação com aquelas realizadas a 700°C (cerca de 75% para CH_4 e CO_2) e 750°C (cerca de 98% para CH_4 e CO_2).

Oliveira (2021) investigou a reação de RS utilizando catalisador à base de níquel (20%Ni-Si-MCM-41) em três temperaturas diferentes (700 , 750 e 800°C). A autora obteve o melhor resultado de conversão na temperatura de 800°C , com

conversões de CH₄ e CO₂ de 100 e 97%, respectivamente; foram obtidas baixas conversões nas menores temperaturas estudadas (700 e 750 °C).

Ingale et al. (2021) avaliaram o efeito da temperatura em catalisadores de níquel suportados em SiO₂, tratados com camada molecular de deposição, submetidos a reações com temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C. Os autores observaram conversões de aproximadamente 95% para CH₄ e CO₂ em temperaturas superiores a 700 °C.

3.3.4 Composição do catalisador

Metais nobres (tais como Pt, Pd, Rh, Ir e Ru) e metais não nobres (tais como Ni, Fe e Co) têm sido muito investigados na síntese de catalisadores para a reação de RS do biogás. Metais nobres são atrativos devido à elevada atividade catalítica e alta resistência à deposição de coque. Hou et al. (2006) investigaram a eficiência de catalisadores à base de metais nobres na RS do biogás. Os autores realizaram a incorporação de 5% de Rh, Ru, Pt, Pd, e Ir em Al₂O₃, respectivamente, e utilizaram os catalisadores produzidos na reforma de biogás sintético empregando uma proporção de alimentação de CO₂:CH₄ de 1:1. O Rh apresentou os melhores resultados quanto à atividade e estabilidade.

Embora os catalisadores de metais nobres tenham melhor resistência ao coque e frequentemente tenham melhor desempenho em termos de atividade catalítica, seus altos custos limitam amplamente sua aplicação industrial. Portanto, catalisadores de metais não nobres (Ni, Fe e Co) ganharam muita atenção como materiais de baixo custo. Dentre esses metais não nobres, o níquel é o mais estudado e utilizado. Portanto, catalisadores de metais não nobres (Ni, Fe e Co) ganharam muita atenção como materiais de baixo custo.

Omogbe et al. (2017) investigaram a atividade catalítica de RS do catalisador 10% Ni/SBA-15 sob diferentes parâmetros operacionais. As conversões de CH₄ e CO₂ atingiram 91 e 94%, respectivamente, a 750 °C. Charisiou et al. (2016) sintetizaram um catalisador de Ni/Al₂O₃ (8,0% m/m de Ni) e aplicaram na RS do biogás sintético utilizando uma razão de alimentação CO₂/CH₄ de 1/1,5, atingindo conversões de CH₄ e CO₂ de aproximadamente 72 e 92%, respectivamente, a 850 °C.

Akbari et al. (2018) sintetizaram um catalisador Ni-MgO-Al₂O₃ e investigaram os efeitos do teor de Ni no comportamento do catalisador. Na faixa de 2,5 - 15,0% em

massa, eles concluíram que as conversões de CH_4 e CO_2 aumentaram com o aumento da carga de Ni, devido ao aumento do acesso a sítios ativos do níquel. No entanto, a nítida deposição de coque é geralmente observada em catalisadores de Ni (Khani et al., 2016; Omoregbe et al., 2017; Usman et al., 2015), que é o maior obstáculo na aplicação de catalisadores à base deste metal. Buscando solucionar esse problema, pesquisas envolvendo a modificação de catalisadores à base de níquel têm sido realizadas. Modificações com metais nobres e a utilização de suportes catalíticos são as principais táticas adotadas.

Pesquisas indicam que a reforma do biogás tem um mecanismo bifuncional, em que CH_4 é ativado no metal e o CO_2 é ativado no suporte ácido ou básico. Inúmeros suportes têm sido estudados nos últimos anos, como, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , La_2O_3 e CeO_2 (Gao et al., 2018; Pakhare & Spivey, 2014). Sokolov et al. (2012) sintetizaram diversos catalisadores contendo Ni suportado em diferentes materiais, entre eles $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni/TiO_2 , Ni/SiO_2 e Ni/ZrO_2 , os quais foram utilizados na reação de RS, com uma razão molar de alimentação de CO_2/CH_4 de 1 e temperatura de reação de 400 °C. Com base nos rendimentos de H_2 durante o período de 1 a 10 horas, a atividade catalítica apresentou o seguinte comportamento: $\text{Ni}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{TiO}_2 > \text{Ni}/\text{MgO} > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{SiO}_2$.

Materiais mesoporosos fornecem um caminho alternativo e promissor no preparo de catalisadores. Características como alta área superficial, elevado volume de poros e uniformidade no tamanho dos poros são benéficos para a dispersão de metais ativos. As sílicas mesoporosas ordenadas, como MCM-41, SBA-15 e ZSM-5, são uma série importante de materiais mesoporosos usados para produção de catalisadores. Frontera et al. (2013) avaliaram as diferenças entre silicalito altamente ordenado, MCM-41 e zeólita ITQ-6 como suportes para catalisadores à base de níquel. $\text{Ni}/\text{ITQ-6}$ apresentou maior atividade catalítica e menor formação de coque após 10 h de reação a 700 °C (77% CH_4 , 2,1% Coque) em comparação com $\text{Ni}/\text{Si-MCM-41}$ (75% CH_4 , 4,4% Coque) e $\text{Ni}/\text{Silicalita-1}$ (63% CH_4 , 6,0% Coque).

Sarkar et al. (2012) relataram que o catalisador de Ni suportado em ZSM-5 mesoporoso manteve sua estabilidade térmica a 900 °C. Esse catalisador apresentou atividade com 96,2% de conversão de CH_4 a 800 °C, um desempenho superior em comparação aos catalisadores $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (62,1% CH_4) e $\text{Ni}/\text{HZSM-5}$ (68,9% CH_4).

Oliveira (2021) produziu catalisadores com diferentes teores de níquel (5, 10 e 20%), empregando Si-MCM-41 como suporte. A autora demonstrou que quanto maior

o teor de níquel no catalisador (20%Ni-Si-MCM-41) melhor foi a atividade catalítica, com conversões acima de 97%.

3.3.5 Massa do catalisador

Aguiar et al. (2019) investigaram a reforma a seco de biogás sintético em reator de leito fixo utilizando 0,3 g de catalisador Ni/Si-MCM-41, empregando velocidade espacial de $30 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, enquanto Oliveira (2021) utilizando catalisador de mesma composição, conduziu o processo reacional com 3,0 g de catalisador no leito e vazão de entrada 684 a 2844 L h^{-1} ; ambos os autores alcançaram elevadas conversões no sistema. Dessa forma, é possível observar a relação entre a massa de catalisador e a vazão utilizada nas reações. Nesse sentido, a massa de catalisador utilizada em reações de RS reportadas na literatura varia amplamente e é dependente da velocidade espacial aplicada. Al-Fatesh et al. (2018), Titus et al. (2016) e Sharifi et al. (2014) utilizaram massas mais baixas de catalisador no leito (0,1 g) associadas a menores vazões ($0,1$ a 24 L h^{-1}).

3.3.6 Granulometria do catalisador

A aplicação de catalisadores em pó nas reações de RS do biogás pode provocar problemas de entupimento dos reatores utilizados. Embora pesquisas com o catalisador em pó sejam importantes visando o entendimento do processo, como exemplo a investigação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos e as interações físicas e química entre catalisador-reagentes, a aplicação do sólido na forma de pó a nível industrial pode ser desvantajosa devido a problemas de perda de massa de catalisador no processo e entupimento. Nesse sentido, a produção de catalisadores na forma de grânulos, esferas ou pellets são recomendadas para aplicação industrial.

Oliveira (2021) investigou três diferentes granulometrias do catalisador 20%Ni-Si-MCM-41 na reação de RS do biogás sintético. As seguintes granulometrias foram estudadas: $212\text{-}355 \mu\text{m}$, $355\text{-}500 \mu\text{m}$ e $500\text{-}710 \mu\text{m}$, e a temperatura da reação utilizada foi fixada em $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As maiores conversões de CH_4 e CO_2 foram alcançadas para a granulometria de $355\text{-}500 \mu\text{m}$, com valores de conversão de 99 e 100%, respectivamente. Outros trabalhos reportaram valores de tamanho de partícula de

catalisador fixas em sistema de reforma a seco, no entanto não realizaram estudos de variação de granulometria (Rosset et al., 2021).

Dessa forma, aprofundar a investigação acerca dos parâmetros do processo de reforma a seco revela-se fundamental para o aprimoramento desta rota tecnológica. A análise das variáveis reacionais, tais como a concentração do biogás, a vazão de entrada, a temperatura do sistema e a composição, massa e granulometria do catalisador utilizado, desempenha um papel crucial na busca por condições ideais de operação. A interação entre esses fatores exerce impacto direto na conversão de CH_4 e CO_2 , e, por consequência, na produção de gás de síntese.

3.4 EFEITOS DAS IMPUREZAS DO BIOGÁS NO PROCESSO DE REFORMA A SECO (RS)

A presença de contaminantes no biogás representa uma grande desvantagem na aplicação deste recurso na produção de energia. Compostos como ácido sulfídrico (H_2S) e metil-siloxanos são os principais causadores de problemas severos em tubulações, equipamentos e motores usados na geração de energia. Além disso, a presença desses agentes contaminantes provoca a desativação de catalisadores empregados em reações de reforma a seco para a produção de gás de síntese a partir do biogás. Neste sentido, as impurezas no biogás, como sulfeto de hidrogênio, oxigênio e siloxanos, entre outros compostos que apresentam efeitos significativamente negativos na RS, devem ser investigadas (Gao et al., 2018).

3.4.1 Efeito da umidade

A presença de umidade no biogás ou no gás natural representa um sério problema para plantas de processamento de gás, pois a água danifica as tubulações devido aos processos de condensação, congelamento, e corrosão dos materiais. Adicionalmente, a utilização do biogás contendo umidade em reações de RS pode ocasionar a desativação dos catalisadores aplicados, prejudicando a produção do gás de síntese. Diversos estudos descritos na literatura apresentam métodos para desumidificação do biogás e gás natural (Fontseré Obis et al., 2017; Nguyen et al., 2021; Sigot et al., 2016).

Dentre as técnicas disponíveis para a remoção da água do biogás, citam-se: resfriamento, compressão, adsorção e absorção. No processo de resfriamento, são aplicados trocadores de calor, geralmente aumentando a pressão e diminuindo a temperatura (Biernat et al. 2012). Dessa forma, as gotas de água condensadas são removidas como água residual seguindo os padrões ambientais existentes ou podem ser recicladas no digestor (Ryckebosch et al., 2011; Allegue et al., 2012).

A umidade do biogás também pode ser removida usando adsorventes secantes hidrofílicos, como sílica gel, óxido de alumínio, carvão ativado, óxido de magnésio e peneiras moleculares; a regeneração do adsorvente pode ser feita por meio de aquecimento (Nguyen et al., 2021). A adsorção utilizando zeólitas/peneiras moleculares ou alumina é o método de secagem mais comumente utilizado.

A absorção de água também é uma técnica comum, que pode ser aplicada usando compostos como por exemplo, o glicol ou trietilenoglicol, bem como sais higroscópicos. Esses sais são então dissolvidos pela absorção de umidade do biogás, e a solução salina saturada é então liberada (Allegue et al., 2012). Aerossóis solúveis em água e impurezas gasosas são removidos do biogás ao mesmo tempo que a água (Biernat et al., 2012; Lopez et al., 2012).

Em 2016, Sigot e colaboradores avaliaram a remoção de umidade e de H_2S do biogás usando zeólitas e carvão ativado. Os autores observaram que as zeólitas demonstraram uma maior eficiência de remoção de H_2S usando biogás seco quando comparado com o biogás úmido, no qual a eficiência caiu drasticamente. Já o desempenho do carvão ativado foi significativamente melhor com gás umidificado quando comparado com as zeólitas, que apresentaram alta afinidade pela água que foi adsorvida preferencialmente, enquanto a presença de água é necessária para uma retenção eficiente de H_2S no carvão ativado (Sigot et al., 2016).

Fontseré et al. (2017) descreveram o uso de cinzas de incineradores de resíduos municipais para remoção de H_2S do biogás produzido em aterro. Os autores avaliaram a influência do teor de água na eficiência de remoção de H_2S , avaliando umidades de entrada do biogás: de 4 a 24 gH_2O/m^3 . Foi verificado que o teor de água no biogás afeta significativamente a eficiência das cinzas residuais em relação à remoção de H_2S . Com o biogás de entrada úmido, a remoção de H_2S foi quase 3 vezes maior do que com biogás de entrada seco. A melhor capacidade de remoção obtida foi de 56 g H_2S/kg cinzas seca. Um biogás de entrada mais úmido permite conservar o teor de umidade das cinzas para uma retenção máxima de H_2S .

A desidratação do gás natural usando peneiras moleculares do tipo 3 Å em diferentes vazões e concentrações de umidade foi estudada por Farag e colaboradores em 2011. Os autores observaram que o aumento na taxa de fluxo de gás resulta em redução nas porcentagens de remoção de vapor de água, ao passo que o aumento do teor de água no gás de entrada ocasiona um aumento nas porcentagens de remoção de vapor d'água (Farag et al., 2011). Em 2012, a desidratação usando o método de partículas discretas (DPM) em um separador rotativo supersônico foi descrita por Wen et al. (2012). Os autores relataram uma eficiência de separação maior que 95%.

Em 2019, Chein e Yang produziram gás de síntese a partir da RS do biogás utilizando Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Pt-Ni/Al₂O₃ como catalisadores e avaliaram o efeito da quantidade de CO₂ no biogás e da adição de H₂O no desempenho da reforma para temperaturas de reação na faixa de 600-800°C. Os autores observaram que para os casos sem adição de H₂O, a conversão de CH₄ diminuiu com a redução da quantidade de CO₂ contida no biogás. Descobriu-se também que os rendimentos de H₂ e CO aumentam com o aumento da quantidade de CO₂ devido à maior conversão de CH₄. Com a adição de H₂O, foi relatado um rendimento maior de H₂ com menos CO₂. Por fim, foi observado que com a adição de H₂O no biogás, a relação H₂/CO com valor maior que 1 pode ser obtida na RS (Chein & Yang, 2019).

3.4.2 Efeito da presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Além de causar a desativação de catalisadores durante a reforma do biogás, a presença de compostos sulfurosos causa uma série de outros problemas em plantas de processamento de biogás. A remoção do H₂S evita a corrosão em tubulações, motores e sistemas de armazenamento de biogás, evitando a formação e deposição de dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃) do processo de combustão. Diversas técnicas para dessulfurização de biogás têm sido abordados na literatura, como adsorção, absorção e oxidação química.

Algumas desvantagens são encontradas durante o ciclo de purificação, incluindo altos custos operacionais (energia elétrica e produtos químicos) e a geração de subprodutos (materiais sólidos adsorventes ou solução absorvente) que requerem tratamento. Nesse sentido, a importância de remover sulfeto de hidrogênio do biogás para torná-lo um produto de alto valor agregado deve ser investigado, aferindo a

influência deste nos catalisadores sintetizados, durante o processo de reforma. Alguns estudos descritos na literatura reportam que a atividade catalítica pode ser significativamente afetada mesmo pela presença de concentrações baixíssimas de H_2S (Appari et al., 2014; Chattanathan et al., 2014; Gaillard et al., 2017).

O envenenamento de catalisadores por enxofre é um problema complexo em muitos processos catalíticos importantes, como a hidrogenação, metanação, síntese de *Fischer-Tropsch*, reforma a vapor e na produção de energia por células de combustível. Isso porque o enxofre ataca a fase metálica do catalisador, causando redução em sua eficiência frente à hidrogenação e desidrogenação (Bartholomew, 2001).

O envenenamento pode ser categorizado em cinco grupos principais: o processo de sulfetação, sulfatização, migração interna, alteração e formação de coque. A sulfetação refere-se à adsorção direta de espécies de enxofre na superfície do catalisador, formando sulfetos metálicos fortemente ligados. Já a sulfatização é responsável pela formação de sulfatos, normalmente na presença de SO_x . Na sequência, temos também a categoria de migração interna, que é observada nos casos em que a alimentação contém tiofeno, resultando na formação de coque. O processo de alteração assemelha-se à sulfetação, diferenciando-se da anterior devido aos ataques de enxofre que ocorrem nos sítios ativos que catalisam as reações desejadas, alterando, assim, a seletividade das espécies do produto, pois as reações indesejadas se tornam dominantes. E a última categoria de envenenamento que pode ser ocasionada devido à presença de enxofre é a formação de coque nos catalisadores (Kumar et al., 2022).

Chattanathan et al. (2014) utilizaram o processo de reforma catalítica para a produção de gás de síntese usando três concentrações distintas de H_2S no biogás. Os autores observaram que, mesmo em baixas concentrações de H_2S , as conversões de CH_4 e CO_2 diminuíram significativamente em comparação com os resultados obtidos na ausência de H_2S . Notou-se que a introdução de apenas 0,5% molar de H_2S reduziu as conversões de CH_4 e CO_2 de 67% e 87% para 19% e 22%, respectivamente.

Appari et al. (2014) estudaram um modelo cinético detalhado para o processo de reforma a vapor do biogás com e sem H_2S , sendo que o modelo foi desenvolvido e validado por meio de dados experimentais. Foi apontado que altas temperaturas de reação podem minimizar expressivamente a adsorção de enxofre, e então, as

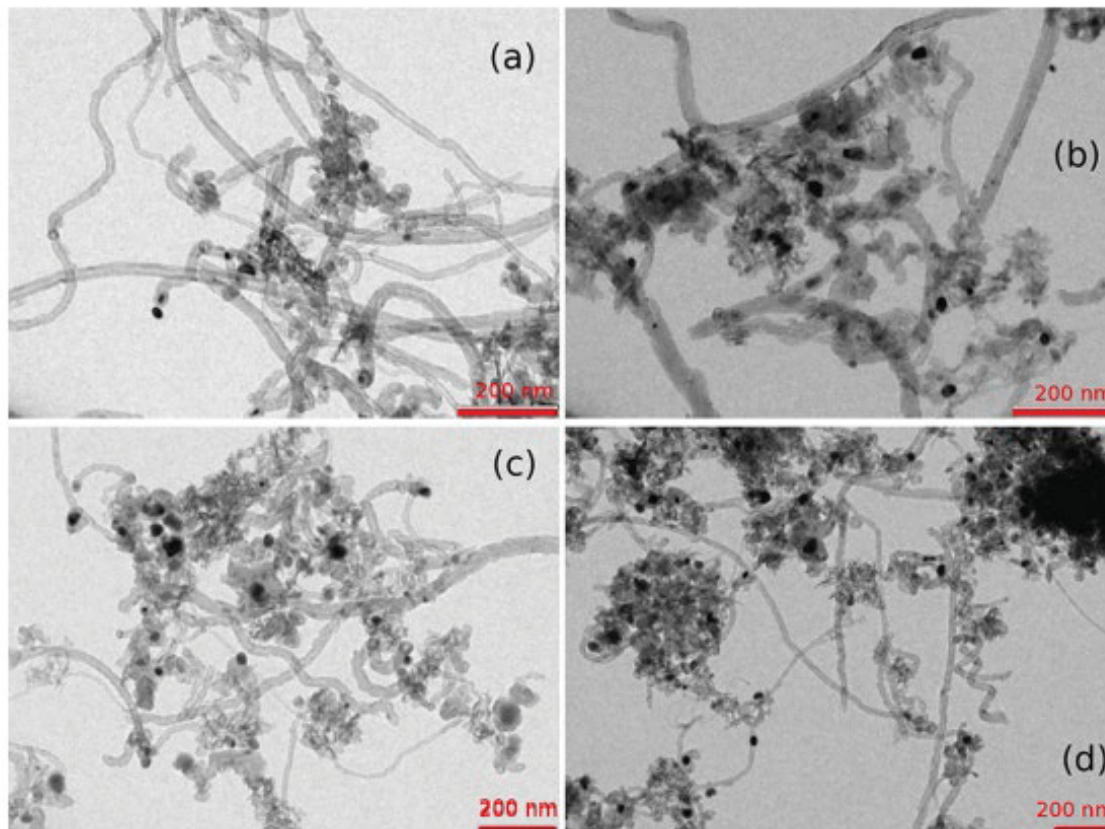
camadas de enxofre na superfície do catalisador resultantes do processo de saturação são menores comparadas com a operação em menores temperaturas.

O envenenamento com enxofre no processo de reforma a seco do metano utilizando Rh/Al₂O₃ como catalisador foi avaliado por Mancino e colaboradores (2016). Os testes realizados com a adição de até 30 ppm de SO₂ ou H₂S na linha de alimentação com CH₄/CO₂/N₂ = 1/1/2 e temperatura de reação variando de 800 a 900 °C indicaram uma queda rápida na produção de gás de síntese devido à presença do enxofre diretamente ligado aos sítios ativos de Rh. Também foi observado um aumento na formação de carbono nos testes realizados (Mancino et al., 2016).

Gaillard et al. (2017) avaliaram catalisadores Ni/Al₂O₃ na RS a seco do biogás em um reator de leito fixo a 750 °C, na presença de 50 ppm de H₂S, para verificar sua estabilidade diante do envenenamento por enxofre. Os autores observaram uma rápida desativação dos catalisadores à base de Ni ao introduzir H₂S na reação.

Pawar et al. (2017) investigaram o envenenamento por enxofre e a deposição de carbono sobre catalisadores de Ni na RS do biogás. Os experimentos foram realizados utilizando diferentes concentrações de H₂S (5 e 10 ppm), e sem a presença de H₂S no biogás; diferentes temperaturas (700 e 800 °C) e razões molares CH₄/CO₂ (1,5 e 2,0) foram empregadas nos experimentos. Os resultados apontaram que a maior deposição de carbono ocorreu a 700 °C e que a presença do H₂S no biogás diminuiu a deposição de carbono no catalisador, em contrapartida, a conversão dos gases foi menor na presença de H₂S. A Figura 4 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do catalisador de Ni, onde é possível observar o efeito da deposição de carbono e do envenenamento por H₂S nas amostras investigadas.

FIGURA 4 - ANÁLISE DE MET DAS AMOSTRAS DE CATALISADORES DE Ni DA REFORMA A SECO EXPOSTAS AS DIFERENTES CONDIÇÕES: (A) 700 °C SEM H₂S NO GÁS DE ENTRADA; (B) A 800 °C SEM H₂S; (C) 800 °C COM 5 ppm DE H₂S NO GÁS DE ENTRADA; (D) 800 °C COM 10 ppm DE H₂S NO GÁS DE ENTRADA.



FONTE: Adaptado de (Pawar et al., 2017).

Chein e Yang (2019) avaliaram o efeito do H₂S na produção de gás de síntese por meio da RS do biogás utilizando Ni/Al₂O₃ e Pt-Ni/Al₂O₃ como catalisadores. Os autores constataram que a desativação catalítica causada pelo enxofre não pode ser negligenciada mesmo a baixas concentrações no biogás. As medições contínuas indicaram que a desativação do catalisador causada pelo envenenamento por enxofre é mais pronunciada do que a deposição de carbono.

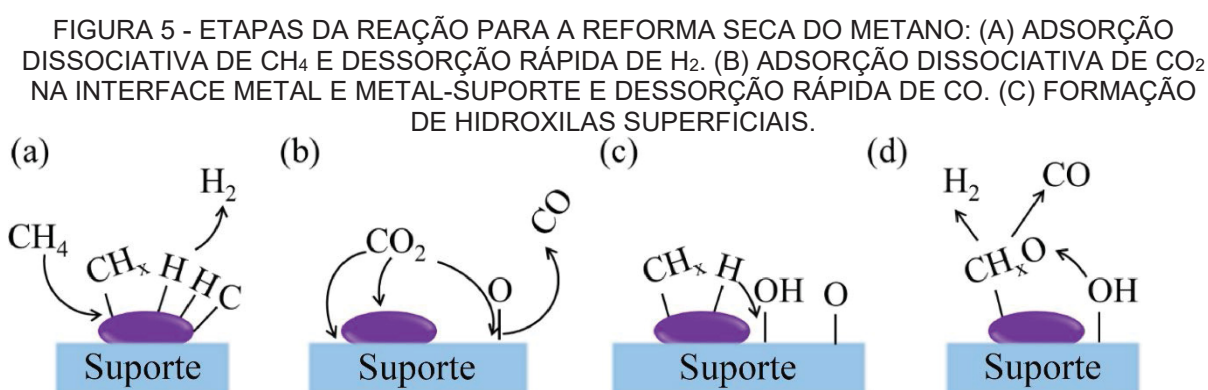
3.4.3 Efeito do dióxido de carbono (CO₂)

O dióxido de carbono é um gás inerte e ligeiramente ácido que reduz a densidade e o poder calorífico do biogás. Altas concentrações de CO₂ tornam a combustão do biogás menos eficiente, pois o CO₂, por não participar da reação de

combustão, dilui os gases combustíveis e reduz a quantidade de energia liberada durante o processo (Awe et al., 2017).

Muitas tecnologias de valorização do biogás foram desenvolvidas nos últimos anos e as suas principais diferenças estão relacionadas com a natureza da operação. Os processos comerciais mais utilizados para a separação do CO_2 do biogás são baseados em fenômenos físicos e/ou químicos tais como adsorção, absorção, processos criogênicos e a utilização de membranas. Os critérios para a escolha da tecnologia mais adequada incluem a necessidade ou não de pré-purificação do biogás, perda e pureza do CH_4 produzido, uso de produtos químicos, requisitos de pressão, eletricidade e calor. Também é importante avaliar a eficiência da recuperação de CO_2 uma vez que este possui uma ampla utilização na indústria e comércio, como por exemplo na produção de ureia, fertilizantes, gelo seco, em processos de formação de espuma e carbonatação de bebidas (Andriani et al., 2014; Awe et al., 2017).

No caso da RS do biogás, processo termodinamicamente favorável em temperaturas acima de 800°C , o CO_2 presente, juntamente com o CH_4 pode ser convertido em gás de síntese. A operação nesta faixa de temperatura pode promover a formação de resíduos de carbono. Entretanto, com o conhecimento do comportamento do catalisador utilizado e suas propriedades, altas conversões de CH_4 e CO_2 e elevadas frações molares de H_2 e CO podem ser alcançadas. A atuação do catalisador em duas vias de reação (CH_4 e CO_2), ativando diferentes sítios, pode ser verificada por meio dessa conversão (Oliveira et al., 2022). Em geral, esse mecanismo é descrito em 4 etapas conforme mostrado na Figura 5.



FONTE: Adaptado de (Saché & Reina, 2022).

A adsorção do metano ocorre na superfície do metal, o que leva à dissociação da ligação $\text{CH}_3\text{-H}$, que requer alta energia e é considerada a etapa limitante da reação. Na sequência, as seguintes dissociações ocorrem: CH_3 para CH_2 , CH_2 para CH , e CH para C e H . O caminho para a conversão de CO_2 e CO ocorre na superfície do suporte, na interface metal-suporte, onde ocorre a dissociação. O CO_2 é convertido em CO e O . O oxigênio pode ser usado para a subsequente formação de carbonatos, que posteriormente se dissociam novamente em CO e H_2 , dependendo da composição do catalisador (Oliveira et al., 2022; Saché & Reina, 2022).

3.4.4 Efeito da presença de amônia (NH_3)

A quantidade de amônia (NH_3) presente no biogás varia de acordo com a fonte de produção. No biogás produzido por digestão anaeróbia, a concentração de NH_3 pode alcançar 100 ppm, sendo que o impacto deste composto na atividade catalítica não pode ser ignorado (Rasi et al., 2011).

Gao et al. (2023) avaliaram os efeitos individuais e sinérgicos da presença de H_2S e NH_3 na RS do biogás usando catalisador Ni/MgO . Para as concentrações de 50 a 10.000 ppm de NH_3 , foi observada uma leve inibição na RS. Com a presença de NH_3 , a conversão de biogás diminuiu em 10% nos minutos iniciais de reação, reduzindo continuamente no período de 12 horas. A taxa de declínio aumentou com o aumento da concentração de NH_3 ; vinculada à redução da atividade de oxigênio na superfície do catalisador causada pela NH_3 .

O efeito das impurezas (H_2S e NH_3) presentes no biogás na reforma catalítica do biogás utilizando catalisador à base de $\text{Ni-Rh/MgAl}_2\text{O}_4$ foi avaliado por Yin e colaboradores. Embora não tenham discutido o efeito sinérgico dos contaminantes, os autores concluíram que houve uma desativação reversível do catalisador de níquel para a reforma a vapor tanto pela exposição ao H_2S quanto ao NH_3 (Yin et al., 2020).

3.4.5 Efeito da presença de metais

Outra fonte significativa de contaminantes para os catalisadores empregados na RS são os metais, como chumbo, mercúrio, cobre e arsênio. Esses metais podem causar envenenamento irreversível da fase ativa dos catalisadores de reforma devido à sua elevada afinidade com a platina. Esse efeito ocorre pela formação de compostos

químicos altamente estáveis entre a platina e os referidos metais, o que compromete de maneira permanente a atividade catalítica (Carvalho, 2003).

Peng e colaboradores (2015) conduziram estudos sobre o envenenamento de catalisadores por metais alcalinos e arsênio. Os autores relataram que o envenenamento por metais alcalinos reduziu a quantidade de sítios ácidos de Brønsted-Lowry e a redutibilidade dos sítios V^{5+} ativos. Além disso, observaram que o arsênio diminuiu o número de sítios ácidos de Lewis e a estabilidade dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, aumentando assim a formação de óxido nitroso (N_2O). Por fim, notaram que, após o envenenamento dos catalisadores com metais alcalinos e arsênio, a atividade e a seletividade de N_2 foram suprimidas significativamente (Peng et al., 2015).

Neste contexto, o arsênio, quando presente em uma planta de biogás, pode envenenar gravemente certos catalisadores, como exemplo, os catalisadores de Ni, causando a sua desativação (Nielsen & Villadsen, 1984).

3.4.6 Efeito da presença de compostos nitrogenados

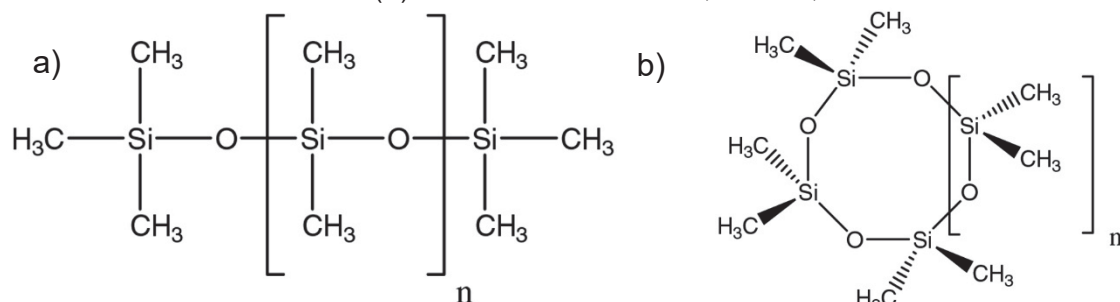
Os compostos contendo nitrogênio podem apresentar alguns efeitos negativos nos catalisadores decorrentes do envenenamento de sítios ácidos e geração de coque (Adanenche et al., 2023). Além disso, o envenenamento de catalisadores por nitrogênio pode ser ocasionado por falhas no pré-tratamento da carga, bem como ocorre com o envenenamento por enxofre. O envenenamento por nitrogênio está vinculado à formação de amônia, em condições reacionais, proveniente da quebra dos compostos de nitrogênio (Carvalho, 2003). Além disso, a amônia gerada é capaz de neutralizar sítios ácidos, que, na presença de água, favorece o arraste do catalisador (Spivey et al., 1992).

3.4.7 Efeito da presença de siloxanos no biogás

Dentre as impurezas descritas como VOCs (*Volatile Organic Compounds*), têm-se os siloxanos, e, entre estes, os metilsiloxanos voláteis (MSVs), que são encontrados no biogás. Estes compostos organometálicos possuem uma ligação do tipo O-Si-O, e cada átomo de silício possui duas ramificações metílicas ligadas a ele. Os MSVs encontrados no biogás são divididos em duas categorias, os cíclicos,

denominados de configuração “D” e as estruturas lineares “L” conforme apresentado na Figura 6 (Dewil et al., 2006; Piechota, 2021).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DOS (A) SILOXANOS LINEARES (L), SE N=1, SILOXANO L2 (B) SILOXANOS CÍCLICOS, SE N=3, SILOXANO D3.



FONTE: Adaptado de Dewil, et al. (2006).

Os MSVs podem trazer diversos impactos durante as aplicações do biogás, caso não sejam removidos ou não estejam presentes em baixas concentrações. Por exemplo, à aplicação do biogás contaminado com MSVs em motores à combustão pode levar à formação de depósitos de sílica dentro do motor, danificando-o e reduzindo sua vida útil, bem como a redução da energia gerada na combustão. A oxidação dos MSVs leva à formação de dióxido de silício (SiO_2), que, durante a combustão, possui uma característica de vidro amorfo líquido, e, após o resfriamento, a fase amorfa cristaliza-se, acumulando-se na forma de depósitos de micro-vidro (Arnold, 2009; Nyamukamba et al., 2020; Piechota, 2021)

A presença destes componentes também pode impactar significativamente a performance de células de combustível de óxido sólido (SOFCs, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*). Por exemplo, no estudo desenvolvido por Haga e colaboradores, em 2009, foi avaliado o impacto causado pelo siloxano D5 nas SOFCs. O envenenamento com D5 causou gradualmente a diminuição da voltagem da SOFC com o tempo de uso, resultante da deterioração da célula pela formação de SiO_2 , que se deposita tanto no topo quanto dentro do ânodo (Haga et al., 2008)

Embora não sejam numerosos, alguns estudos encontrados na literatura também avaliam o impacto desses compostos nas reações de RS do biogás para a produção de gás de síntese. Um exemplo é o estudo conduzido por Elsayed et al. (2017), que avaliaram os efeitos causados pelo envenenamento de dois catalisadores pela deposição de sílica na reação de RS do biogás. Para isso, simulou-se a quantidade de sílica que estaria depositada nos catalisadores 1,3% Ni-

1,0% Mg/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e 0,16% Pt-1,3% Ni-1,0% Mg/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Foram expostos por 1 semana, 1 mês e 6 meses de uma planta com operação de 24 horas, todos os dias da semana. Foi considerada que a decomposição dos siloxanos presentes no biogás formaria SiO₂, da mesma forma que se observa nos motores à combustão e nas SOFCs. A reação de reforma então foi realizada simulando um biogás com os catalisadores contaminados e observou-se um aumento na temperatura para a reforma e produção de H₂ e CO, indicando um decréscimo da atividade catalítica (Elsayed et al., 2017).

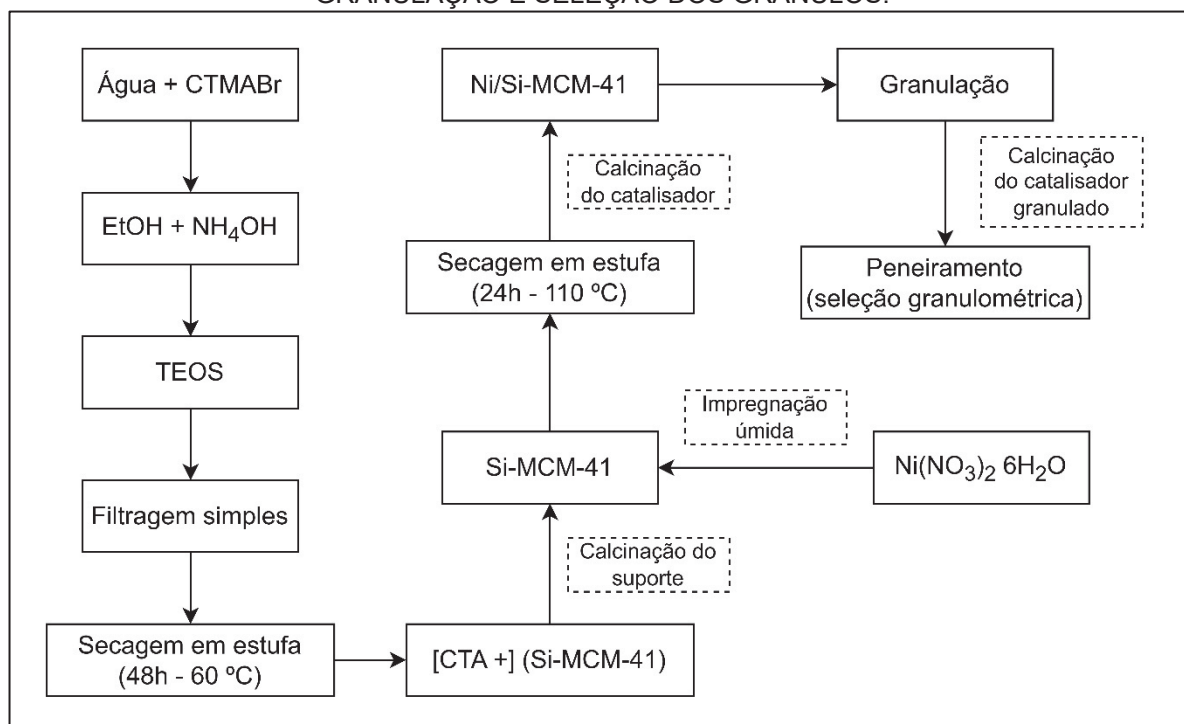
4 METODOLOGIA

As atividades de pesquisa foram desenvolvidas no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), do Departamento de Engenharias e Exatas (DEE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina, que disponibilizou a infraestrutura e as condições necessárias para o desenvolvimento desta pesquisa.

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

O processo de síntese dos catalisadores teve início com a preparação do suporte Si-MCM-41, seguida pela impregnação do metal, granulação e seleção dos grânulos dos catalisadores. A Figura 7 apresenta o fluxograma deste processo.

FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO SUPORTE, IMPREGNAÇÃO, GRANULAÇÃO E SELEÇÃO DOS GRÂNULOS.



FONTE: O autor (2024).

4.1.1 Síntese do suporte mesoporoso Si-MCM-41

No presente estudo, foram preparados catalisadores com teor metálico de 20% de Ni, impregnados no suporte mesoporoso Si-MCM-41, seguindo a metodologia de Grün et al. (1999). Esta metodologia já havia sido previamente estudada por Aguiar et al. (2019) e Oliveira et al. (2022), os quais relataram que os melhores resultados foram obtidos com essa concentração de Ni.

O método de Grün et al. (1999) consiste em uma abordagem de síntese de Si-MCM-41, que apresenta, como vantagens notáveis, a rapidez e simplicidade, sendo aplicável tanto em menor quanto em maior escala, dependendo da finalidade da aplicação. As amostras preparadas a partir dessa metodologia empregaram ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador, hidróxido de amônio como agente mineralizador, e uma mistura de etanol-água como solvente.

Inicialmente, 128,3 mL de água ultrapura Milli-Q® foram aquecidos até atingir 30 °C em um béquer de 2000 mL sob agitação mecânica constante. Posteriormente, 8,5 g de CTMABr (Sigma, 99%) foram adicionados, e após sua completa dissolução, incorporou-se a mistura de 115,6 mL de hidróxido de amônio (Anidrol, 28-30%) e

120,4 mL de álcool etílico absoluto (Neon, 99,8%). Após 15 minutos de agitação a 30 °C, 17,3 mL de TEOS (Aldrich, 98%) foram rapidamente adicionados, mantendo-se a agitação por 2 horas a 30 °C. O gel resultante foi submetido à filtração a vácuo, lavado com 1000 mL de água destilada, seco em estufa por 48 horas a 60 °C, macerado e armazenado.

4.1.2 Calcinação do suporte mesoporoso Si-MCM-41

Sequencialmente, os materiais obtidos foram calcinados (sem atmosfera controlada) para a remoção do agente direcionador e de outros possíveis compostos indesejáveis, utilizando forno tipo mufla, seguindo a seguinte rampa de aquecimento (Aguilar, 2017):

- 3 °C min⁻¹ até 200 °C por 4 h;
- 3 °C min⁻¹ até 280 °C por 4 h;
- 3 °C min⁻¹ até 400 °C por 4 h;
- 3 °C min⁻¹ até 520 °C por 6 h.

4.1.3 Impregnação do metal

Na preparação dos catalisadores de níquel, foi adotado o método de impregnação úmida, utilizando o nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O)] como sal precursor do metal (Ni). A massa do sal utilizado (20%) foi determinada por meio da Equação 9 (Mezalira, 2011).

$$m_{sal} = \frac{\%met \cdot m_{sup} \cdot MM_{sal}}{MM_{met} \cdot (100 - \%met)} \quad (9)$$

Sendo:

%_{met} = porcentagem do metal;
 m_{sal} = massa do sal metálico (g);
 m_{sup.} = massa do suporte (g);
 MM_{sal} = massa molar do sal metálico (g mol⁻¹);
 MM_{met} = massa molar do metal (g mol⁻¹).

Para cada grama do suporte produzido (seção 4.1.2), foram utilizados 7 mL de água destilada para dissolução do sal metálico. A solução do sal e a quantidade de suporte desejada foram adicionadas em um balão de fundo redondo, que foi levado ao rotaevaporador. A mistura resultante foi mantida sob agitação de 80 rpm a uma temperatura de 60 °C por um período de 60 minutos. Em seguida, o sistema à vácuo foi acionado e a temperatura elevada para 90 °C, buscando a evaporação da água da solução (Aguilar, 2017).

4.1.4 Calcinação dos catalisadores

O suporte impregnado com o metal (Ni) foi seco em estufa a 110 °C por 24h e, posteriormente, submetido à calcinação à temperatura de 800 °C, de acordo com a seguinte rampa de aquecimento (Aguilar, 2017):

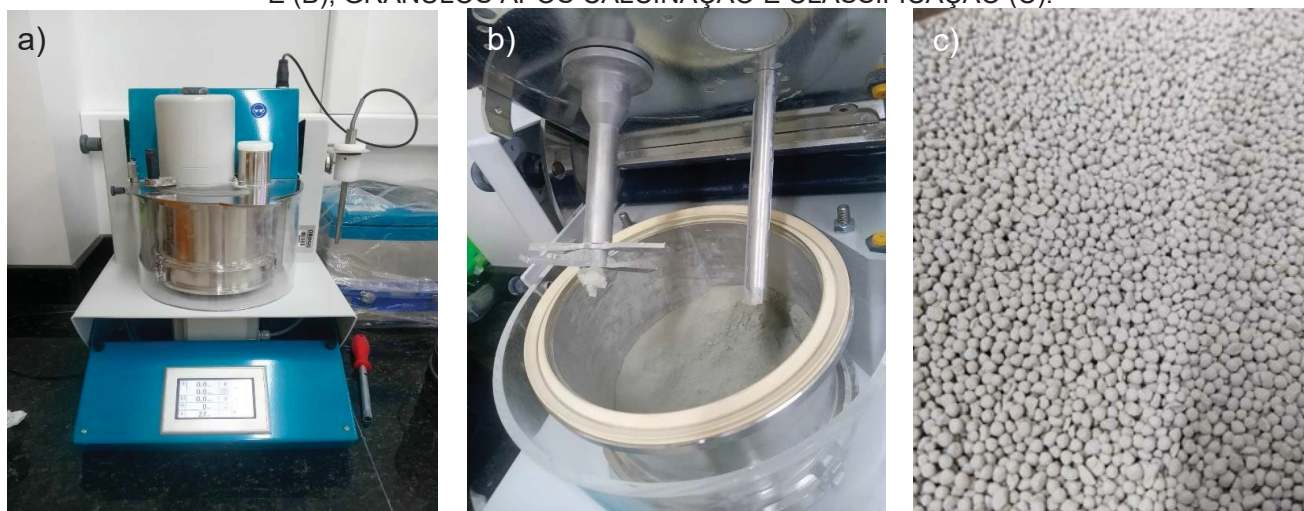
- 3,0 °C min⁻¹ até 200 °C por 1 h;
- 3,0 °C min⁻¹ até 500 °C por 1 h;
- 5,0 °C min⁻¹ até 800 °C por 4 h.

Após o processo de calcinação, os catalisadores obtidos foram preparados para posterior processo de granulação.

4.1.5 Granulação dos catalisadores

O processo de granulação do catalisador Ni/Si-MCM-41 foi conduzido utilizando um granulador automático da marca Eirich (Modelo EL1), conforme apresentado na Figura 8. As condições de granulação foram: inclinação de 45°, velocidade de agitação central e lateral de 1,3 e 0,5 m s⁻¹, respectivamente, e teor de umidade entre 30 e 35%. Um analisador de umidade da marca Shimadzu (Modelo Moc63u) foi utilizado para controle da umidade do material. O composto carboximetilcelulose (CMC) foi adicionado ao catalisador como agente ligante na proporção 0,5% (m/m) para produção do catalisador granulado. Posteriormente, os grânulos foram selecionados, e o catalisador granulado obtido foi calcinado a 800 °C (rampa aquecimento de 2 °C min⁻¹ até 800 °C por 2 h) para remoção do ligante. Em seguida, foi realizada a seleção granulométrica do catalisador granulado utilizando peneiras nas faixas de 212 a 355; 355 a 500 e 500 a 710 µm.

FIGURA 8 - EQUIPAMENTO DE GRANULAÇÃO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DOS GRÂNULOS (A) E (B), GRÂNULOS APÓS CALCINAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO (C).



FONTE: O autor (2024).

4.1.6 Índice de Hausner

Para avaliar a capacidade de empacotamento do catalisador após o processo de granulação, foi determinado o Índice de Hausner (IH). O IH é um método simples e amplamente utilizado para avaliar indiretamente as propriedades de fluxo de pós, comparando a densidade aparente aerada (ρ_a) e a densidade compactada (ρ_c) do material. O índice é calculado por: $IH = \rho_c / \rho_a$ (Triboli, 2014). A densidade foi determinada de acordo com o método descrito na monografia de Triboli (2014), adaptado para uma proveta de 250 mL, seguindo as seguintes etapas abaixo:

- Escolha da proveta: Utilizou-se uma proveta de 250 mL, limpa e seca, para realizar a medição;
- Pesagem do material: Pesaram-se aproximadamente 50 g de catalisador;
- Adição do material: O catalisador foi adicionado cuidadosamente à proveta, sem compactá-lo, garantindo que mantivesse sua estrutura aerada;
- Cálculo da densidade aparente aerada: A densidade aparente aerada foi calculada pela Equação (10):

$$\rho = \frac{\text{massa do material (g)}}{\text{volume (mL)}} \quad (10)$$

- Cálculo da densidade compactada: A proveta foi batida sobre uma superfície macia (um pano) cinco vezes, com intensidade constante. Em seguida, foi calculada a densidade compactada pela mesma equação (Equação 10), levando em consideração o volume final do material após compactação.

4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS

4.2.1 Ensaios reacionais de reforma a seco

O catalisador Ni/Si-MCM-41 produzido neste trabalho foi avaliado quanto ao seu desempenho em diferentes condições de reação de RS utilizando biogás sintético. Foram investigados os efeitos de diferentes granulometrias do catalisador (212-355, 355-500 e 500-710 μm), massa de catalisador (2,0, 3,0 e 4,0 g), pressões de reação (0, 1 e 2 bar) e diferentes velocidades espaciais, variando a massa e a vazão de entrada dos gases (2,0, 3,0 e 4,0 g e 6,0, 11,2 e 20,8 mL s^{-1}), buscando determinar as melhores condições de reação para maximizar a produção de gás de síntese.

Após a realização de testes de RS sob diferentes condições de reacionais, foram conduzidos experimentos para avaliar o efeito da contaminação do biogás sintético com sulfeto de hidrogênio (H_2S) na eficiência, estabilidade e vida útil do catalisador Ni/Si-MCM-41. Para os experimentos, foram empregadas três concentrações diferentes de H_2S no biogás (10, 50 e 500 ppm).

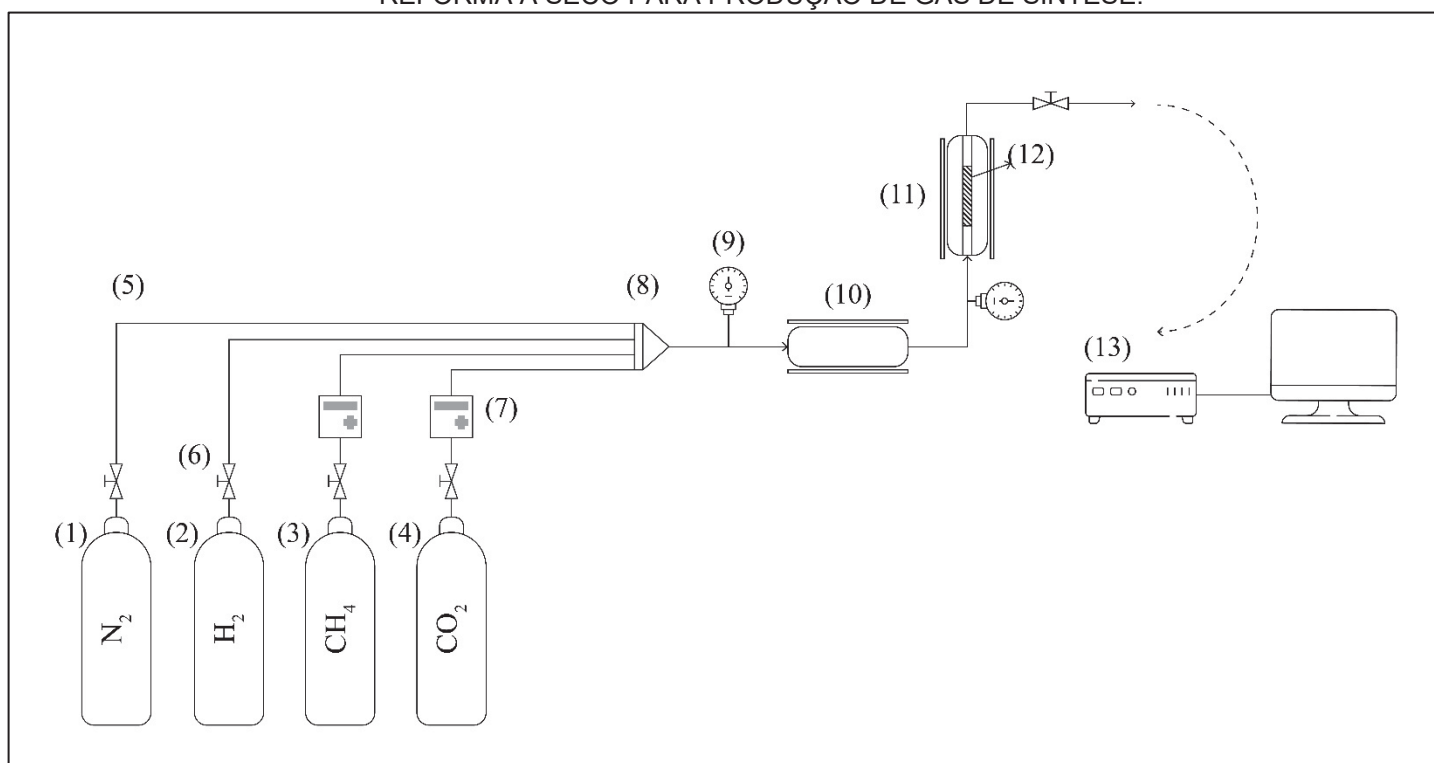
O catalisador produzido também foi submetido a testes de estabilidade ao longo de 50 horas de reação, com as condições experimentais permanecendo as mesmas usadas para estudar as diferentes condições de reação (temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$, pressão 0 bar, razão molar CH_4/CO_2 1 e vazão de entrada de 6,0 mL s^{-1}). Por último, foi realizado um teste com biogás real purificado por adsorção com carvão ativado.

4.2.2 Unidade experimental de reforma a seco

As reações de reforma a seco foram realizadas em um reator tubular de aço inoxidável 316 com diâmetro externo de 1/2 polegada e diâmetro interno de 5/16 polegada. A Figura 9 apresenta uma ilustração esquemática do sistema de reforma a

seco utilizado neste trabalho. A unidade experimental é composta pelos seguintes componentes: cilindros de gases (nitrogênio (1), hidrogênio (2), metano (3) e dióxido de carbono (4)), sendo que os gases passam por linhas de gás (5) equipadas com reguladores de fluxo (6) e controladores de vazão (modelo Aalborg TIO) (7) até chegar ao misturador de gases (8). O sistema inclui manômetros para regular a pressão do reator (9). Posteriormente, a mistura dos gases CH_4 e CO_2 é aquecida em um pré-forno (10), e em seguida, acessa o forno principal (11) passando pelo reator tubular (12), onde está inserido o catalisador, promovendo assim a reação de reforma. Os gases de entrada e saída foram coletados em ampolas gasométricas e analisados em um cromatógrafo gasoso (13).

FIGURA 9 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL PARA REAÇÃO DE REFORMA A SECO PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE.



FONTE: O autor (2024).

4.2.3 Ativação do catalisador

Nos testes reacionais, o catalisador foi acondicionado no interior do reator, seguido de um processo de purga utilizando gás N_2 (pureza > 99,999% - White Martins) por 30 minutos. Sequencialmente, o catalisador foi ativado *in situ* utilizando gás H_2 com vazão de 40 mL min^{-1} por 4 horas. Foi utilizado um sistema de pré-

aquecimento do gás, que foi mantido a 650 °C, enquanto a temperatura do forno principal foi mantida em 800 °C. Em seguida, outra etapa de purga utilizando gás N₂ por 30 minutos foi aplicada para remover qualquer H₂ remanescente do processo de ativação. Posteriormente, a reação foi inicializada utilizando CH₄ (99,50% - White Martins) e CO₂ (99,99% - White Martins) como biogás sintético, controladores de vazão (modelo Aalborg TIO) foram utilizados para ajustar o fluxo dos gases.

4.2.4 Coleta dos gases

A coleta e o armazenamento dos gases reacionais foram realizados com uma ampola gasométrica de vidro de 35 mL. A ampola é constituída por uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda com auxílio do tubo de transferência. A Figura 10 apresenta a imagem da ampola utilizada.

FIGURA 10 - AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA.



FONTE: O autor (2024).

4.2.5 Análise dos produtos gasosos

Os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo gasoso (DynamiQ-S-micro CG - QMICRO) equipado com detector nano-TCD. Foram utilizadas uma coluna cromatográfica tipo PLOT MS5A e uma coluna U-bond. O gás de arraste utilizado foi o hélio (alta pureza > 99,999% - White Martins). Os valores de

fração molar dos componentes da mistura gasosa padrão utilizada estão dispostos na Tabela 3.

TABELA 3 - FRAÇÃO MOLAR DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA PADRÃO	
Componentes	Concentração (%mol)
CO ₂	2,0
C ₂ H ₄	10,0
C ₂ H ₆	10,0
H ₂	50,0
N ₂	21,0
CH ₄	5,0
CO	2,0

FONTE: O autor (2024).

As conversões de CH₄ e CO₂, frações molares e razão H₂/CO, foram calculadas de acordo com as Equações 11, 12, 13 e 14 (Ayodele et al., 2016; Charisiou et al., 2016):

$$\%CH_4_{(convers\tilde{a}o)} = \frac{nCH_4_{inicial} - nCH_4_{final}}{nCH_4_{inicial}} \times 100 \quad (11)$$

$$\%CO_2_{(convers\tilde{a}o)} = \frac{nCO_2_{inicial} - nCO_2_{final}}{nCO_2_{inicial}} \times 100 \quad (12)$$

$$F_i = \frac{n_{i\ final}}{(nCH_4 + nCO_2 + nH_2 + nCO)_{final}} \quad (13)$$

$$Raz\tilde{a}o\ Molar\ \frac{H_2}{CO} = \frac{nH_2_{produzido}}{nCO_{produzido}} \times 100 \quad (14)$$

Em que, n é o número de moles e F_i é a fração molar dos gases.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (BET)

A área superficial, volume de poros e diâmetro de poros dos catalisadores sintetizados foram avaliadas pela técnica de fisissorção de N₂. As análises foram conduzidas na Universidade Federal do Paraná, campus Palotina – PR, no

LABMATER, utilizando um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e. Os catalisadores foram previamente tratados a uma temperatura de 250 °C por 4 h sob vácuo para eliminação de umidade do material.

A área específica foi obtida por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o diâmetro e volume de poros foram determinados utilizando os modelos de Barret-Joyer-Halenda (BJH). As isotermas foram obtidas pelas técnicas de adsorção/dessorção de N₂.

4.3.2 Análise termogravimétrica (ATG)

A técnica de termogravimetria foi utilizada para avaliar a formação de carbono (coque) na superfície dos catalisadores Ni/Si-MCM-41 após a reação de reforma a seco. As análises termogravimétricas (ATG) dos catalisadores obtidos após reação de reforma a seco foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Toledo – PR. As análises foram realizadas utilizando um instrumento Perkin Elmer (Modelo 4000) em atmosfera de ar sintético com vazão de 30 mL min⁻¹. A faixa de temperatura empregada nas análises termogravimétricas foi de 30 a 900 °C ($\Delta(T) = \pm 1$ °C) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)

A disposição do níquel no suporte utilizado foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em que as estruturas de sílica do suporte também puderam ser analisadas. As análises de MEV foram realizadas na Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina – PR. Para esta análise, foi utilizado um microscópio TESCAN VEGA3. As amostras foram espalhadas no porta amostras sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas com fina camada (5 nm) de ouro na superfície ("*sputtering*"). Nessa análise, foi utilizado o EDS para analisar os elementos químicos das amostras.

4.3.4 Difratometria de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Toledo – PR. A análise de difração de raios X foi realizada utilizando um instrumento Bruker AXS-D2 Phaser. Os padrões de DRX foram obtidos utilizando radiação Cu-K α (λ = 1,54 Å), com tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, no intervalo de 10 a 80 °, com taxa de escaneamento de 1,5 min⁻¹. O *software* Profex 5.5.2 foi utilizado para analisar os difratogramas obtidos, e os tamanhos dos cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer (Equação 15):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (15)$$

Nesta equação, (D) representa o tamanho do cristalito, λ (nm) é o comprimento de onda da fonte de radiação (0,1542 nm), (β) indica a largura à meia da altura do ângulo do pico de maior intensidade em radianos, e (K) corresponde ao coeficiente de Scherrer, que é 0,94 para uma esfera.

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Toledo – PR. As análises foram conduzidas em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum, com 32 varreduras (scans), em uma faixa de leitura entre 450 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ e resolução espectral de 1 cm⁻¹. Esta técnica foi utilizada para investigar a superfície dos catalisadores obtidos após a reação de RS com biogás sintético contaminado com H₂S.

4.3.6 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)

As análises de Redução a Temperatura Programada (TPR) foram realizadas na Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina – PR, utilizando o equipamento Altamira Instruments AMI-300EZ. Para a caracterização do catalisador, 20 mg da amostra foram inseridos em um tubo de quartzo e inicialmente tratados com argônio (40 mL min⁻¹) a 500 °C, com o objetivo de remover água e compostos voláteis de baixo

peso molecular. Em seguida, a amostra foi submetida a uma atmosfera redutora composta por uma mistura de hidrogênio/argônio (10% de H₂ em Ar), enquanto a temperatura foi elevada de 50 °C a 900 °C. As análises foram realizadas utilizando um Detector de Condutividade Térmica (TCD).

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi usada para avaliar a morfologia e dispersão das nanopartículas. As análises de MET foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos-SP. Para essa análise, foi utilizado um microscópio FEI Tecnai G² F20 operado a 200 kV.

4.3.8 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita a identificação da estrutura química do material analisado. As análises Raman foram realizadas no Departamento de Química, associado ao Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em Maringá-PR. Para essa análise, foi utilizado um microscópio confocal micro-Raman, modelo Witec Alpha 300, com laser de 532 nm, tempo de integração de 1 s e 20 acumulações coletadas.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Índice de Hausner

Para avaliar a capacidade de empacotamento do catalisador após o processo de granulação, foi determinado o Índice de Hausner. Valores de IH entre 1,00 e 1,11 indicam excelente fluxo, enquanto valores entre 1,12 e 1,18 indicam bom fluxo (Dias *et al.*, 2012). O IH está relacionado ao atrito entre as partículas: quanto maior o valor,

maior a capacidade de empacotamento do material. Dessa forma, os resultados obtidos indicam um material com baixa tendência ao empacotamento, reduzindo assim o risco de entupimento do leito reacional. O IH do catalisador Ni/Si-MCM-41 após o processo de granulação pode ser observado na Tabela 4.

TABELA 4 - ÍNDICE DE HAUSNER DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41 APÓS O PROCESSO DE GRANULAÇÃO.

Massa (g)	Volume (mL)	Volume empacotado (mL)	ρ_a^* (g mL ⁻¹)	ρ_c^{**} (g mL ⁻¹)	Índices de Hausner
50,03	72	71	0,69	0,70	1,02

* Densidade aparente aerada; ** densidade aparente empacotada.

Como observado na Tabela 4, o IH para o catalisador granulado foi de 1,02, indicando que o material apresenta excelente fluidez. Vale ressaltar, no entanto, que valores de empacotamento muito baixos também podem ser prejudiciais, pois facilitam a formação de caminhos preferenciais no leito reacional, o que pode reduzir a eficiência do catalisador. Para reduzir esse efeito, é essencial manter uma relação adequada entre o diâmetro interno do leito e o tamanho das partículas do catalisador (Dias et al., 2012; Oliveira et al., 2022).

5.1.2 Fisissorção de N₂

O catalisador produzido foi caracterizado quanto às suas propriedades texturais. A análise de fisissorção de N₂ foi realizada para determinar a área superficial específica (S_{BET}), o volume total e o tamanho dos poros. Foram avaliadas três faixas de granulometria: 212-355, 355-500 e 500-710 μm , antes da reação de RS. A Tabela 5 apresenta os resultados de fisissorção de N₂ obtidos para os catalisadores com diferentes granulometrias.

TABELA 5 - PROPRIEDADES TEXTURAIS OBTIDAS POR FISISSORÇÃO DE N₂ DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41 PARA AS GRANULOMETRIAS DE 212-355, 355-500 E 500-710 µm ANTES DA REAÇÃO DE RS.

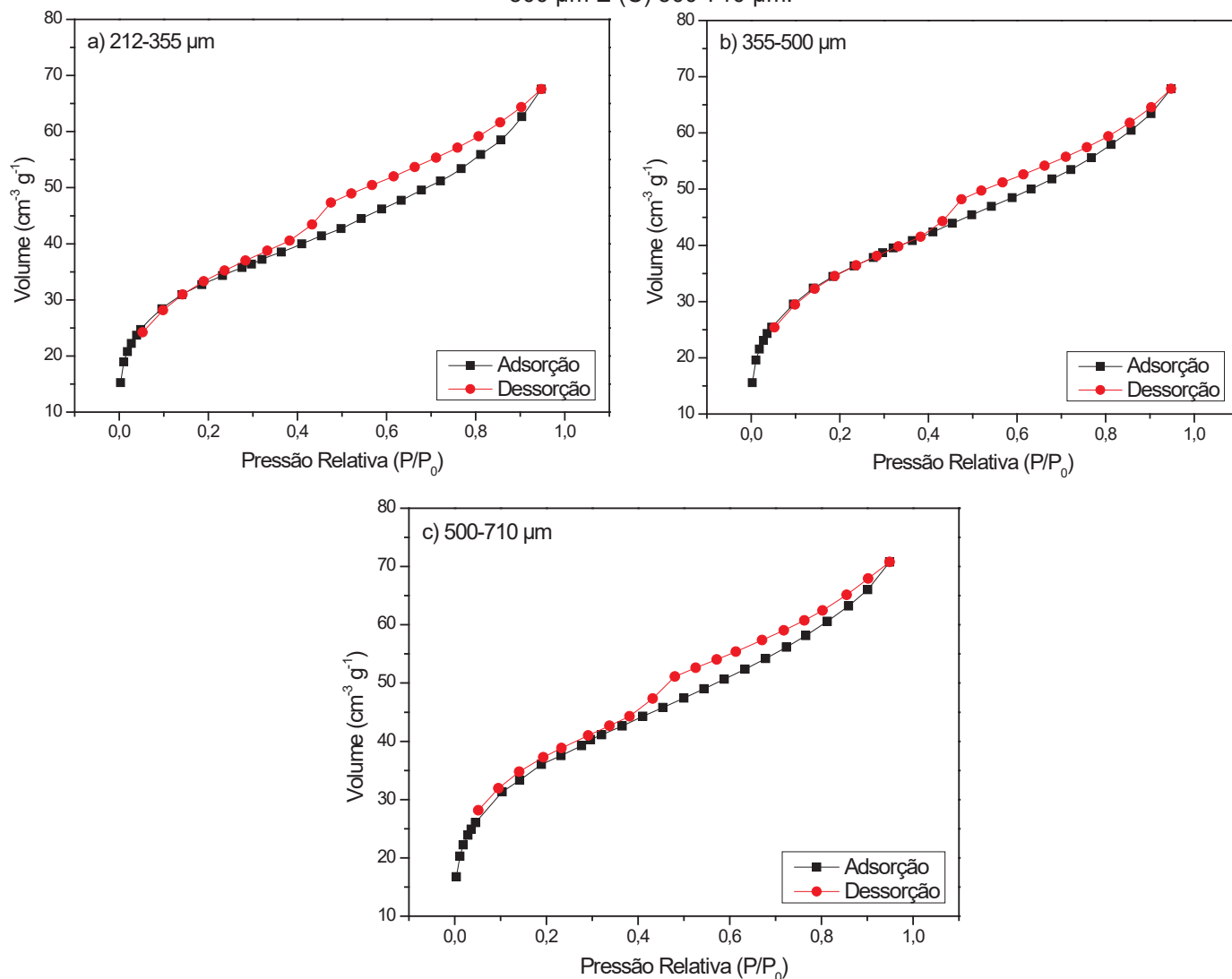
Granulometria do catalisador (µm)	Área específica (m ² g ⁻¹) (BET)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹) (BJH)	Raio médio de mesoporos (Å) (BJH)
212 - 355	113,40	0,06	18,21
355 - 500	120,90	0,06	18,19
500 - 710	125,80	0,06	18,30

FONTE: O autor (2024).

Conforme apresentado na Tabela 5, as três faixas granulométricas (212-355, 355-500 e 500-710 µm) exibiram valores de área superficial específica muito próximos, sendo 113,40, 120,90 e 125,80 m² g⁻¹, respectivamente. O volume total de poros foi de 0,06 cm³ g⁻¹ para todas as amostras, enquanto o diâmetro médio dos poros foi de aproximadamente 18 Å, independentemente da granulometria. Outros trabalhos relataram valores semelhantes de parâmetros texturais para catalisadores produzidos com níquel (Aguiar et al., 2019; Oliveira et al., 2022).

A Figura 11 mostra o perfil da isoterma de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores (212-355, 355-500 e 500-710 µm). Ao analisar o perfil das isotermas dos catalisadores, de acordo com a classificação IUPAC (Thommes et al., 2015), é possível indicar que uma isoterma híbrida do "tipo II + tipo III" é a mais adequada para representar os catalisadores produzidos. Este tipo de isoterma está associada a materiais de baixa porosidade ou macroporosos. Além disso, os catalisadores apresentaram histerese, indicando a presença de estruturas mesoporosas; a histerese pode ser classificada como tipo H3, muito característica de partículas semelhantes a placas com poros em forma de fenda não uniformes.

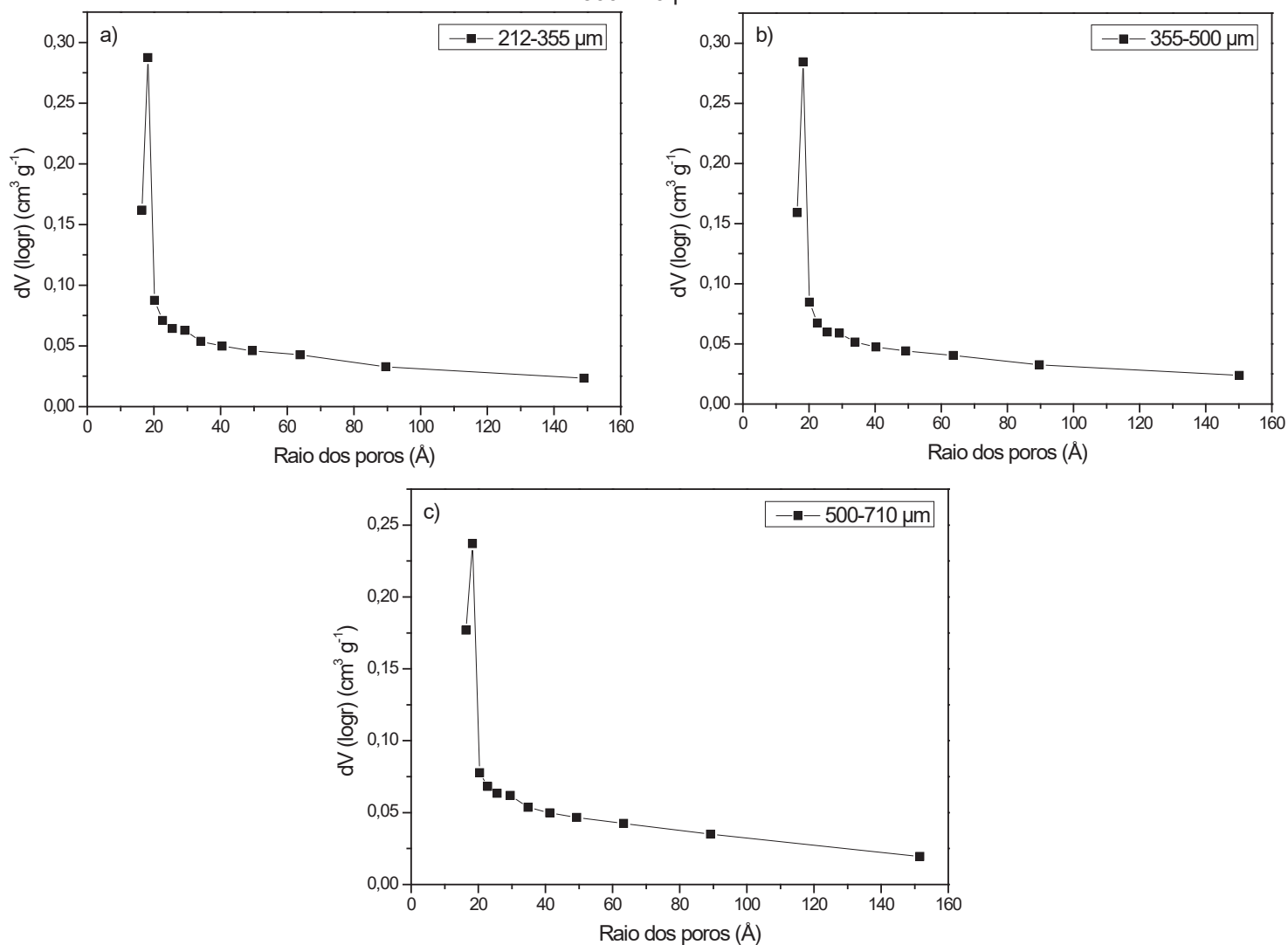
FIGURA 11 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N₂ DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41 ANTES DA REAÇÃO DE RS NAS FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DE (A) 212-355 μm ; (B) 355-500 μm E (C) 500-710 μm .



FONTE: O autor (2024).

A Figura 12 apresenta a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores produzidos, na qual a maior parte dos valores de tamanho de poros está concentrada na faixa de 10 a 50 Å. Portanto, os materiais podem ser classificados como mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC (2 a 50 nm ou 20 a 500 Å).

FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41 ANTES DA REAÇÃO DE RS NAS FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DE (A) 212-355 μm ; (B) 355-500 μm E (C) 500-710 μm .

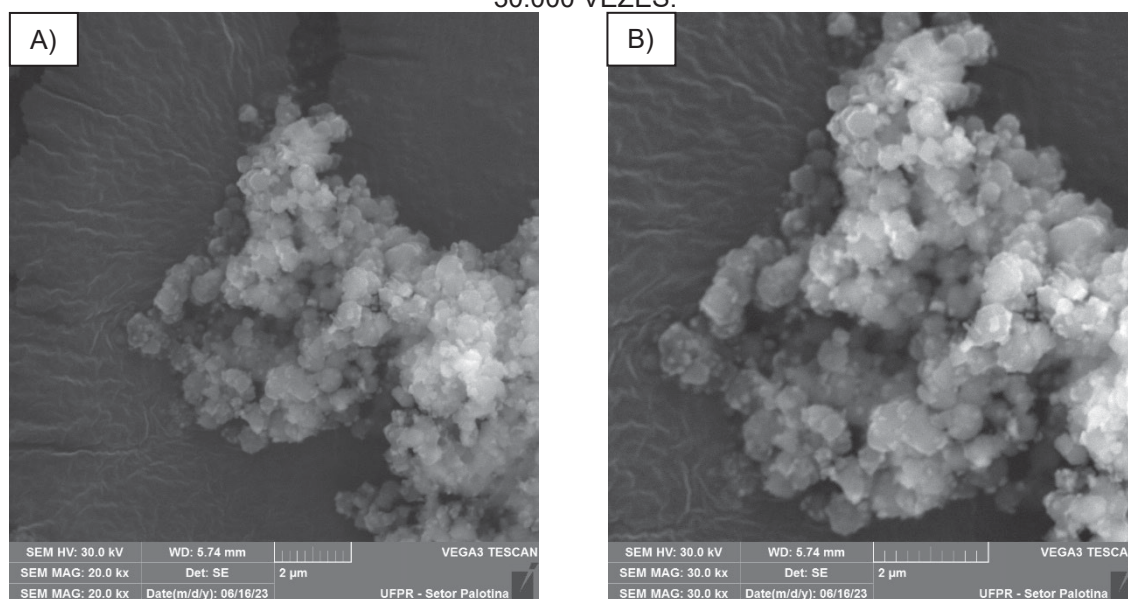


Embora a área superficial obtida tenha sido baixa em comparação com inúmeros trabalhos na literatura, deve-se enfatizar o significativo volume e tamanho dos poros juntamente com as características mesoporosas deste material, que são suficientes para permitir o acesso de moléculas de CH_4 (diâmetro cinético de 3,8 Å) e CO_2 (diâmetro cinético de 3,8 Å) aos poros do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41 (Rios et al., 2013).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)

As micrografias do catalisador podem ser visualizadas na Figura 13. A composição elementar do catalisador foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), onde foram identificados oxigênio (55,29%), silício (30,06%), níquel (14,37%), e sódio (0,28%). As imagens de MEV exibiram aglomerados de partículas esféricas homogêneas, características do MCM-41, com diâmetros variando de 200 a 1300 nm. Além disso, nota-se que a deposição de materiais na superfície dessas partículas é provavelmente causada pela presença de níquel metálico (Oliveira et al., 2022; Aguiar et al., 2019).

FIGURA 13 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CATALISADOR SINTETIZADO Ni/Si-MCM-41 ANTES DA REAÇÃO DE RS, A) AMPLIAÇÃO DE 20.000 VEZES; B) AMPLIAÇÃO DE 30.000 VEZES.



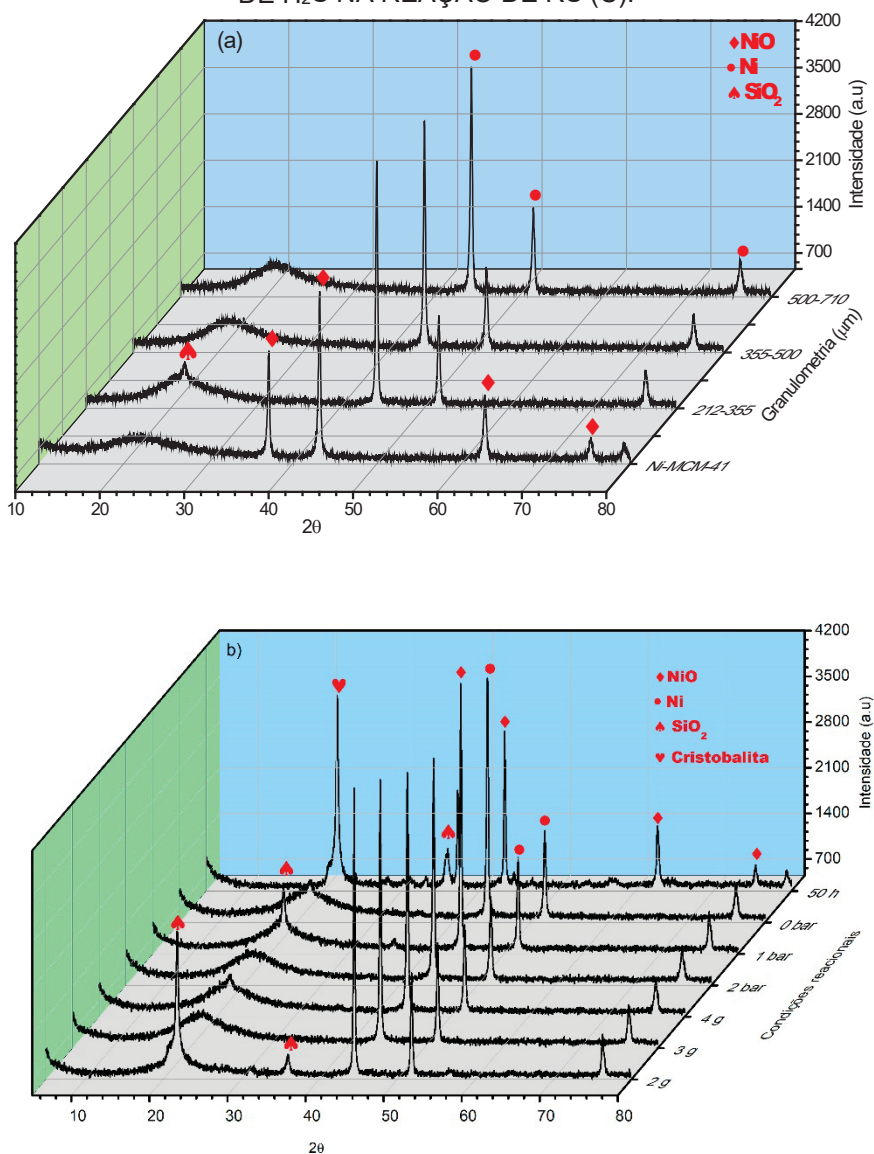
FONTE: O autor (2024).

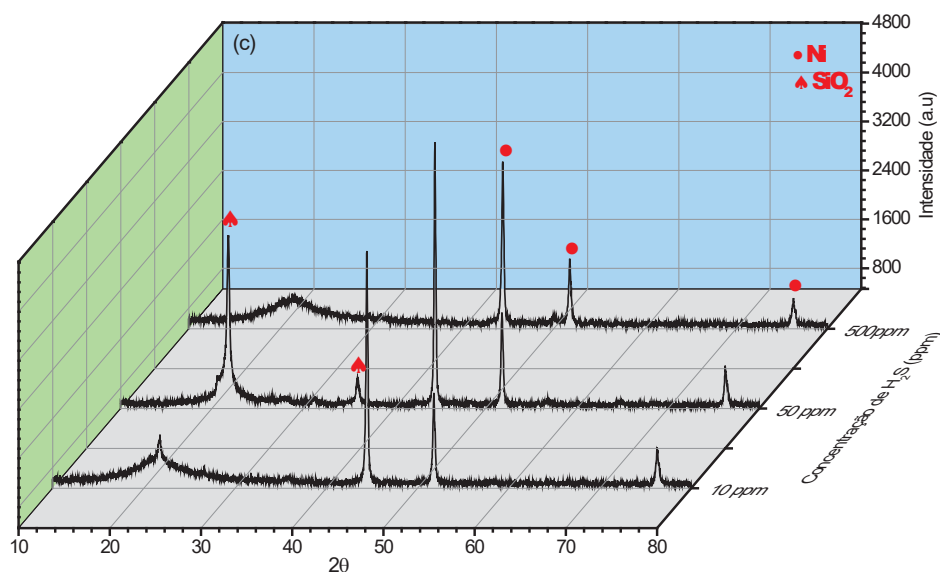
5.1.4 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 14 mostra os resultados de DRX para o catalisador produzido, antes e depois da reação de RS. A Figura 14-A apresenta o difratograma do catalisador antes da reação, e os difratogramas dos catalisadores em diferentes faixas de granulometria (212-355; 355-500; 500-710 μm) após a RS. A Figura 14-B mostra os padrões de DRX dos catalisadores após a reação de reforma a seco usando diferentes

massas de catalisador (2, 3 e 4 g), pressões (0, 1 e 2 bar) e tempo reacional de 50 horas. A Figura 14-C apresenta os resultados de DRX dos catalisadores submetidos a reações de RS usando biogás sintético contaminado com diferentes concentrações de H_2S (10, 50 e 500 ppm).

FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DO CATALISADOR SINTETIZADO Ni/Si-MCM-41 VARIANDO: GRANULOMETRIA DO CATALISADOR (A); CONDIÇÕES REACIONAIS (B); CONCENTRAÇÕES DE H_2S NA REAÇÃO DE RS (C).





FONTE: O autor (2024).

O catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41 (Figura 14-A) antes da reação de reforma a seco exibiu picos relacionados ao NiO nos ângulos de 37,2°, 43,2°, 62,8° e 75,2° (JCPDS 44-1159), com planos cristalinos em (110), (111), (220) e (311), respectivamente. Picos na faixa de 44,4° (111), 51,7° (200) e 76° (220) observados para catalisadores produzidos em diferentes granulometrias (Figura 14-A) estão associados à formação de níquel metálico (JCPDS 04-0850), que ocorre durante a etapa de ativação do catalisador com gás hidrogênio (Oliveira et al., 2022; Aguiar et al., 2019). O pico de 21,8° observado para o catalisador com tamanho de partícula na faixa de 212-355 μm é atribuído ao composto SiO₂ (JCPDS 46-1045) proveniente do suporte MCM-41 utilizado; a presença de SiO₂ pode ser justificada considerando a utilização de temperaturas mais elevadas associada a partículas menores do catalisador, o que torna a estrutura mais suscetível a modificações, como a formação de SiO₂. As mesmas regiões de NiO, Ni⁰ e SiO₂ foram observadas para os catalisadores obtidos após reação de reforma a seco utilizando diferentes condições reacionais (Figura 14-B) e diferentes concentrações do contaminante H₂S no biogás (Figura 13-C).

O catalisador obtido após 50 horas de reação (Figura 14-C) indicou a formação de cristobalita (JCPDS 39-1425) em um ângulo de 22°. A sílica pode existir em três polimorfos: quartzo, tridimita e cristobalita, que se formam em diferentes faixas de temperatura. O quartzo alfa ocorre em condições ambientais até aproximadamente 570 °C, enquanto a tridimita pode ser encontrada em torno de 870 °C (Norton, 1952).

A cristobalita é tipicamente obtida pelo aquecimento de matérias-primas ricas em sílica, geralmente quartzo, a temperaturas em torno de 1400 °C (Arahoiri & Suzuki, 1987; Jiang et al., 2020). A presença da estrutura de cristobalita no catalisador após 50 horas de reação pode ser explicada pelo longo tempo de reação associado à alta temperatura (800 °C).

(Gupta & Jean, 1994) relataram a formação de cristobalita em temperaturas variando de 800 a 1200 °C. (Xue et al., 2015) demonstraram que a sílica amorfa na superfície da célula bacteriana exibiu uma transformação de fase direta para a estrutura de cristobalita em uma temperatura relativamente baixa (800 °C).

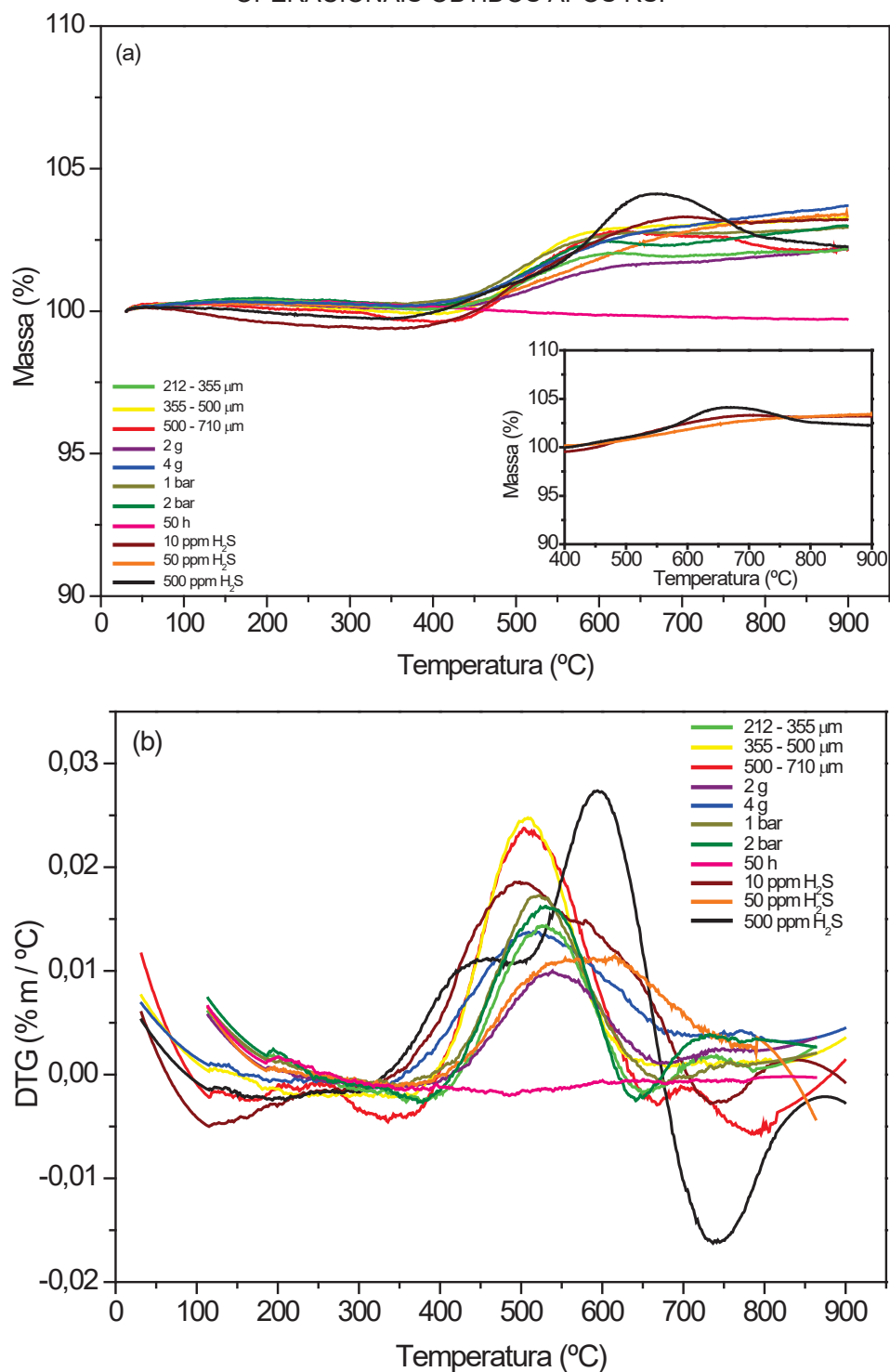
O tamanho do cristalito variou de 32,1 a 40,5 nm para as amostras obtidas com diferentes tamanhos de catalisador (212-355; 355-500; 500-710 µm), e 28,3 a 40,3 nm para diferentes condições de reação: massa do catalisador (2,0, 3,0 e 4,0 g) e pressão reacional (0, 1 e 2 bar). As amostras de catalisador obtidas pela contaminação por H₂S (10, 50 e 500 ppm), apresentaram tamanho de cristalito variando de 41,3 a 44,4 nm. Conforme demonstrado na Figura 14-C, o tamanho do cristalito apresentou baixa variação entre as amostras analisadas.

5.1.5 Análise termogravimétrica (ATG)

Os resultados termogravimétricos para o catalisador à base de Ni obtidos após reações de reforma a seco com diferentes granulometrias do catalisador e sob diversas condições operacionais são mostrados na Figura 15, onde estão presentes as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivativas (DTG).

Ao observar os resultados, é possível notar perfis com baixa variação de massa (Figura 15-A,B), em que, acima de 400 °C as amostras apresentaram aumento de massa. Este comportamento está associado à reoxidação do níquel em temperaturas acima de 400 °C (Oliveira et al., 2022; Aguiar et al., 2019).

FIGURA 15 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (A) E TERMOGRAVIMÉTRICAS DERIVATIVAS; (B) DOS CATALISADORES COM DIFERENTES GRANULOMETRIAS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS OBTIDOS APÓS RS.



FONTE: O autor (2024).

Conforme pode ser observado na Figura 15, regiões relacionadas à decomposição do carbono (coque) não foram observadas nos catalisadores, demonstrando a eficiência do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41 na RS. (Bamatraf

et al., 2023) relataram a deposição de coque em catalisadores de níquel. Nesse estudo, foi relatada a deposição de carbono em catalisadores de Ni/TiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂, sendo de aproximadamente 39, 78, 11 e 62%, respectivamente. Outros autores também estudaram a formação de coque em catalisadores de Ni, relatando deposição de carbono de cerca de 60% para um catalisador de NiMnAl (Maziviero et al., 2024).

A amostra obtida após a reação de RS utilizando biogás sintético contaminado com 500 ppm de H₂S apresentou perda de massa acima de 700 °C, conforme demonstrado nas curvas TG e DTG. O gráfico inserido na Figura 15-A destaca as curvas TG para as amostras obtidas após contaminação com H₂S nas concentrações de 10, 50 e 500 ppm, onde a redução de massa foi observada apenas para a concentração de 500 ppm. Esse comportamento pode ser atribuído à menor oxidação do Ni⁰ em altas temperaturas, indicando que ocorreu desativação do catalisador e que a quantidade de Ni⁰ disponível diminuiu devido a essa desativação (Dega & Abatzoglou, 2019).

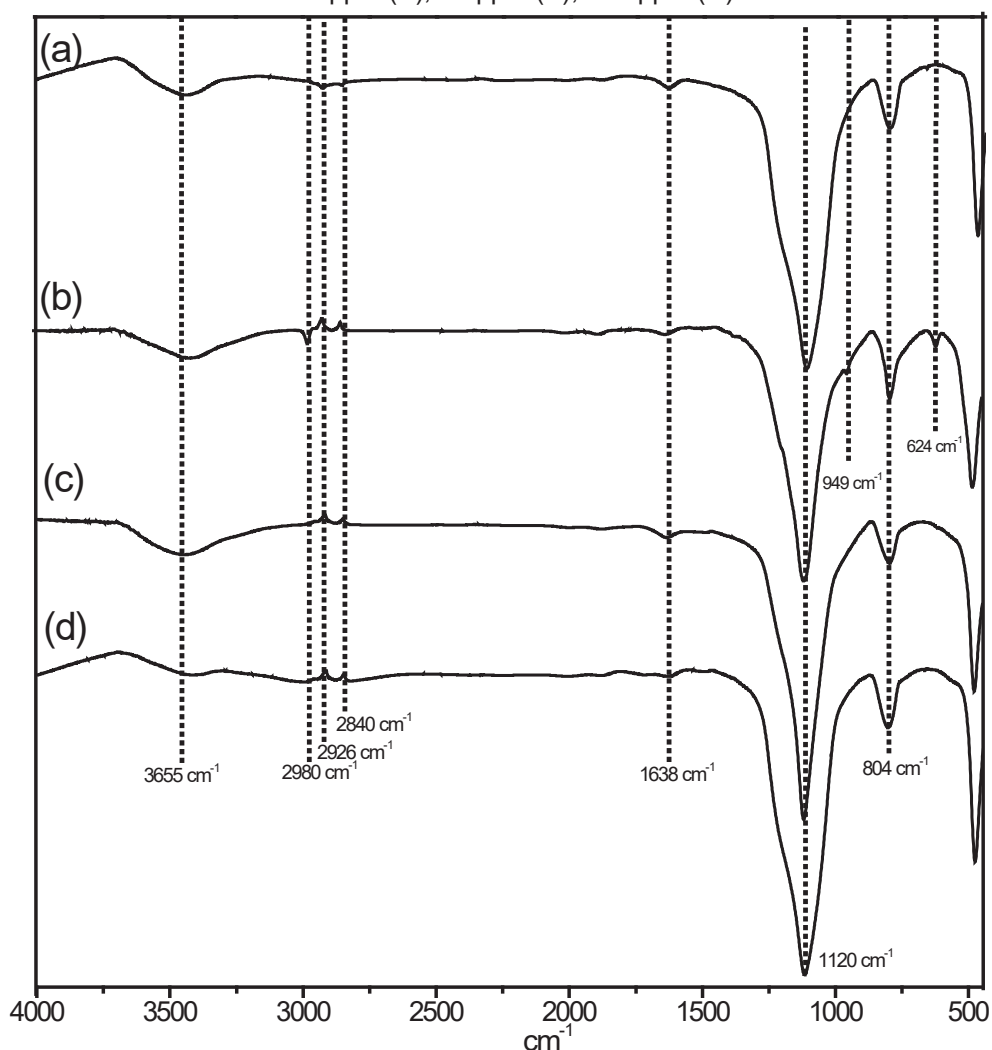
O catalisador, após 50 horas ininterruptas de reação, foi submetido a um processo de regeneração por 3 horas, utilizando ar sintético. As curvas TG e DTG desse material apresentaram pouca perda de massa, cerca de 0,3% ($1,99 \times 10^{-5} \text{ g}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) (Figura 15-A,B), o que indica a eficácia do processo de regeneração, evidenciado pela completa reoxidação do níquel metálico. Além disso, é importante destacar que, mesmo após um longo período de reação, não houve formação de coque no catalisador, o que ressalta sua estabilidade. Oliveira et al. (2022) conduziram um experimento de 90 horas de reação (sem regeneração ao final) e relataram uma perda de massa de 12% ($1,51 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Esses resultados demonstram que a regeneração periódica desempenha um papel crucial na prevenção da deposição de carbono e na estabilidade do catalisador.

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 mostra os perfis de FTIR para o catalisador à base de Ni obtido após reações de RS usando biogás sintético contaminado com diferentes concentrações de H₂S (10, 50 e 500 ppm). As bandas de absorção em 3655 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações O-H e foram detectadas para todas as amostras (Scheufele et al., 2021; Zhou et al., 2020). Uma pequena banda de absorção foi detectada em

1638 cm^{-1} e provavelmente está relacionada ao grupo carboxilato. As bandas de IR observadas em 2980, 2926 e 2840 cm^{-1} foram atribuídas à vibração dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ (Scheufele et al., 2021). As bandas de absorção em 1120 e 804 cm^{-1} estão associadas à ligação Si-O-Si (Zhou et al., 2020), o que é consistente com os resultados de DRX dos catalisadores que indicaram a presença de SiO_2 . A banda em 624 cm^{-1} observada para o catalisador submetido à contaminação com 50 ppm de H_2S pode estar relacionada às curvas S-O. Além disso, o aparecimento de uma banda em 949 cm^{-1} pode estar associado às vibrações S-H (Scheufele et al., 2021). Não foram detectadas bandas relacionadas à presença de coque na superfície do catalisador, o que está de acordo com os resultados de TG e DRX.

FIGURA 16 - ESPECTROS DE FTIR DO CATALISADOR À BASE DE Ni ANTES (D) E DEPOIS DA REAÇÃO DE RS UTILIZANDO BIOGÁS CONTAMINADO COM H_2S NAS CONCENTRAÇÕES DE 10 ppm (A), 50 ppm (B), 500 ppm (C).



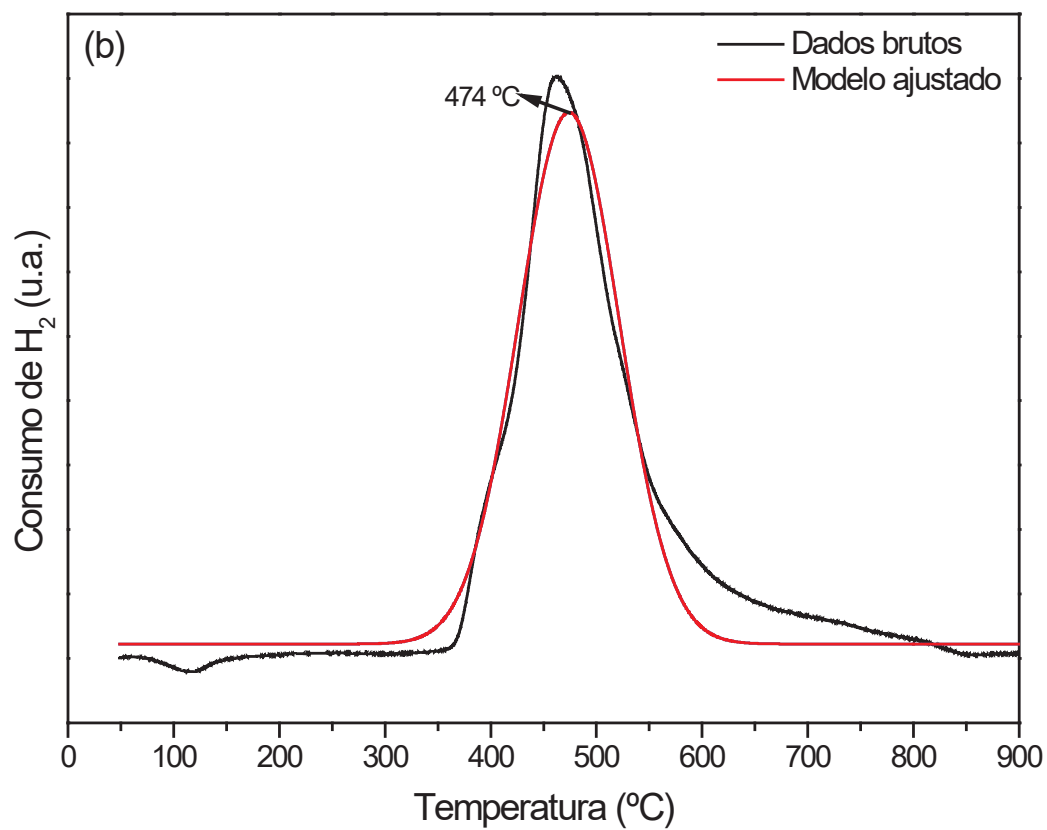
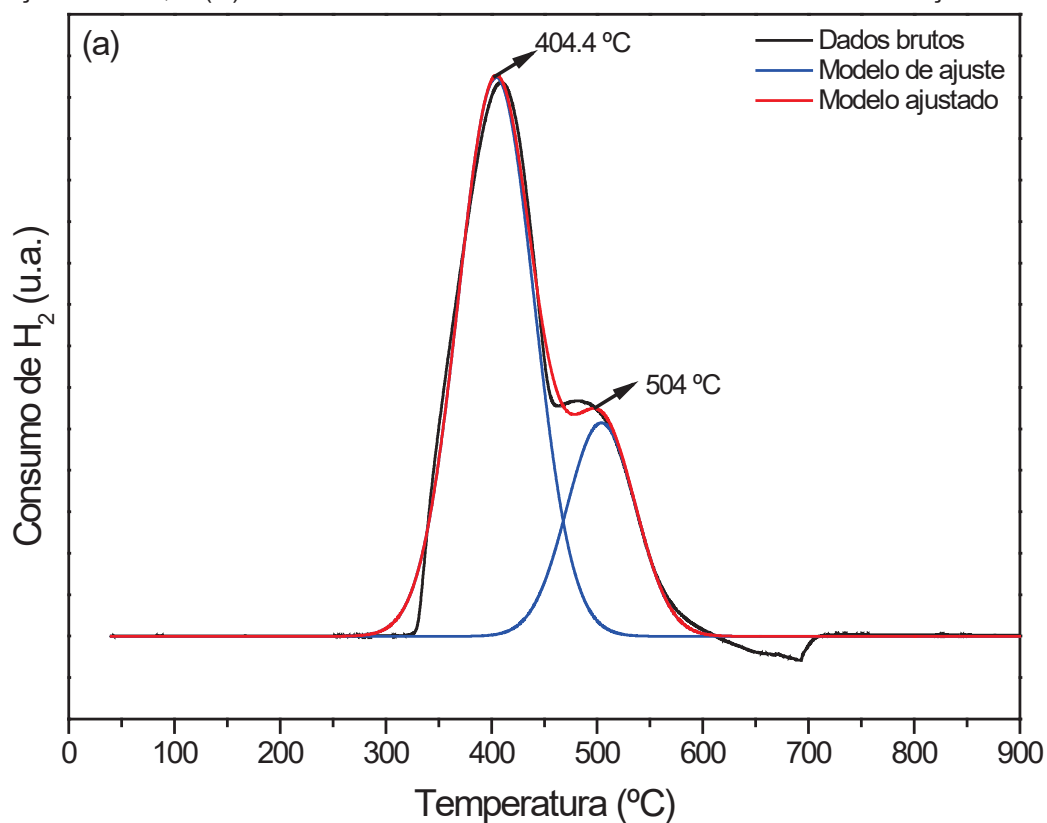
FONTE: O autor (2024).

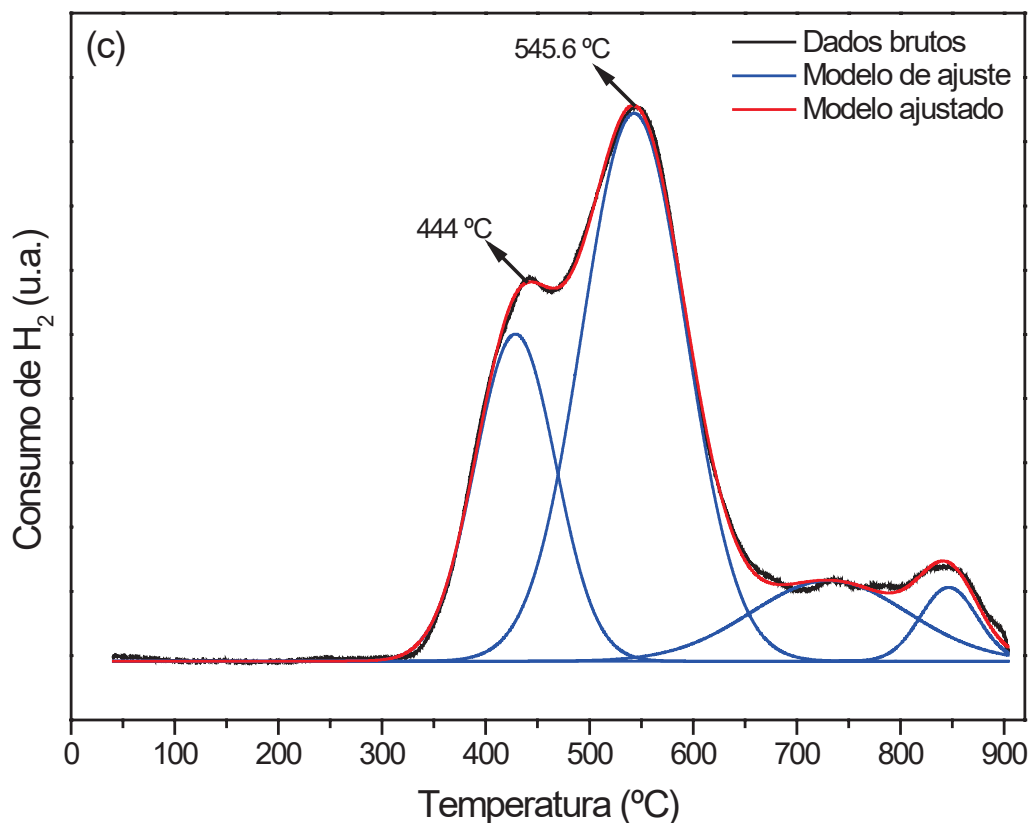
5.1.7 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)

As Figuras 17-AB apresentam os perfis de Redução a Temperatura Programada (TPR) do NiO puro e do catalisador Ni/Si-MCM-41 antes da reação de RS, respectivamente, enquanto a Figura 17-C exibe o perfil de redução para o catalisador obtido após 50 horas de reação de RS, no qual o material foi regeneração com ar sintético. Ao avaliar os resultados obtidos, observa-se uma mudança no perfil do catalisador à base de Ni em comparação ao NiO puro. O catalisador suportado exibiu apenas um pico com temperatura máxima de 474 °C, enquanto o NiO puro apresentou duas regiões de redução, a 404 e 504 °C, com o primeiro pico sendo o mais proeminente. A mudança de temperatura no catalisador suportado (de 404 para 474 °C) indica uma possível interação entre o óxido de níquel e o suporte MCM-41. Além disso, o pico mais largo observado nesta análise corrobora com a hipótese de uma forte interação metal-suporte (Afzall et al., 1993).

Para o catalisador regenerado após 50 horas de reação (Figura 17-C), é perceptível uma inversão nas intensidades do sinal em comparação ao NiO puro (Figura 17-A), onde o primeiro pico apresenta menor intensidade e o segundo pico, maior intensidade, sugerindo que o Ni⁰ ligado ao suporte foi intensamente reoxidado para NiO (segundo pico). O níquel metálico não ligado ou fracamente ligado ao suporte também foi reoxidado, embora em menor quantidade devido à baixa presença deste composto (primeiro pico). Esses resultados indicam uma alta força de ligação entre o metal e o suporte utilizado (Afzal et al., 1993).

FIGURA 17 - (A) PERFIL DE TPR DO NiO PURO; (B) DO CATALISADOR À BASE DE Ni ANTES DA REAÇÃO DE RS; E (C) DO CATALISADOR REGENERADO APÓS 50 h DE REAÇÃO DE RS.





FONTE: O autor (2024).

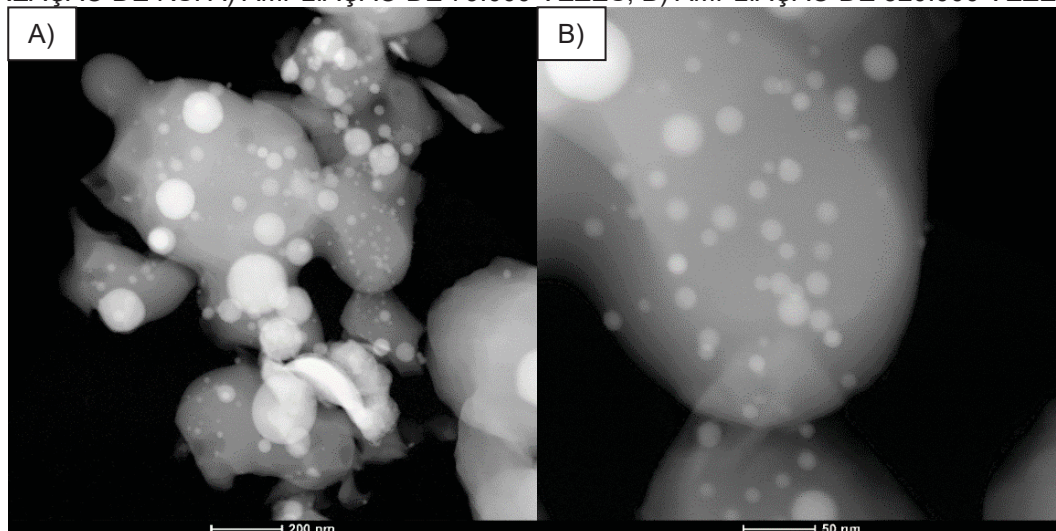
5.1.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 18 e 19 apresentam as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para os catalisadores obtidos após 12 e 50 horas de reação, respectivamente. A Figura 20 mostra as imagens de MET para o catalisador obtido após a reação de RS utilizando biogás sintético contaminado com 500 ppm de H_2S .

As partículas de suporte de Si-MCM-41 apareceram mais arredondadas nas micrografias, com diâmetros variando de 200 a 600 nm (visto nas Figuras 18-A, 19-A e 120-A). Nessas partículas de suporte, as partículas de Ni são dispersas homogeneamente na forma de nanopartículas esféricas, variando em tamanho de 10 a 150 nm nas superfícies externas (Figuras 18 e 20). A amostra obtida após 50 horas de reação foi regenerada, levando à reoxidação do níquel (NiO). As micrografias deste material mostraram a formação de cristais de NiO, conforme pode ser visualizado na Figura 19-A,B (Aguiar et. al., 2019). Pelas imagens, também é possível notar a ausência de coque nos catalisadores avaliados, reforçando mais uma vez as vantagens do catalisador produzido à base de Ni. As análises de EDS dessas amostras indicaram predominantemente a presença de oxigênio, silício e níquel. O

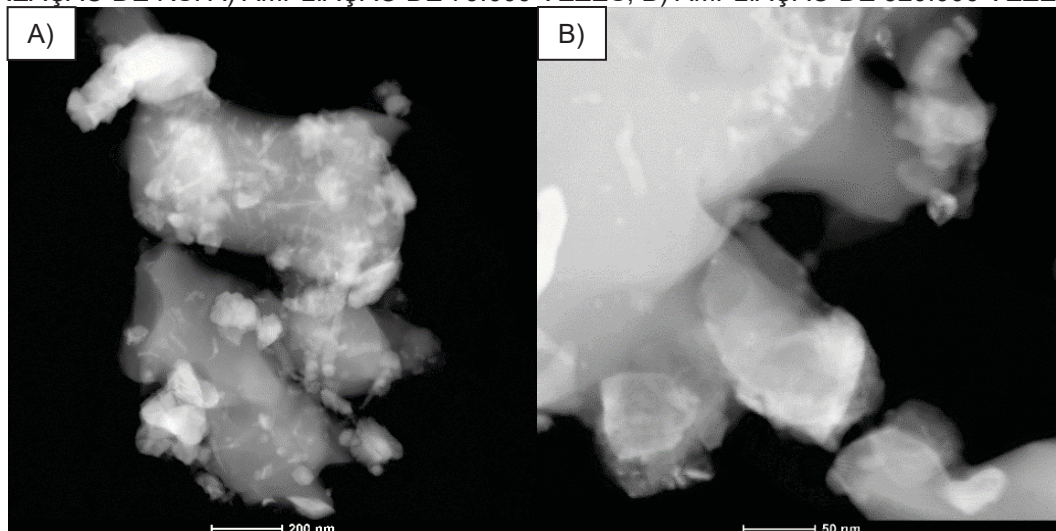
elemento enxofre não foi detectado na amostra do catalisador submetida à reação com H_2S , indicando a ausência ou baixa concentração desse composto na superfície externa do material.

FIGURA 18 - IMAGENS DE MET DO CATALISADOR DE Ni/Si-MCM-41 OBTIDAS APÓS 12 h DE REAÇÃO DE RS. A) AMPLIAÇÃO DE 79.000 VEZES; B) AMPLIAÇÃO DE 320.000 VEZES.



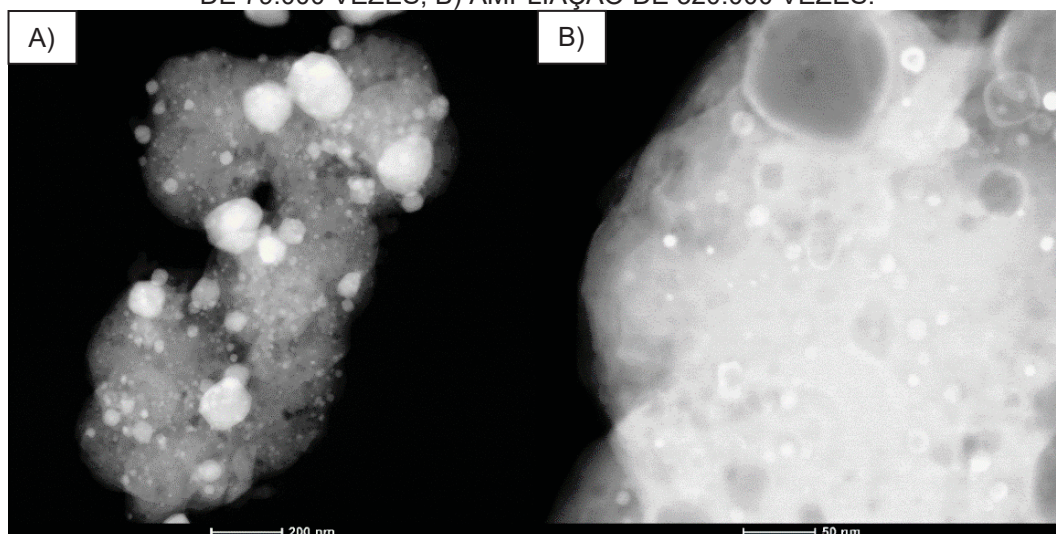
FONTE: O autor (2024).

FIGURA 19 - IMAGENS DE MET DO CATALISADOR DE Ni/Si-MCM-41 OBTIDAS APÓS 50 h DE REAÇÃO DE RS. A) AMPLIAÇÃO DE 79.000 VEZES; B) AMPLIAÇÃO DE 320.000 VEZES.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 20 - IMAGENS DE MET DO CATALISADOR DE Ni/Si-MCM-41 OBTIDAS APÓS REAÇÃO DE RS UTILIZANDO BIOGÁS SINTÉTICO CONTAMINADO COM 500 ppm DE H₂S. A) AMPLIAÇÃO DE 79.000 VEZES; B) AMPLIAÇÃO DE 320.000 VEZES.

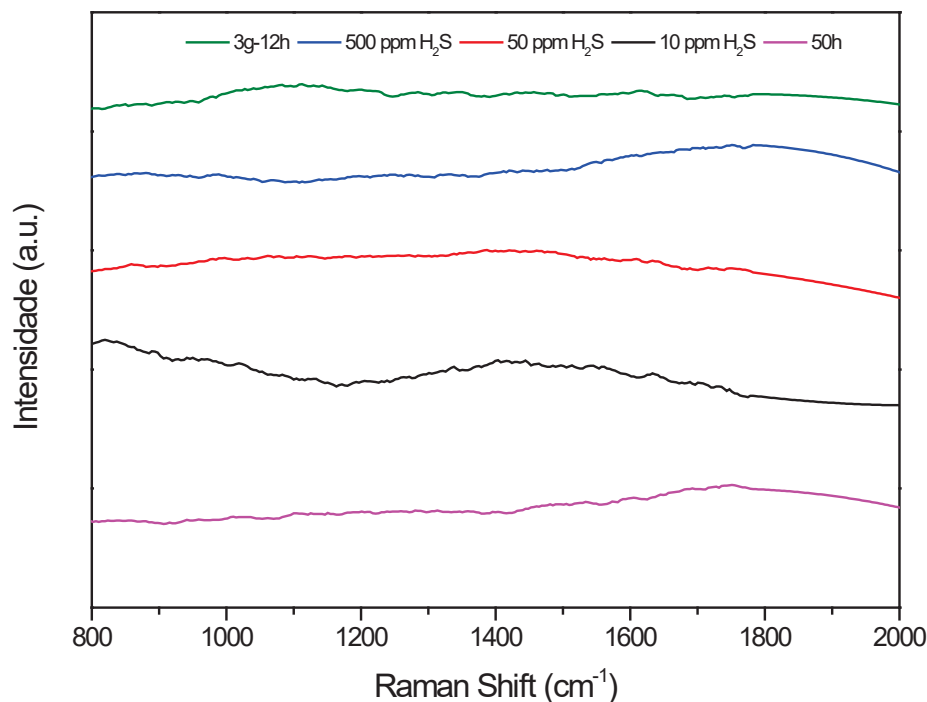


FONTE: O autor (2024).

5.1.9 Espectroscopia RAMAN

A Espectroscopia RAMAN foi utilizada para caracterizar a deposição de carbono nos catalisadores após 12 e 50 horas ininterruptas de reação, assim como nas reações de RS com biogás sintético contaminado com diferentes concentrações de H₂S (10, 50 e 500 ppm), conforme ilustrado na Figura 21. De acordo com (Tian et al., 2019), os picos característicos atribuídos ao carbono amorfo estão na faixa de frequência de 1320 a 1580 cm⁻¹, sendo a banda em 1320 cm⁻¹ (banda D) associada ao carbono amorfo hibridizado sp³, enquanto a banda em 1580 cm⁻¹ (banda G) é atribuída à presença de carbono grafitizado.

FIGURA 21 - ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS CATALISADORES APÓS 12 E 50 HORAS ININTERRUPTAS DE REÇÃO E DOS CATALISADORES CONTAMINADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE H₂S (10, 50 E 500 ppm).



FONTE: O autor (2024).

Conforme ilustrado na Figura 21, os catalisadores expostos a longos períodos reacionais, bem como aqueles contaminados com diferentes concentrações de H₂S, não apresentaram picos atribuídos à formação de carbono amorfo, o que corrobora com os resultados obtidos nas análises anteriores (ATG e DRX). Esses resultados reforçam a estabilidade do catalisador Ni/Si-MCM-41 quanto à formação de coque, mesmo quando submetido a uma variedade de testes.

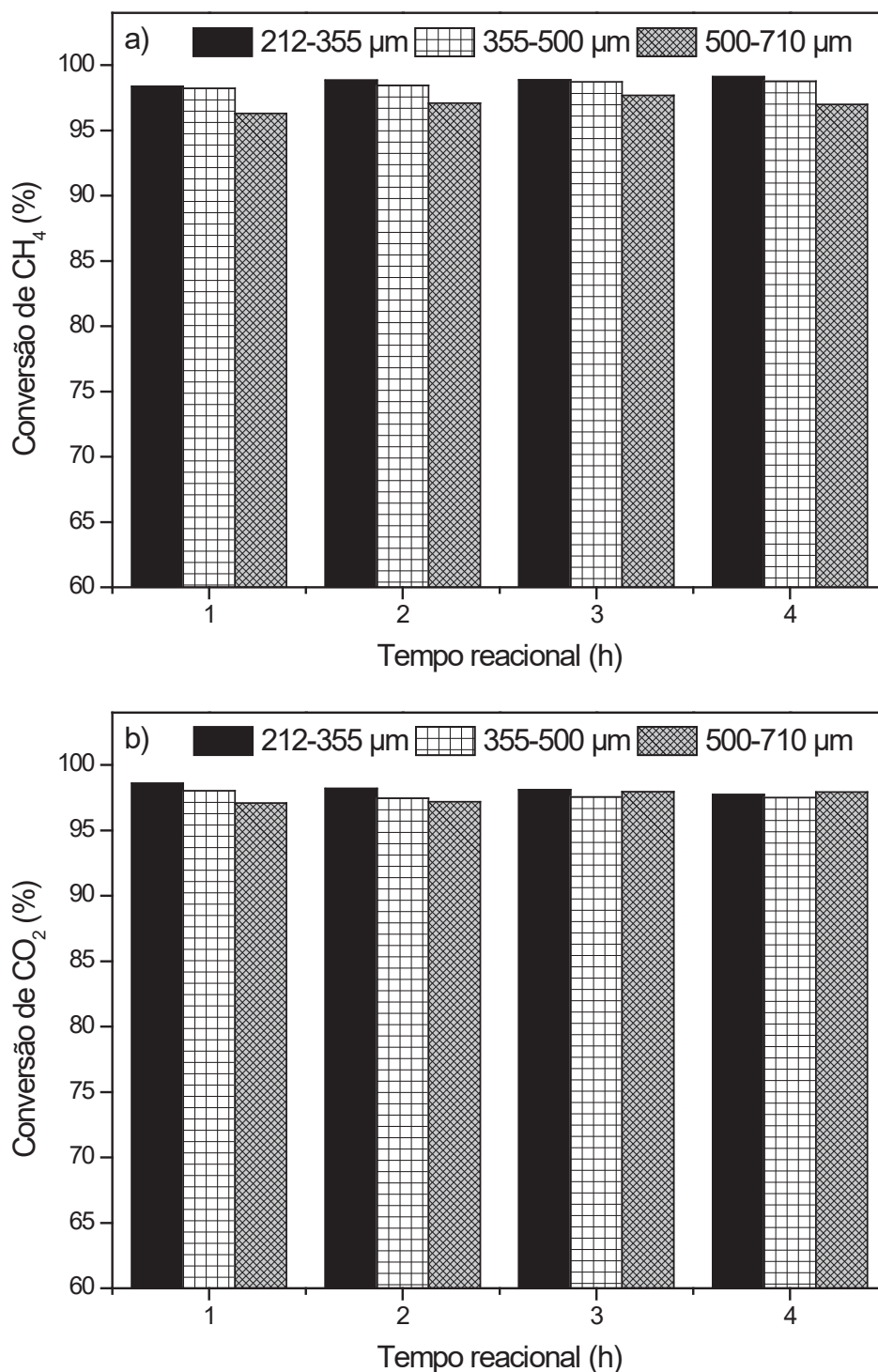
5.2 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA REFORMA A SECO DO BIOGÁS

5.2.1 Avaliação dos efeitos da granulometria no leito reacional

Os experimentos foram conduzidos utilizando três diferentes faixas granulométricas do catalisador Ni/Si-MCM-41 no leito reacional: 212-355, 355-500 e 500-710 μm buscando verificar a influência deste parâmetro na eficiência do catalisador produzido.

A temperatura reacional utilizada foi 800 °C por 4 h, razão molar CH₄/CO₂ de 1, 3,0 g de catalisador, vazão de 6,0 mL s⁻¹ e pressão de 0 bar. A Figura 22 mostra a conversão de CH₄ e CO₂ obtidas nas reações realizadas.

FIGURA 22 - VALORES DE CONVERSÃO DE A) CH₄ E B) CO₂, OBTIDOS UTILIZANDO DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3,0 g, 0 bar, 800 °C POR 4 h, RAZÃO MOLAR CH₄/CO₂ DE 1 E VAZÃO DE 6,0 mL s⁻¹).



FONTE: O autor (2024).

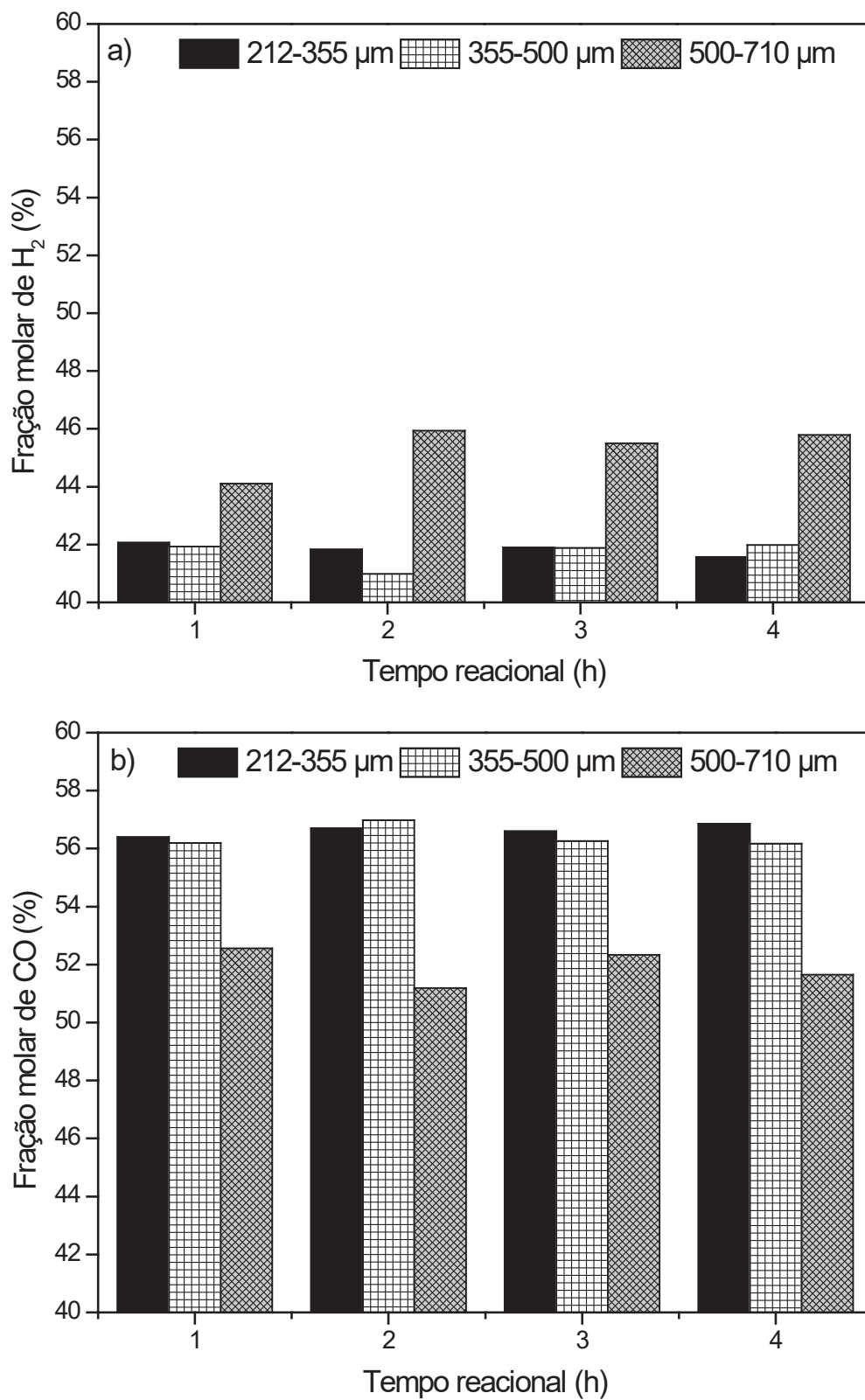
Nos testes reacionais para avaliação da granulometria, todas as faixas testadas apresentaram conversão de CH₄ e CO₂ acima de 97%, com destaque para as faixas entre 212-355 e 355-500 µm, que apresentaram valores médios de conversão de CH₄ e CO₂ acima de 98%. Entretanto, catalisadores com menor tamanho de partícula podem enfrentar problemas de compactação, sofrendo o bloqueio dos poros devido a fatores como a formação de coque, reduzindo a eficiência do catalisador ao longo do tempo (Oliveira et al., 2022).

Rosset et al. (2020) realizaram experimentos de reforma a seco com o catalisador de Ni-Al com tamanho de partícula entre 300-500 µm e relataram conversão de CH₄ inferior a 85% e conversão de CO₂ superior a 85%. Oliveira et al. (2022) utilizaram o catalisador Ni-Si-MCM-41 com tamanho de partícula entre 355-500 µm para produzir gás de síntese. Os autores relataram uma conversão de CH₄ e CO₂ superior a 95%.

A Figura 23 apresenta as frações molares de H₂ e CO obtidas nos testes reacionais utilizando catalisadores em diferentes granulometrias (212-355, 355-500, 500-710 µm). A faixa granulométrica que apresentou os melhores valores para a fração molar de H₂ foi entre 500 e 710 µm, com valor médio de 45,65%. Catalisadores com tamanhos de partículas maiores podem apresentar menor área superficial em comparação com catalisadores com tamanhos de partículas menores, contudo podem oferecer canais mais largos para a passagem de gases, facilitando a difusão e reduzindo a tendência de bloqueios pela presença de coque (Aramouni et al., 2017).

O coque é um subproduto indesejável resultante de reações paralelas em processos de reforma a seco, podendo inibir a atividade catalítica ao se depositar na superfície do catalisador. Entre as reações primárias que conduzem à formação de coque estão a decomposição do metano (Equação 3), a reação de *Boudouard* (Equação 4) e a redução de CO (Equação 5). A maior produção de hidrogênio para o catalisador com granulometria entre 500 e 710 µm pode ser explicada pela ausência ou redução de reações secundárias que levam à formação de outros produtos, como o coque. Os resultados de caracterização (ver seção 5.1) não indicaram a presença de coque neste catalisador.

FIGURA 23 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR DE H_2 E CO OBTIDOS UTILIZANDO DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3,0 g, 0 bar, 800 °C POR 4 h, RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1 E VAZÃO DE 6,0 mL s^{-1}).



FONTE: O autor (2024).

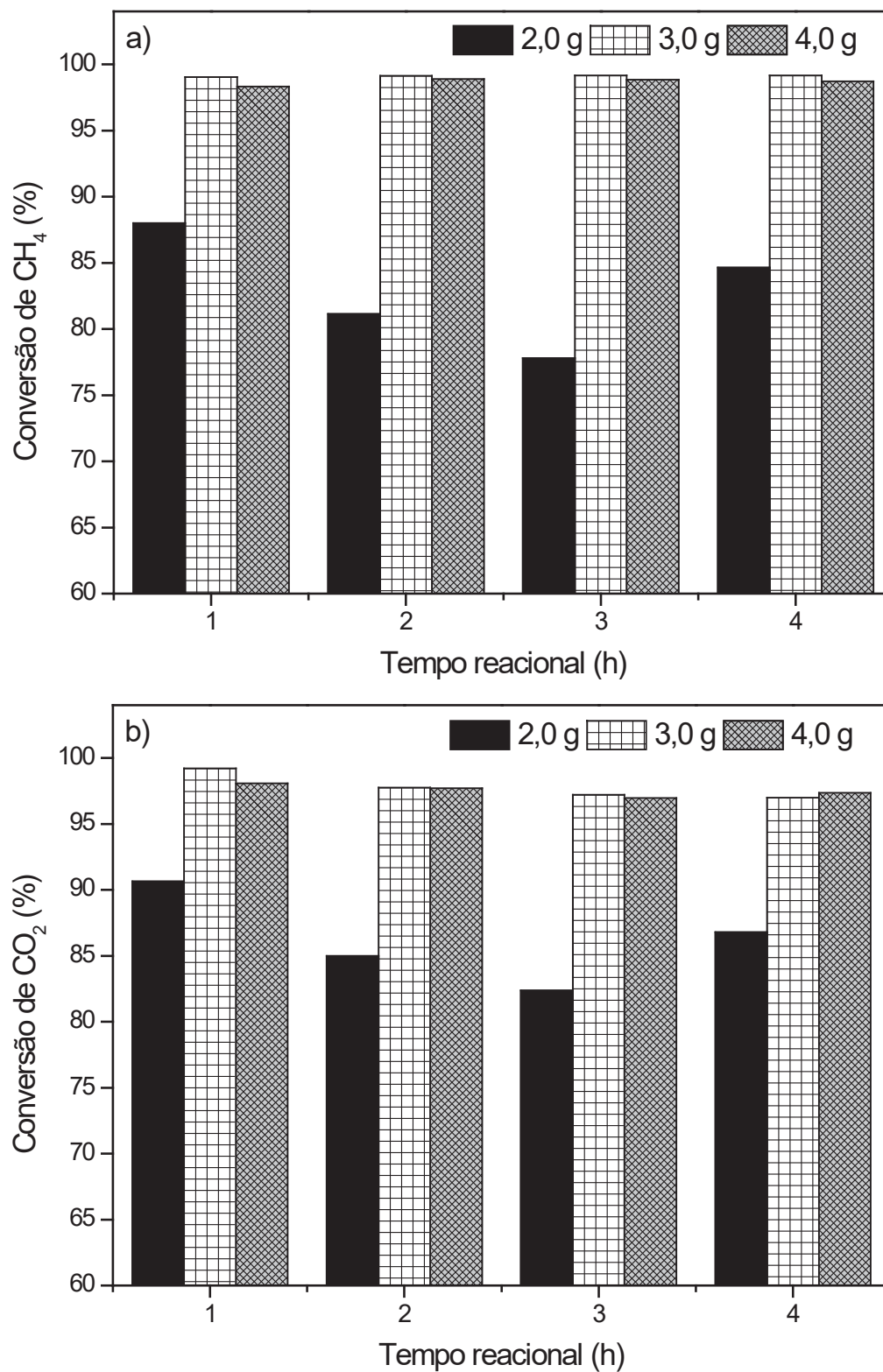
Com base nesses resultados, observou-se que o catalisador com a maior faixa granulométrica (500 e 710 μm) apresentou uma razão molar H_2/CO de 0,8, a qual mais se aproxima da estequiometria desejada (Equação 12), indicando uma boa seletividade para este catalisador, em comparação com catalisadores obtidos com outras granulometrias. Desta forma, para maximizar a produção de gás de síntese, a faixa granulométrica entre 500 e 710 μm foi selecionada para dar continuidade aos testes catalíticos.

A razão molar H_2/CO abaixo de 1 foi observada para todos os experimentos, o que sugere que ocorreu a reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 2; ver Tabela 2). Nessa reação, o H_2 produzido reage com o CO_2 formando CO e H_2O , promovendo assim maior formação de CO em relação ao H_2 .

5.2.2 Avaliação dos efeitos da quantidade de massa de catalisador no leito reacional

Experimentos de reforma a seco foram realizados utilizando 2,0, 3,0 e 4,0 g do catalisador Ni/Si-MCM-41 com granulometria fixada na faixa de 500-710 μm . O perfil de conversão de CH_4 e CO_2 obtido utilizando diferentes massas de catalisador no leito reacional é apresentado na Figura 24. As melhores taxas de conversão foram obtidas para as massas maiores (3,0 e 4,0 g) de catalisador, em que a condição com 3,0 g de catalisador forneceu a melhor conversão média de CH_4 e CO_2 , sendo de 99,14% e 97,48%, respectivamente. O aumento da massa de catalisador no leito fixo para 4,0 g aumenta a disponibilidade de sítios ativos para a reação de reforma, quando comparado aos resultados obtidos com 2,0 e 3,0 g de catalisador. No entanto, o acréscimo de 1,0 g de catalisador não resultou em melhorias significativas.

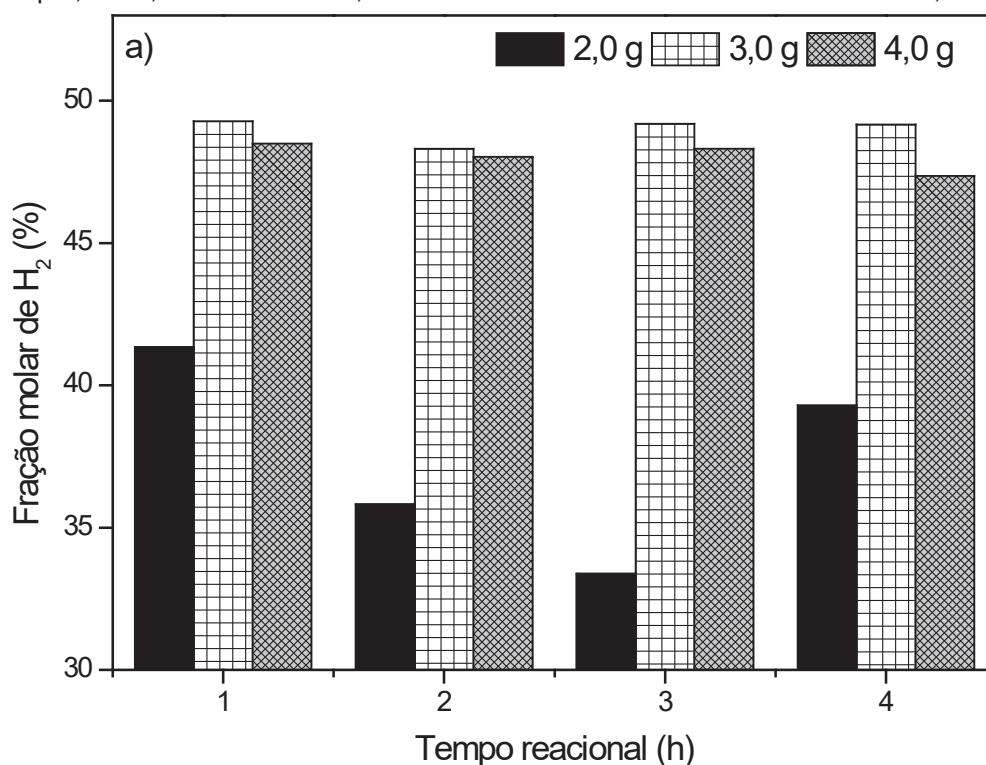
FIGURA 24 - VALORES DE CONVERSÃO DE A) CH_4 E B) CO_2 , VARIANDO A MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^\circ\text{C}$ POR 4 h, RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1 E VAZÃO DE 6,0 mL s^{-1}).

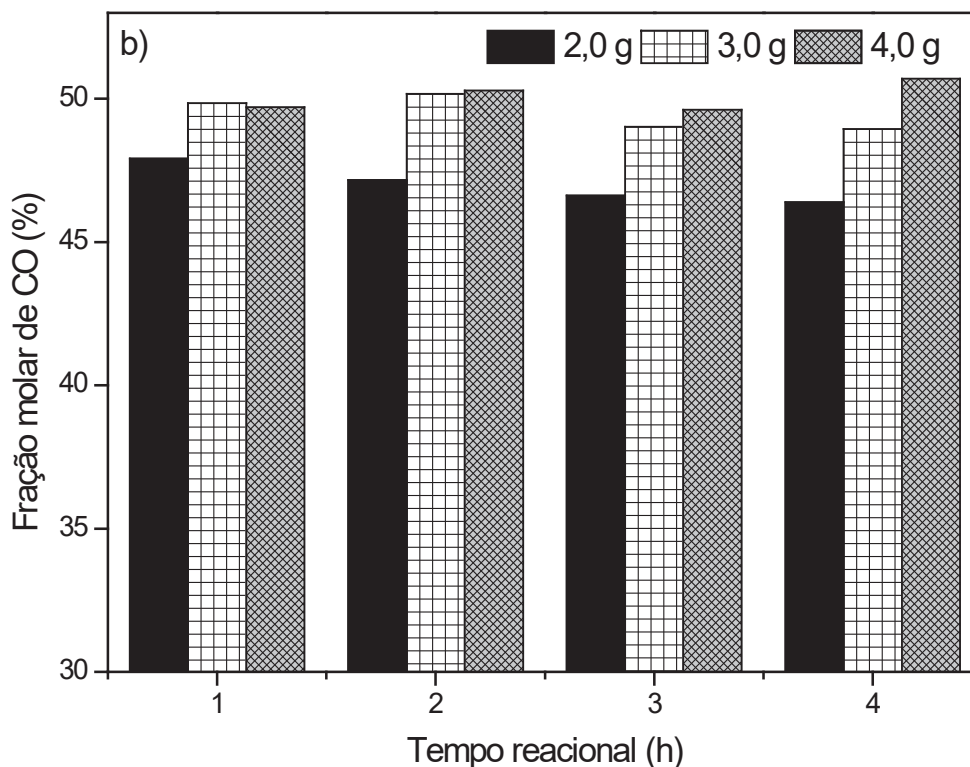


FONTE: O autor (2024).

A Figura 25 apresenta os valores de fração molar de H_2 e CO obtidos das reações de reforma a seco utilizando diferentes massas de catalisador no leito. O experimento com 3,0 g de catalisador proporcionou os melhores valores de fração molar, com uma média de 49,98% de H_2 , e foi observado um valor próximo de fração molar de H_2 para o teste com 4,0 g de catalisador (média de 49,18%). Tais resultados demonstram que é desnecessário o uso de maior massa de catalisador, como 4,0 g nas condições experimentais aplicadas, e a utilização de 3,0 g é a mais adequada, considerando a eficiência do material.

FIGURA 25 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR DE A) H_2 E B) CO, VARIANDO A MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 °C POR 4 h, RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1 E VAZÃO DE 6,0 $mL s^{-1}$).





FONTE: O autor (2024).

A partir dos resultados, pode-se indicar que o experimento utilizando 2,0 g de catalisador apresentou valores de conversão de CH_4 e CO_2 e fração molar de H_2 inferiores aos obtidos com 3,0 e 4,0 g, sugerindo uma quantidade insuficiente de catalisador para as condições aplicadas. Adicionalmente, foi notada a presença de gotículas de água na saída do reator, potencialmente relacionadas à reação de deslocamento gás-água reversa (Equação 2), onde o CO_2 reage com o H_2 , formando CO e H_2O . Isso poderia explicar a maior conversão de CO_2 e a menor produção de H_2 em relação ao CO visto que o H_2 é consumido enquanto o CO é produzido no sentido inverso da reação (Oliveira et al., 2022).

A maioria dos trabalhos na literatura reportaram a utilização de quantidades de massas menores (mg) de catalisadores em seus experimentos para a produção de gás de síntese (Aguiar et al., 2019; Chaudhary & Deo, 2022; Schwengber et al., 2016). Neste estudo, foram utilizadas maiores quantidades de catalisador no leito reacional, possibilitando uma compreensão mais aprofundada da viabilidade de escalonamento do processo. A investigação sobre a utilização de uma maior massa de catalisador no processo de reforma a seco foi relatada em trabalho anterior do LABMATER (Oliveira et al., 2022). Neste estudo, os autores relataram conversões de CH_4 e CO_2 de 99% e

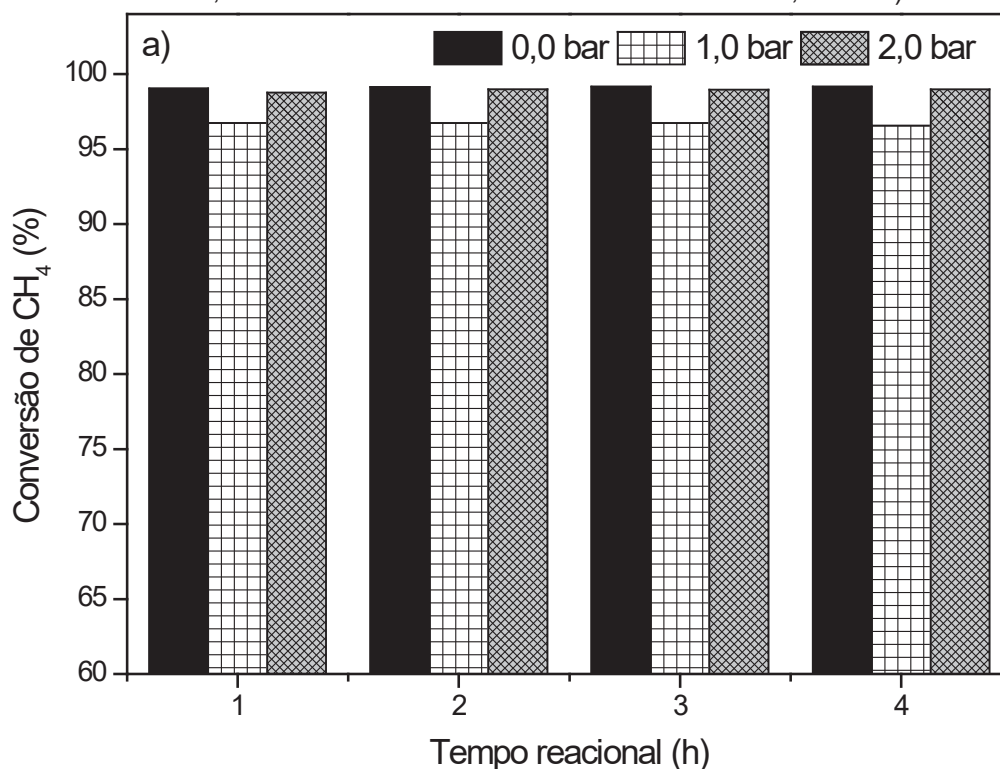
97%, respectivamente, utilizando um catalisador à base de níquel e uma massa de catalisador de 3,0 g.

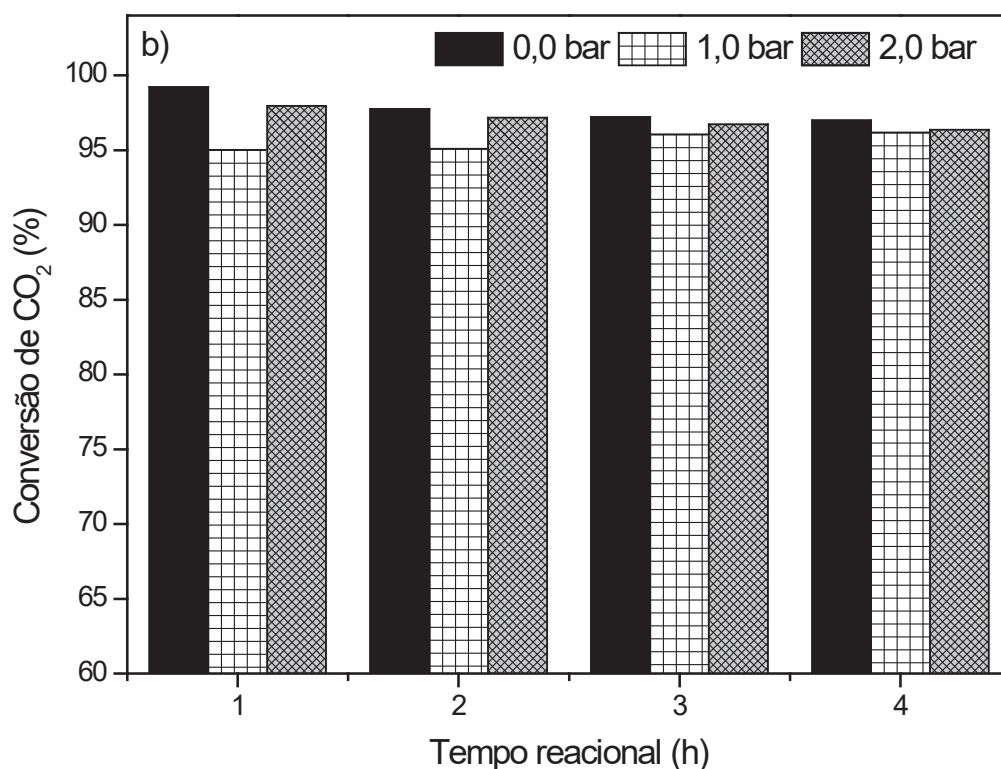
5.2.3 Avaliação dos efeitos da pressão no leito reacional

Sequencialmente, foram utilizados 3,0 g do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41, com tamanho de partícula de 500-710 μm , para avaliar o efeito de diferentes pressões reacionais no processo de RS. Os testes foram conduzidos sob três condições de pressão: 0, 1 e 2 bar.

O experimento realizado à pressão de 0 bar demonstrou os melhores valores de conversão média de CH_4 e CO_2 , com 99,14% e 97,48%, respectivamente, como pode ser observado na Figura 26.

FIGURA 26 - VALORES DE CONVERSÃO DE A) CH_4 E B) CO_2 , VARIANDO A PRESSÃO NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 800 $^\circ\text{C}$ POR 4 h, RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1 E VAZÃO DE 6,0 mL s^{-1}).



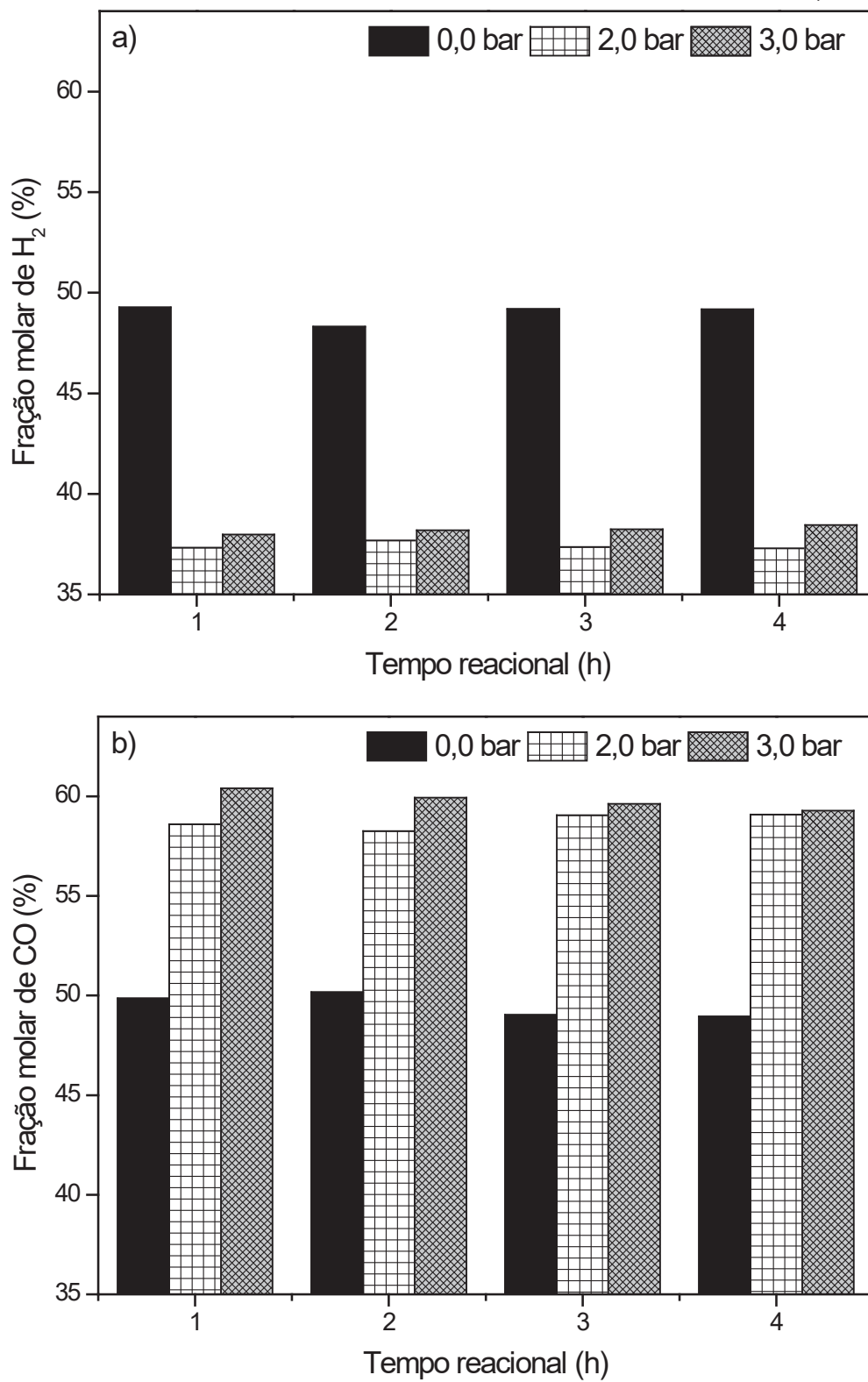


FONTE: O autor (2024).

Conforme observado na Figura 26, mesmo com variações de pressão no leito reacional, foi possível atingir conversões de CH_4 e CO_2 acima de 95%. Isso demonstra a eficiência do catalisador produzido em condições de maiores pressões, o que representa uma vantagem significativa, especialmente considerando o aumento de escala do sistema utilizando esse catalisador.

Todos os níveis de pressão avaliados neste estudo apresentaram fração molar de H_2 acima de 37%, com destaque para a pressão de 0 bar, que exibiu um valor médio de 49,18%. Os valores das frações molares de H_2 e CO podem ser visualizados na Figura 27.

FIGURA 27 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR DE A) H_2 E B) CO VARIANDO A PRESSÃO NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 800 $^{\circ}C$ POR 4 h, RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1 E VAZÃO DE 6,0 $mL s^{-1}$).



FONTE: O autor (2024).

É possível notar que a relação H_2/CO foi baixa (0,63 e 0,64) nas pressões de 1 e 2 bar, respectivamente, devido à produção consideravelmente maior de CO em relação ao H_2 . Chein et al. (2015) realizaram uma análise termodinâmica da reação de RS por meio de modelagens e simulações matemáticas. Os resultados indicaram que altas pressões são desfavoráveis para a reação de RS. À medida que a pressão de reação aumenta, as conversões de CH_4 e CO_2 são reduzidas. Além disso, a razão H_2/CO diminui com o aumento da pressão, e a formação de carbono tornou-se mais evidente à medida que a pressão aumentava. A investigação da pressão no interior do leito catalítico em processos de RS é fundamental, pois é um dos parâmetros críticos que influenciam significativamente a cinética e o equilíbrio das reações químicas envolvidas nesse processo.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que aplicassem pressões semelhantes às utilizadas nesta pesquisa para reação de RS utilizando catalisador Ni/Si-MCM-41. A escassez de trabalhos focados na investigação de pressão em processos de RS pode ser explicada considerando a termodinâmica, que afirma que pressões mais elevadas favorecem a produção de coque na superfície do catalisador, e as conversões são reduzidas com a pressão.

De acordo com (Saché & Reina, 2022), em aplicações industriais, o catalisador deve apresentar uma boa relação custo-benefício, resistência à alta temperatura e à desativação causada pela deposição de coque. Esses são aspectos importantes a serem considerados na ampliação do processo. Os resultados de caracterização apresentados na seção 4.2 mostram a ausência de formação de coque na superfície do catalisador Ni/Si-MCM-41 nas pressões de reação avaliadas, indicando assim uma boa resistência do catalisador produzido e sua eficiência.

5.2.4 Avaliação dos efeitos da velocidade espacial no leito reacional

Após avaliação dos parâmetros de reação mencionados anteriormente, foi determinada a faixa ideal de velocidade espacial. Este é um parâmetro crítico para avaliar a eficiência da conversão do CH_4 e CO_2 em produtos desejados nas reações de RS. Esse parâmetro auxilia na compreensão da quantidade de reagentes convertida dentro de um volume específico do reator durante um determinado período. Isso é crucial para a otimização do processo e para aumentar a eficiência geral da conversão.

A Tabela 6 apresenta os valores de velocidade espacial obtidos com a variação da vazão de entrada e da massa de catalisador no leito reacional. Foram realizados três testes reacionais, cada um com duração de 12 horas, nos quais a massa de catalisador foi alterada em cada experimento (2,0, 3,0 e 4,0 g de catalisador). Durante todos os testes, a vazão de entrada foi modificada a cada 4 horas, tais vazões foram: 6,0, 11,2 e 20,8 mL s⁻¹, respectivamente (Oliveira et al., 2022).

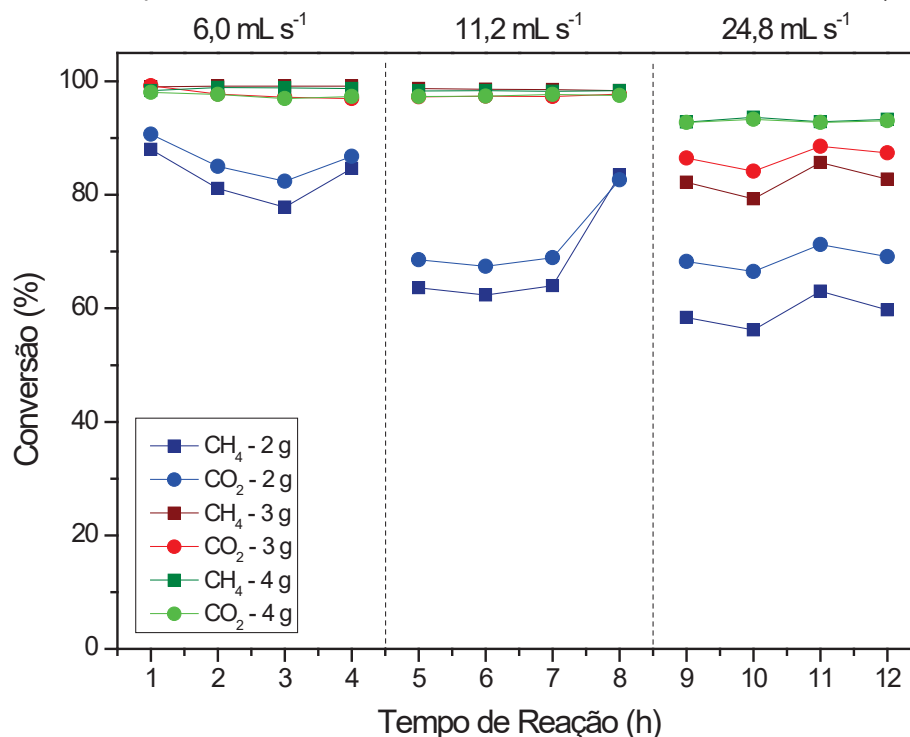
TABELA 6 - VALORES DE VELOCIDADE ESPACIAL OBTIDOS COM A VARIAÇÃO DA VAZÃO DE ENTRADA E DA MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL.

Vazão de entrada (mL s ⁻¹)	Massa de catalisador (g)	Velocidade espacial (L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
6,0	2,0	10,8
	3,0	7,2
	4,0	5,4
11,2	2,0	20,2
	3,0	13,4
	4,0	10,1
20,8	2,0	37,3
	3,0	24,8
	4,0	18,7

FONTE: O autor (2024).

A Figura 28 apresenta os resultados de conversão de CH₄ e CO₂ para todas as faixas avaliadas. Utilizando 2,0 g do catalisador Ni/Si-MCM-41 e variando a vazão no leito reacional, foram obtidas velocidades espaciais de 10,8, 20,2 e 37,3 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Nessas condições, observa-se que os valores de conversão de CH₄ e CO₂ foram relativamente baixos em todas as velocidades espaciais, quando comparados aos testes realizados com 3,0 e 4,0 g de catalisador. Esse comportamento é atribuído ao menor tempo de contato, no qual os reagentes (CH₄ e CO₂) têm menos oportunidades de interagir com os sítios ativos, resultando em uma conversão menos eficiente (Saif Ullah et al., 2023).

FIGURA 28 - VALORES DE CONVERSÃO VARIANDO A VAZÃO DE ENTRADA E MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^{\circ}\text{C}$ POR 12 h E RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1).



FONTE: O autor (2024).

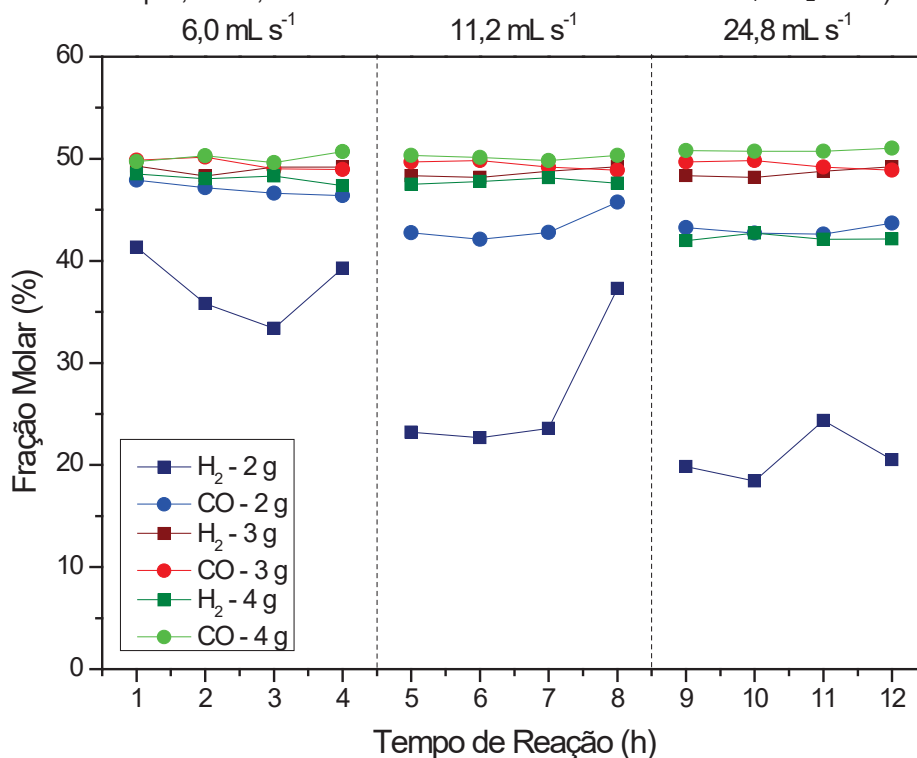
Utilizando 3,0 g do catalisador Ni/Si-MCM-41 e variando a vazão no leito reacional, foram obtidas velocidades espaciais de 7,2, 13,4 e 24,8 $\text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. A velocidade espacial de 7,2 $\text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ se destacou, apresentando valores médios de conversão de CH_4 e CO_2 de 99,14% e 97,48%, respectivamente. No teste realizado com 4,0 g de catalisador, as velocidades espaciais obtidas foram de 5,4, 10,1 e 18,7 $\text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Nesse teste, a velocidade espacial de 5,4 $\text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ apresentou os melhores resultados médios em termos de conversão de CH_4 e CO_2 , sendo de 98,78% e 97,53%, respectivamente. De forma geral, o teste realizado com 4,0 g de catalisador apresentou melhores resultados de conversão de CH_4 e CO_2 em comparação aos testes com uma massa menor de catalisador, o que pode estar associado às menores velocidades espaciais obtidas com essa massa, resultando em uma melhor seletividade dos gases e na redução da formação de reações secundárias (Saif Ullah et al., 2023).

Diferentes autores também investigaram os efeitos da velocidade espacial no desempenho do catalisador na reforma a seco. Schwengber et al. (2016) estudaram o uso do catalisador Ni/ Al_2O_3 na reforma a seco utilizando duas velocidades espaciais

diferentes: 15 e 45 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, a uma temperatura de reação de 650 °C. Segundo os autores, a melhor conversão de CH₄ foi alcançada na velocidade de 15 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, atingindo aproximadamente 80%. A conversão de CO₂ nestas condições aproximou-se dos 40%. Isso está relacionado ao menor tempo de residência que pode não fornecer interação suficiente entre as moléculas de CO₂ e os sítios ativos do catalisador (Baharudin et al., 2022). (Qiu et al., 2022) aplicaram um catalisador de Ni/Al₂O₃ na RS utilizando um reator de leito fixo equipado com um tubo de quartzo (diâmetro interno de 4 mm e comprimento de 700 mm), a uma temperatura de 700 °C e uma velocidade espacial de 72,0 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, obtendo, após 2 horas de reação, valores médios de conversão de aproximadamente 75% para CH₄ e 85% para CO₂.

A velocidade espacial que proporcionou os melhores valores de fração molar de H₂ foi 7,20 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, atingindo um valor médio de H₂ de 49,18%. A partir dos resultados, foi possível observar que os testes realizados a 7,20 e 13,44 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹ apresentaram razão média de H₂/CO de 0,99 e 0,98, respectivamente, indicando alta seletividade para reação de RS. Os valores das frações molares de H₂ e CO podem ser observados na Figura 29.

FIGURA 29 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR VARIANDO A VAZÃO DE ENTRADA E MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: GRANULOMETRIA DE 500-710 µm, 0 bar, 800 °C POR 12 h E RAZÃO MOLAR CH₄/CO₂ DE 1).



FONTE: O autor (2024).

Conforme pode ser observado na Figura 29, a relação H_2/CO foi baixa na reação realizada com 2,0 g de catalisador, resultando em uma produção de CO maior do que a de H_2 . Esse comportamento pode ser associado à predominância da reação de deslocamento gás-água inversa (Equação 2), que converte parte do H_2 produzido em água e CO. A presença de gotículas de água na saída do reator reforça essa discussão, sugerindo que a reação de deslocamento gás-água inversa pode ter ocorrido, especialmente em condições de menor massa de catalisador e, possivelmente, sob maiores velocidades espaciais, onde o tempo de contato dos reagentes com os sítios ativos é reduzido.

5.2.5 Estudo de estabilidade do catalisador

O catalisador também foi submetido a um experimento de 50 horas ininterruptas de reação, com o objetivo de avaliar sua estabilidade catalítica. Os parâmetros utilizados nesse experimento foram: temperatura de 800 °C, razão molar CH_4/CO_2 de 1, velocidade espacial de $7,2 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ e pressão de 0 bar. Durante o experimento, após algumas horas de reação, observou-se um aumento da pressão no leito reacional, o que pode ter sido causado por diversos fatores, como a formação de coque, reações secundárias e possíveis problemas de fluidização. Para solucionar esse problema, com base na metodologia descrita por Oliveira et al. (2022), foi realizado um processo de regeneração (*in situ*) com ar sintético (20% de O_2 + 80% de N_2 e pureza > 99,999% - White Martins) e reativação do catalisador. Entre as trocas de gases foi realizado a purga da linha com N_2 em um fluxo de aproximadamente 40 mL min^{-1} por 30 min. A Tabela 7 apresenta a metodologia aplicada nos casos de entupimento observados.

TABELA 7 - CICLOS REACIONAIS DO EXPERIMENTO SUBMETIDO A 50 HORAS ININTERRUPTAS DE REAÇÃO (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^{\circ}\text{C}$ E RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1).

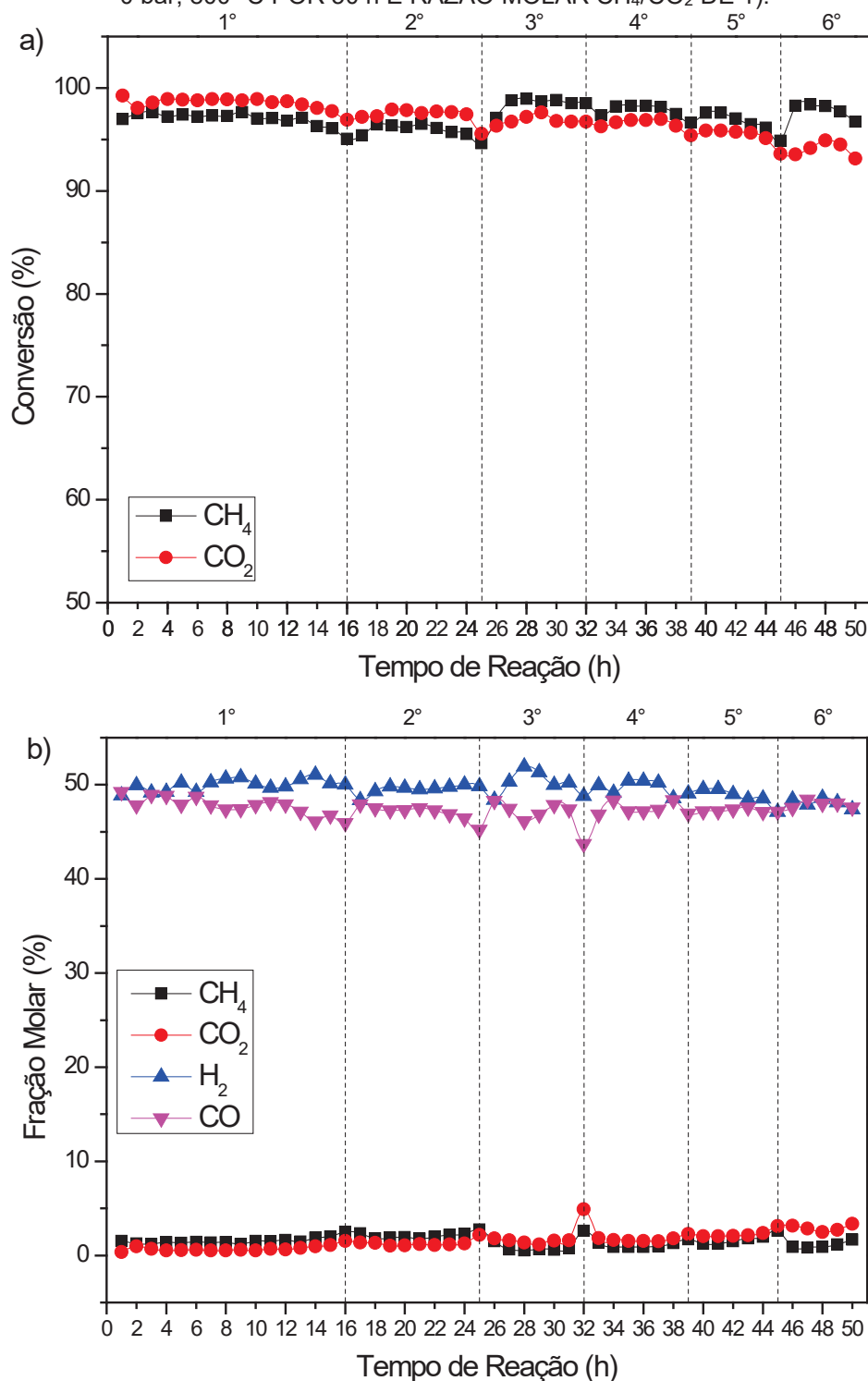
Ciclos	Condições reacionais
1 $^{\circ}$	Tempo reacional: 16 h Regeneração com ar sintético: 3,0 mL s^{-1} por 3 h Ativação: 40 mL min^{-1} por 2 h (fluxo de H_2)
2 $^{\circ}$	Tempo reacional: 9 h Regeneração com ar sintético: 3,0 mL s^{-1} por 3 h Ativação: 40 mL min^{-1} por 2 h (fluxo de H_2)
3 $^{\circ}$	Tempo reacional: 7 h Regeneração com ar sintético: 3,0 mL s^{-1} por 3 h Ativação: 40 mL min^{-1} por 2 h (fluxo de H_2)
4 $^{\circ}$	Tempo reacional: 7 h Regeneração com ar sintético: 3,0 mL s^{-1} por 3 h Ativação: 40 mL min^{-1} por 2 h (fluxo de H_2)
5 $^{\circ}$	Tempo reacional: 6 h Regeneração com ar sintético: 3,0 mL s^{-1} por 3 h Ativação: 40 mL min^{-1} por 2 h (fluxo de H_2)
6 $^{\circ}$	Tempo reacional: 5 h Regeneração com ar sintético: 3,0 mL s^{-1} por 3 h Ativação: 40 mL min^{-1} por 2 h (fluxo de H_2)

FONTE: O autor (2024).

Conforme apresentado na Tabela 5, a reação de RS no 1 $^{\circ}$ ciclo reacional teve duração de 16 h. A partir da décima terceira hora de reação, os valores de conversão do CH_4 e CO_2 começaram a diminuir, passando de 97,10% e 98,40% (na 13 $^{\text{a}}$ hora), para 95,05% e 96,90% (na 16 $^{\text{a}}$ hora), respectivamente. Essa queda de conversão pode estar associada a possíveis problemas de sinterização, fluidização ou formação de coque, resultando em um aumento de pressão no leito reacional, que foi observado durante esse período. Desta forma, utilizou-se o método adotado por Oliveira et al. (2022), que consiste em passar um fluxo de ar sintético no reator com o objetivo de regenerar o catalisador e solucionar possíveis problemas de sinterização, fluidização do leito ou formação de coque. O método foi empregado em todos os ciclos após o entupimento do reator.

O processo de regeneração permite a remoção eficaz dos depósitos de coque acumulados na superfície e nos poros do catalisador, restabelecendo sua atividade catalítica sem causar danos ou alterações significativas na sua estrutura (Muraza & Galadima, 2015; Rego de Vasconcelos et al., 2018). O carbono depositado (coque) pode ser removido por gaseificação com O_2 , H_2O , CO_2 e H_2 (Argyle & Bartholomew, 2015). As conversões de CH_4 e CO_2 , bem como as frações molares obtidas na reação, podem ser visualizadas na Figura 30.

FIGURA 30 - A) VALORES DE CONVERSÃO DE CH_4 E CO_2 E B) VALORES DE FRAÇÃO MOLAR DE CH_4 , CO_2 , H_2 E CO (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^\circ\text{C}$ POR 50 h E RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1).



FONTE: O autor (2024).

Conforme pode ser observado na Figura 30-A, a reação permaneceu estável por 50 horas, atingindo valores médios de conversão de CH_4 e CO_2 de 97,23% e 97,07%, respectivamente. Além dos bons valores de conversão, a relação H_2/CO

também se manteve constante durante a reação, com valores médios de 49,69% para H_2 e 47,41% para CO (Figura 30-B), fator que contribui para explicar os altos resultados de conversão.

Oliveira et al. (2022) também realizaram testes de estabilidade ao longo de 17 horas utilizando o catalisador 20%Ni-Si-MCM-41 a 800 °C com uma vazão de entrada de 11,2 mL s⁻¹. Nessas condições, os autores relataram resultados de conversões de CH₄ e CO₂ de 99% e 97%, respectivamente. Outros pesquisadores, como (Bian & Kawi, 2017) usando catalisadores de níquel e níquel-cobalto em reação RS, relataram uma conversão de CH₄ e CO₂ de 86% e 90%, respectivamente, com 100 horas de reação.

A Tabela 8 fornece uma comparação das conversões de CH₄ e CO₂ obtidas em nossa pesquisa para catalisadores à base de Ni com dados relatados anteriormente. As conversões alcançadas neste estudo foram notavelmente maiores (CH₄ > 99% e CO₂ > 97,5%) do que aquelas relatadas na literatura referenciada. Neste estudo, é importante enfatizar o uso de tamanhos maiores de catalisadores e massas maiores de catalisador, juntamente com pressões reacionais elevadas em comparação com outros estudos. Apesar das diferenças, foi possível demonstrar a eficiência do nosso catalisador produzido.

TABELA 8 - VISÃO GERAL DO DESEMPENHO DE DIFERENTES CATALISADORES NA REAÇÃO DE RS SOB DIVERSAS CONDIÇÕES REACIONAIS.

Catalisador	Condições Reacionais	Conversões	Ref.
Ni/Si-MCM-41	Massa: 2,0; 3,0 e 4,0 g Granulometria: 212-355; 355-500 e 500-710 μm Pressão: 0, 1 e 2 bar *VHSV: 7,2; 13,44 e 24,86 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Temperatura: 800 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 4 h Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1	$\text{CH}_4 > 99,0\%$ $\text{CO}_2 > 97,5\%$	Este trabalho
20%Ni-Si-MCM-41	Massa: 3,0 g Granulometria: 355-500 μm *VHSV: 7,2; 13,4 e 24,8 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Temperatura: 800 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 4 h Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1	$\text{CH}_4 > 95\%$ $\text{CO}_2 > 95\%$	(Oliveira et al., 2022)
NiLaTi-P	Massa: 200 mg Granulometria: 88-125 μm **GHSV: 12 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Temperatura: 800 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 10 h $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1,5 e 3,0	$\text{CH}_4 < 80\%$ $\text{CO}_2 > 80\%$ Teste de estabilidade: A conversão de CH_4 reduziu de 57,0% para 44,0% e se estabilizou	(Veiga et al., 2023)
10Ni e NiCo	Massa: 30 mg **GHSV: 60 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Temperatura: 750 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 100 h Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1	$\text{CH}_4 \sim 86\%$ $\text{CO}_2 \sim 90\%$	(Bian & Kawi, 2017)
Ni-SiO ₂	**GHSV: 200 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Temperatura: 600 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 22 h Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 3:2	CH_4 0,09 $\text{mol min}^{-1} \text{gNi}^{-1}$ CO_2 0,13 $\text{mol min}^{-1} \text{gNi}^{-1}$	(Das et al., 2018)
Ni-Al	Massa: 50 mg Granulometria: 355-500 μm ***Q: 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ Temperatura: 700 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 5 h Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1.5	$\text{CH}_4 < 85\%$ $\text{CO}_2 > 85\%$	(Rosset et al., 2021)
20Ni-Mg-Al-HT	GHSV: 60 e 240 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ Temperatura: 600 e 750 $^{\circ}\text{C}$ Tempo de reação: 15 h Pressão: 1 bar Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1	$\text{CH}_4 < 50\%$ $\text{CO}_2 > 50\%$	(Kalai Selvan et al., 2020)

VHSV* - Velocidade Espacial Horária Volumétrica; GHSV** - Velocidade Espacial Volumétrica Horária de Gás; Q*** - Vazão.

5.2.6 Influências do H₂S no catalisador Ni/Si-MCM-41

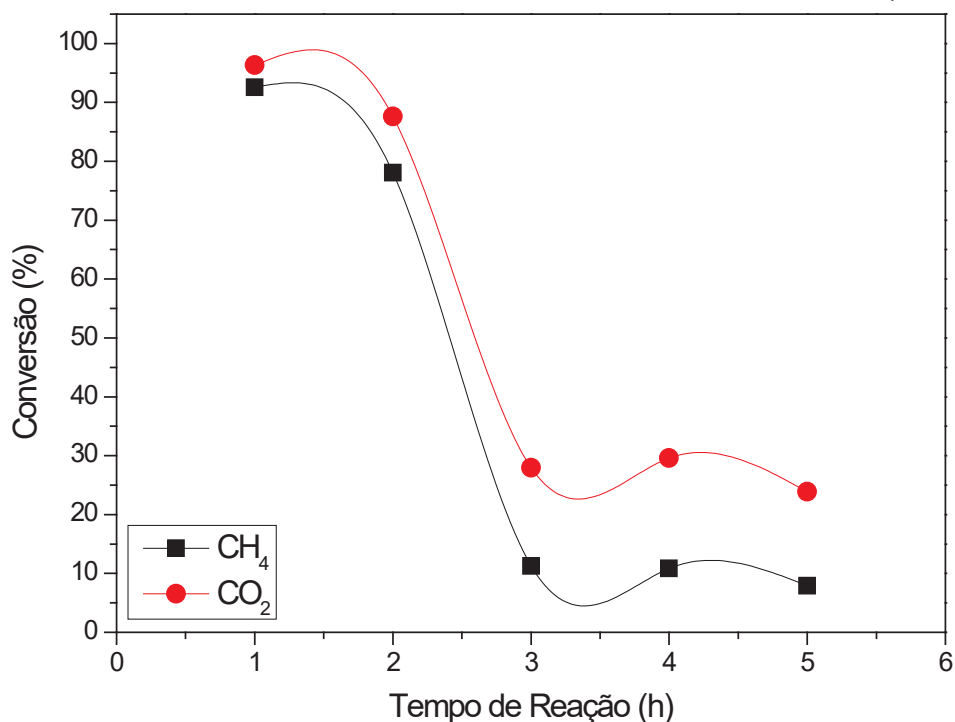
O envenenamento por sulfeto de hidrogênio pode levar à redução da atividade catalítica, afetando a eficiência da reação de RS. Entender os limites de

contaminantes que a reação pode suportar permite a melhoria das condições operacionais para manter a eficiência do processo. Além disso, os catalisadores são materiais caros e a sua desativação prematura, devido ao envenenamento, pode aumentar os custos de produção. Avaliar essa desativação ajuda a prolongar a vida útil do catalisador e reduzir a frequência de substituição ou regeneração.

O catalisador Ni/Si-MCM-41 foi avaliado quanto à sua resistência ao envenenamento por H_2S . As concentrações de 500, 50 e 10 ppm de H_2S foram investigadas. Os testes de reação foram conduzidos na mesma unidade experimental dos testes anteriores. A temperatura utilizada foi de 800 °C, razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1, vazão de 6,0 mL s^{-1} e pressão de 0 bar.

Os testes de envenenamento começaram avaliando os efeitos de uma mistura de gases contendo 500 ppm de H_2S . Neste estudo, uma rápida desativação do catalisador foi observada após 2 horas de reação devido à alta concentração de H_2S . Na segunda hora de teste, as concentrações de CH_4 e CO_2 estavam em 78,04% e 87,53%, respectivamente, conforme observado na Figura 31. No entanto, após 5 horas, essas concentrações caíram para 7,91% e 23,90%, indicando efetivamente a desativação do catalisador. Os compostos de enxofre podem competir com os gases reagentes pela adsorção na superfície do catalisador (Genc et al., 2023). Isso reduz a disponibilidade de sítios ativos para os reagentes, diminuindo a eficiência da reação. Além disso, os compostos de enxofre podem formar depósitos sólidos na superfície do material, bloqueando os sítios ativos (Saché & Reina, 2022).

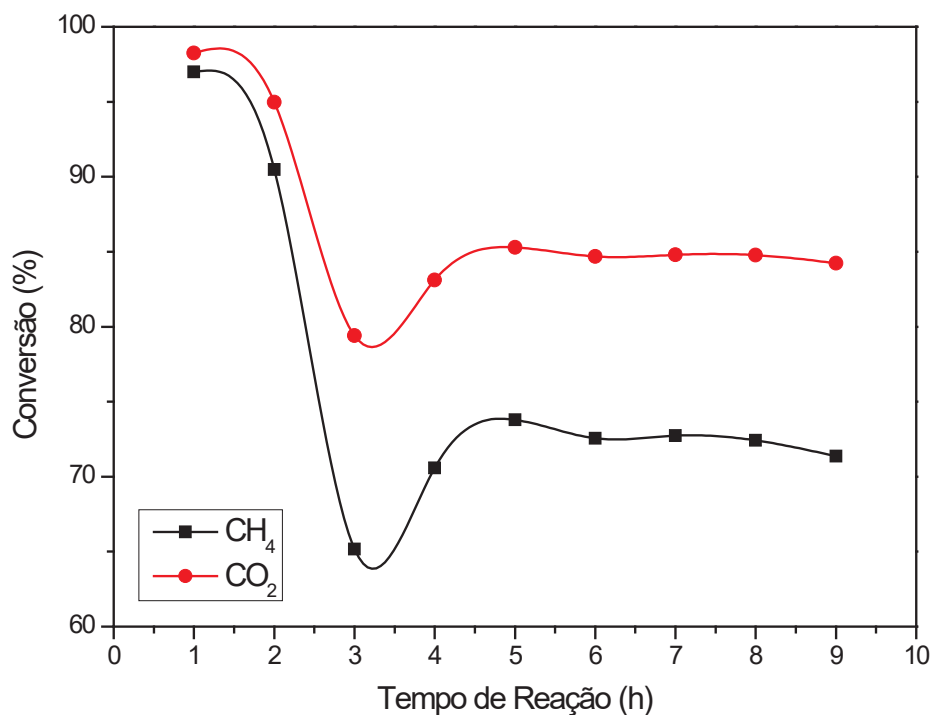
FIGURA 31 - VALORES DE CONVERSÃO DE CH_4 E CO_2 UTILIZANDO 500 ppm DE H_2S NA REAÇÃO DE RS (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^\circ\text{C}$, VAZÃO DE 6,0 mL s^{-1} E RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1).



FONTE: O autor (2024).

Em seguida, o experimento foi conduzido para avaliar os efeitos do biogás sintético contaminado com 50 ppm de H_2S . Neste estudo, embora também tenha sido observada uma rápida redução na conversão de CH_4 e CO_2 após 2 horas de reação, essa redução foi menor em comparação ao teste com 500 ppm de H_2S . Após 2 horas de reação, as concentrações de CH_4 e CO_2 estavam em 78,04% e 87,53%, respectivamente. Entretanto, a partir da quarta hora de reação, a conversão de CH_4 e CO_2 estabilizou em aproximadamente 72% e 84%, respectivamente (Figura 32). A reação foi conduzida por 8 horas e não foi observado aumento nas conversões (restando 72% para CH_4 e 84% para CO_2), indicando uma possível desativação do catalisador.

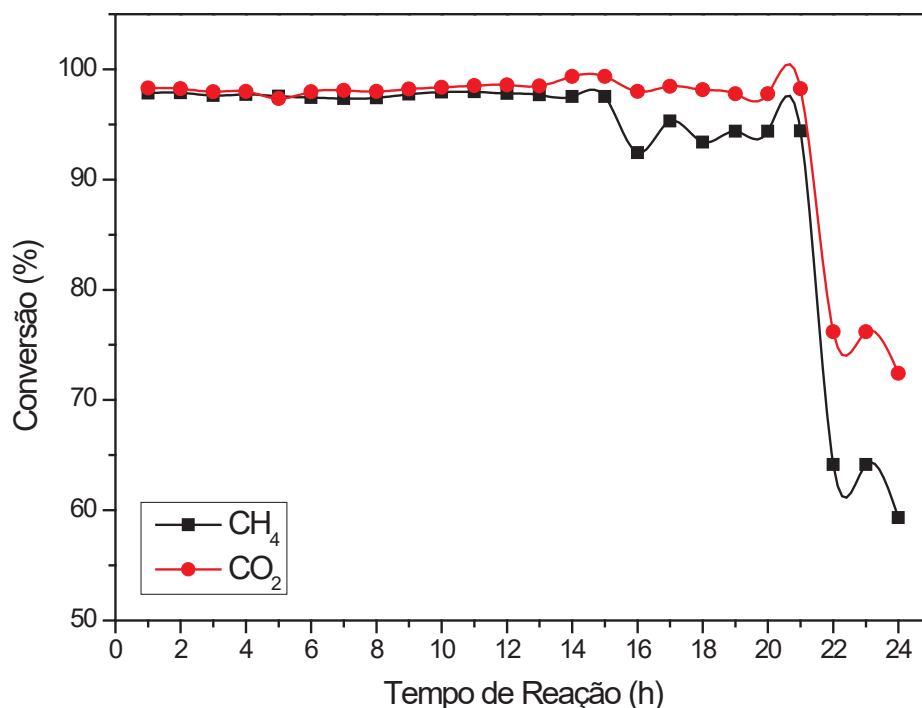
FIGURA 32 - VALORES DE CONVERSÃO DE CH_4 E CO_2 UTILIZANDO 50 ppm DE H_2S NA REAÇÃO DE RS (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^\circ\text{C}$, VAZÃO DE 6,0 mL s^{-1} E RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1).



FONTE: O autor (2024).

Experimentos de reforma a seco com uma mistura de gases contendo 10 ppm de H_2S também foram realizados. Neste estudo, diferentemente dos anteriores, levou mais tempo para observar uma redução na conversão de CH_4 e CO_2 . A desativação do catalisador ocorreu somente após 21 horas de reação. Após este período, a conversão de CH_4 e CO_2 estabilizou em aproximadamente 64% e 76%, respectivamente (Figura 33).

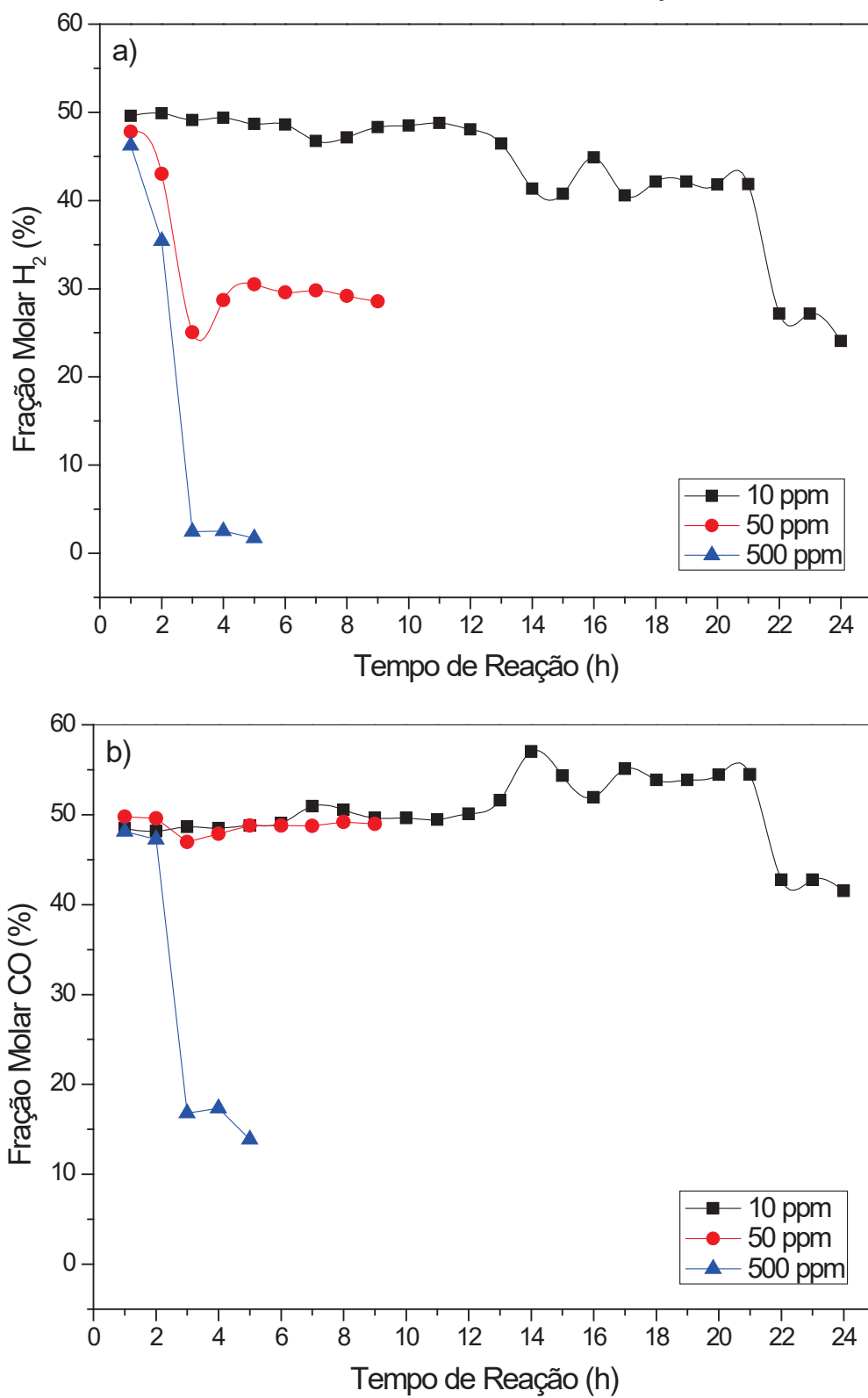
FIGURA 33 - VALORES DE CONVERSÃO DE CH_4 E CO_2 UTILIZANDO 10 ppm DE H_2S NA REAÇÃO DE RS (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 3 g, GRANULOMETRIA DE 500-710 μm , 0 bar, 800 $^\circ\text{C}$, VAZÃO DE 6,0 mL s^{-1} E RAZÃO MOLAR CH_4/CO_2 DE 1).



FONTE: O autor (2024).

Conforme observado na Figura 34, em todos os testes reacionais, a concentração de CO foi maior em comparação à concentração de H_2 . Assim, os resultados experimentais indicam que o catalisador envenenado com H_2S pode ter promovido a formação de coque e reações de deslocamento gás-água inversa, resultando em um maior teor de CO na mistura do produto, levando a uma razão $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ (Pawar et al., 2017). No entanto, em nossos resultados de caracterização (ver seção 4.1), não foi detectada a presença de carbono (coque) na estrutura do catalisador produzido, portanto, a reação de deslocamento gás-água inversa pode justificar tal comportamento.

FIGURA 34 - VALORES DE (A) FRAÇÃO MOLAR DE H_2 ; (B) FRAÇÃO MOLAR DE CO, APÓS O ENVENENAMENTO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE H_2S .



FONTE: O autor (2024).

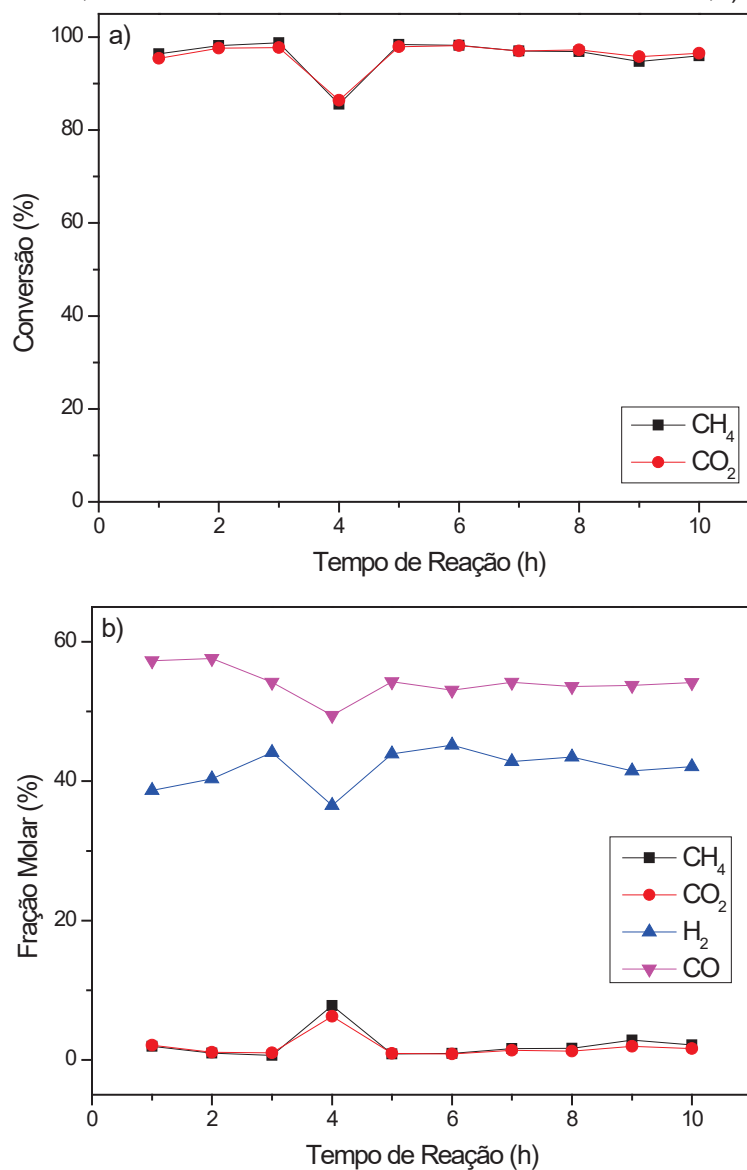
Este estudo revelou que inicialmente, a razão H_2/CO é maior que 1. No entanto, à medida que os compostos de enxofre se acumulam na superfície do catalisador, a razão H_2/CO começa a diminuir, tornando-se menor que 1. Ao analisar os resultados dos testes de reação e observar a formação de gotículas de água durante a reação, pode-se inferir que catalisadores envenenados por H_2S podem promover reações secundárias, como a reação de deslocamento gás-água inversa. Isso justifica a menor produção de H_2 em comparação ao CO .

Pawar et al. (2017) investigaram a desativação com H_2S de um catalisador suportado em Ni durante a reação de reforma a seco. Os autores usaram concentrações de H_2S de 5 e 10 ppm e observaram a desativação em 12 e 9 horas de reação, respectivamente. Após 1,5 horas de reação, a conversão foi de aproximadamente 18%. (Zheng et al., 2024) avaliaram a desativação do catalisador à base de Mo-Ni com H_2S usando uma concentração de 3,2 ppm. Os autores relataram uma desativação após 2 horas de reação de RS, onde após 1 hora de reação a conversão foi de quase 46%. (Das et al., 2023) relataram uma desativação após 18 horas de reação com um catalisador de NiCo-MgAl revestido com CeO_2 bifuncional, usando 20 ppm de H_2S .

5.2.7 Teste de RS com biogás real purificado

Por último, foi realizado um teste com biogás real purificado por adsorção com carvão ativado. Os parâmetros utilizados nesse experimento foram: temperatura de 800 °C, razão molar CH_4/CO_2 de 1,2, granulometria de 500-710 μm , velocidade espacial de 13,4 $L\ h^{-1}\ g_{cat}^{-1}$ e pressão 0 bar. Uma velocidade espacial maior foi utilizada, pois este teste fazia parte de um experimento que integrava um sistema de purificação de H_2 por oscilação de pressão (PSA) e o reator de reforma a seco.

FIGURA 35 - TESTE DE RS COM BIOGÁS REAL PURIFICADO A) VALORES DE CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂ E B) VALORES DE FRAÇÃO MOLAR DE CH₄, CO₂, H₂ E CO (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: GRANULOMETRIA DE 500-710 μ m, VELOCIDADE ESPACIAL 13,4 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, 0 bar, 800 °C POR 10 h E RAZÃO MOLAR CH₄/CO₂ DE 1,2).



Como ilustrado na Figura 35-A, no teste reacional com biogás real purificado, a conversão média de CH₄ e CO₂ ficou acima de 96% ao longo de 10 horas de reação, relação muito próxima ao teste realizado com biogás sintético, no qual a conversão média de CH₄ e CO₂ foi superior a 97%. Na Figura 35-B, observa-se que a relação H₂/CO foi de 0,78, considerada baixa em comparação ao teste com biogás sintético, onde esse valor foi de 0,98. Essa diferença pode estar associada ao maior controle da composição dos gases ao utilizar o biogás sintético. Além disso, tal comportamento pode ser associado à predominância da reação de deslocamento gás-água inversa

(Equação 2), que converte parte do H_2 produzido em água e CO. Na literatura, ainda há ausência de estudos que explorem o uso de biogás real na RS do biogás.

Por fim, nota-se que os resultados de caracterização corroboram com os dados de RS obtidos sob diferentes condições operacionais utilizando o catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41. A melhor condição operacional dos parâmetros estudados foi determinada, sendo a seguinte: granulometria de 500-710 μm , pressão de 0 bar e velocidade espacial de 7,20 $L h^{-1} g_{cat}^{-1}$. Nestas condições, a conversão média de CH_4 e CO_2 foi de 99,14 e 97,48%, respectivamente, com uma fração molar de H_2 de 49,18%. Esses resultados favoráveis podem ser atribuídos à não formação de coque nos catalisadores e à baixa ocorrência de reações paralelas, particularmente observadas nas condições reacionais mencionadas acima. Além disso, o catalisador preservou sua estabilidade durante uma reação prolongada de 50 horas ininterruptas, indicando a eficácia deste material, e apresentou boa resistência contra desativação na presença de H_2S . Essas descobertas sugerem um potencial para escalonamento do processo para produção de gás de síntese. A produção de maiores quantidades de gás de síntese é importante considerando sua aplicação como precursor de outros processos, como a reação de Fischer-Tropsch para síntese de combustíveis líquidos, que representa um caminho muito interessante para substituir a obtenção de combustíveis a partir do petróleo.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, investigou-se a produção de gás de síntese por meio do processo de reforma a seco do biogás, utilizando um catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41. Parâmetros reacionais, como granulometria do catalisador, massa no leito fixo, pressão, velocidade espacial, estabilidade e contaminação por H_2S foram avaliados para a produção de gás de síntese e a conversão de CH_4 e CO_2 . As seguintes conclusões podem ser tiradas com base nos resultados apresentados:

- a) A melhor condição operacional para reforma a seco foi: granulometria do catalisador de 500-710 μm , pressão de 0 bar e velocidade espacial de 7,20 $\text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$;
- b) Nas condições acima a conversão média de CH_4 e CO_2 foi de 99,14 e 97,48%, respectivamente, com uma razão H_2/CO de 0,99;
- c) O catalisador também apresentou estabilidade ao longo de 50 horas de reação, mantendo conversões acima de 97% para CH_4 e CO_2 , além de frações molares acima de 47% para H_2 e CO ;
- d) Os resultados dos estudos sobre a resistência do catalisador à contaminação por H_2S (10, 50 e 500 ppm) mostraram que o catalisador sofreu desativação após 2 horas de reação para a concentração de 500 ppm, 8 horas para a concentração de 50 ppm e 21 horas para o biogás contendo 10 ppm de H_2S ;
- e) Dados termogravimétricos associados aos resultados de DRX, FTIR, MEV, MET e RAMAN mostraram a ausência de formação de coque nos catalisadores após reações de RS e sua inativação por H_2S ;
- f) As análises de DRX e TPR indicaram uma forte ligação entre o metal e o suporte, sugerindo um material com alta atividade nos locais metálicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a estabilidade do catalisador Ni/Si-MCM-41 em tempos reacionais superiores a 100 horas;
- Avaliar o desempenho de catalisadores bimetálicos para a RS do biogás, comparando a estabilidade, conversão e resistência ao coque em relação ao catalisador Ni/Si-MCM-41;
- Investigar a contaminação da reação de RS com siloxanos, avaliando o impacto desses compostos na atividade catalítica, na formação de depósitos de silício e na desativação do catalisador;
- Ampliar a escala de produção e avaliar o catalisador Ni/Si-MCM-41 em reatores a nível industrial.

REFERÊNCIAS

- Abdullah, A. H., Mat, R., Somderam, S., Abd Aziz, A. S., & Mohamed, A. (2018). Hydrogen sulfide adsorption by zinc oxide-impregnated zeolite (synthesized from Malaysian kaolin) for biogas desulfurization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.003>
- Abdulrasheed, A., Jalil, A. A., Gambo, Y., Ibrahim, M., Hambali, H. U., & Shahul Hamid, M. Y. (2019). A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 108, pp. 175–193). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>
- ABiogás, A. B. de B. (2021). *Biogás no Brasil: Potencial Oferta a Curto Prazo. Programa de Energia para o Brasil – BEP (Brasil). Relatório técnico 02-2021.* <http://i17.org/>
- Adanenche, D. E., Aliyu, A., Atta, A. Y., & El-Yakubu, B. J. (2023). Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps. *Fuel*, 343, 127894. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127894>
- Afzall, M., Theocharis², C. R., & Karim, S. (1993). Colloid & Polymer Science Temperature programmed reduction of silica supported nickel catalysts. In *Colloid Polym Sci* (Vol. 271).
- Aguiar, M. (2017). *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.* Universidade Federal do Paraná.
- Aguiar, M., Cazula, B. B., Saragiotto Colpini, L. M., Borba, C. E., Alves da Silva, F., Noronha, F. B., & Alves, H. J. (2019). Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(60), 32003–32018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.118>
- Akbari, E., Alavi, S. M., & Rezaei, M. (2018). CeO₂ Promoted Ni-MgO-Al₂O₃ nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.015>
- Allegue, L. B.; Hinge, J.; Kongsvang, A. Report: Biogas and bio-syngas upgrading. Danish Technological Institute, 2012, 5-97.

- Al-Fatesh, A. S., Ibrahim, A. A., Abu-Dahrieh, J. K., Al-Awadi, A. S., El-Toni, A. M., Fakeeha, A. H., & Abasaeed, A. E. (2018). Gallium-promoted Ni catalyst supported on MCM-41 for dry reforming of methane. *Catalysts*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/catal8060229>
- Alves, H. J., Bley Junior, C., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., Frigo, M. S., & Coimbra-Araújo, C. H. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(13), 5215–5225. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>
- Andriani, D., Wresta, A., Atmaja, T. D., & Saepudin, A. (2014). A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. In *Applied Biochemistry and Biotechnology* (Vol. 172, Issue 4, pp. 1909–1928). Humana Press Inc. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0652-x>
- Appari, S., Janardhanan, V. M., Bauri, R., & Jayanti, S. (2014). Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.056>
- Arahoiri, T., & Suzuki, T. (1987). Transformation of tridymite to cristobalite below 1470°C in silica refractories. In *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* (Vol. 22).
- Aramouni, N. A. K., Touma, J. G., Tarboush, B. A., Zeaiter, J., & Ahmad, M. N. (2018). Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 82, pp. 2570–2585). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. In *Catalysts* (Vol. 5, Issue 1, pp. 145–269). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- Arnold, M. VTT Tiedotteita—Research Notes. Reduction and monitoring of biogas trace compounds, 2009, 2496, 27.
- Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. In *Waste and Biomass Valorization* (Vol. 8, Issue 2, pp. 267–283). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>
- Ayodele, B. V., Khan, M. R., & Cheng, C. K. (2016). Catalytic performance of ceria-supported cobalt catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of

- methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(1), 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.049>
- Bach, V. R., de Camargo, A. C., de Souza, T. L., Cardozo-Filho, L., & Alves, H. J. (2020). Dry reforming of methane over Ni/MgO–Al₂O₃ catalysts: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(8), 5252–5263. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.200>
- Baharudin, L., Rahmat, N., Othman, N. H., Shah, N., & Syed-Hassan, S. S. A. (2022). Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO₂ and CH₄ conversion via dry reforming process: A review. In *Journal of CO₂ Utilization* (Vol. 61). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102050>
- Bamatraf, N. A., Alreshaidan, S. B., Ibrahim, A. A., Fakeeha, A. H., Abasaeed, A. E., Abahussain, A. A. M., Alotibi, M. F., Bagabas, A. A., & Al-Fatesh, A. S. (2023). Different supported Ni catalysts for dry reforming of methane: Effect of calcination temperature. *Journal of King Saud University - Science*, 35(10). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102958>
- Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 212).
- Bi, S., Qiao, W., Xiong, L., Ricci, M., Adani, F., & Dong, R. (2019). Effects of organic loading rate on anaerobic digestion of chicken manure under mesophilic and thermophilic conditions. *Renewable Energy*, 139, 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.083>
- Bian, Z., & Kawi, S. (2017). Highly carbon-resistant Ni-Co/SiO₂ catalysts derived from phyllosilicates for dry reforming of methane. *Journal of CO₂ Utilization*, 18, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.12.014>
- Bierer, B., Kress, P., Nägele, H. J., Lemmer, A., & Palzer, S. (2019). Investigating flexible feeding effects on the biogas quality in full-scale anaerobic digestion by high resolution, photoacoustic-based NDIR sensing. *Engineering in Life Sciences*, 19(10), 700–710. <https://doi.org/10.1002/elsc.201900046>
- Biernat, K.; Gis, K.; Samson-Bręk, I. Application of the life cycle assessment (LCA) method to the estimation of environmental impact of the engine biofuels generation for example of biogas fuel. *Silniki Spalinowe*, 2012, 51
- Borges, C. P., Sobczak, J. C., Silberg, T. R., Uriona-Maldonado, M., & Vaz, C. R. (2021). A systems modeling approach to estimate biogas potential from biomass

- sources in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110518>
- Brémond, U., Bertrandias, A., Steyer, J. P., Bernet, N., & Carrere, H. (2021). A vision of European biogas sector development towards 2030: Trends and challenges. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 287). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125065>
- Calgaro, C. O., Rocha, A. L., & Perez-Lopez, O. W. (2020). Deactivation control in CO₂ reforming of methane over Ni–Mg–Al catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 130(1), 159–178. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01770-3>
- Carvalho, L. S. (2003). *Avaliação do desempenho de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na reforma do η -octano*. Universidade Federal da Bahia .
- Charisiou, N. D., Siakavelas, G., Papageridis, K. N., Baklavaridis, A., Tzounis, L., Avraam, D. G., & Goula, M. A. (2016). Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 164–183. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.02.021>
- Chattanathan, S. A., Adhikari, S., McVey, M., & Fasina, O. (2014). Hydrogen production from biogas reforming and the effect of H₂S on CH₄ conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35), 19905–19911. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.162>
- Chaudhary, P. K., & Deo, G. (2022). Influence of particle size and metal-support interaction on the catalytic performance of Ni-Al₂O₃ catalysts for the dry and oxidative-dry reforming of methane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 646. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128973>
- Chava, R., Purbia, D., Roy, B., Janardhanan, V. M., Bahurudeen, A., & Appari, S. (2021). Effect of Calcination Time on the Catalytic Activity of Ni/ γ -Al₂O₃ Cordierite Monolith for Dry Reforming of Biogas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(9), 6341–6357. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.125>
- Chein, R. Y., Chen, Y. C., Yu, C. T., & Chung, J. N. (2015). Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 617–629. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.07.001>

- Chein, R., & Yang, Z. (2019). Experimental Study on Dry Reforming of Biogas for Syngas Production over Ni-Based Catalysts. *ACS Omega*, 4(25), 20911–20922. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01784>
- Chen, X., Jiang, J., Li, K., Tian, S., & Yan, F. (2017). Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The enhanced methane conversion by O₂. *Applied Energy*, 185, 687–697. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.114>
- Chen, X., Jiang, J., Tian, S., & Li, K. (2015). Biogas dry reforming for syngas production: Catalytic performance of nickel supported on waste-derived SiO₂. *Catalysis Science and Technology*, 5(2), 860–868. <https://doi.org/10.1039/c4cy01126k>
- Cheng, S., Zhao, M., Mang, H. P., Zhou, X., & Li, Z. (2017). Development and application of biogas project for domestic sewage treatment in rural China: Opportunities and challenges. In *Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development* (Vol. 7, Issue 4, pp. 576–588). IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/washdev.2017.011>
- Chew, K. R., Leong, H. Y., Khoo, K. S., Vo, D. V. N., Anjum, H., Chang, C. K., & Show, P. L. (2021). Effects of anaerobic digestion of food waste on biogas production and environmental impacts: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 4, pp. 2921–2939). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01220-z>
- Chuenjai, M., Wongsakulphasatch, S., Yong, N., Maneeprakorn, W., Sudsakorn, K., Tongnan, V., Hartley, U. W., Ratchahat, S., Kiatkittipong, W., & Assabumrungrat, S. (2022). Synthesis of NiO/MgO/ZrO₂ catalyst for syngas production from partial oxidation and dry reforming of biogas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(98), 41386–41396. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.262>
- CIBiogás, C. I. de E. R.-B. (2023). *Panorama do Biogás no Brasil 2022. CIBiogás (Brasil) Relatório Técnico no 001/2023*.
- Das, S., Ashok, J., Bian, Z., Dewangan, N., Wai, M. H., Du, Y., Borgna, A., Hidajat, K., & Kawi, S. (2018). Silica–Ceria sandwiched Ni core–shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 220–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.041>
- Das, S., Lim, K. H., Gani, T. Z. H., Aksari, S., & Kawi, S. (2023). Bi-functional CeO₂ coated NiCo-MgAl core-shell catalyst with high activity and resistance to coke and

- H₂S poisoning in methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 323. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122141>
- Dega, F. B., & Abatzoglou, N. (2019). H₂S Poisoning and Regeneration of a Nickel Spinellized Catalyst Prepared from Waste Metallurgical Residues, During Dry Autothermal Methane Reforming. *Catalysis Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02770-2>
- Dewil, R., Appels, L., & Baeyens, J. (2006). Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, 47(13–14), 1711–1722. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.016>
- Dias, I. L. T.; Zanotti, A. C.; Crevelin, C. A. Desenvolvimento tecnológico de cápsulas contendo paracetamol granulado. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 4, p.1-19, 2012
- Díez-Ramírez, J., Dorado, F., Martínez-Valiente, A., García-Vargas, J. M., & Sánchez, P. (2016). Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(42), 19339–19348. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.229>
- Elsayed, N. H., Elwell, A., Joseph, B., & Kuhn, J. N. (2017). Effect of silicon poisoning on catalytic dry reforming of simulated biogas. *Applied Catalysis A: General*, 538, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.024>
- Fajrina, N., Yusof, N., Ismail, A. F., Aziz, F., Bilad, M. R., & Alkahtani, M. (2023). A crucial review on the challenges and recent gas membrane development for biogas upgrading. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 11, Issue 3). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110235>
- Farag, H. A. A., Ezzat, M. M., Amer, H., & Nashed, A. W. (2011). Natural gas dehydration by desiccant materials. *Alexandria Engineering Journal*, 50(4), 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>
- Fontseré Obis, M., Germain, P., Troesch, O., Spillemaecker, M., & Benbelkacem, H. (2017). Valorization of MSWI bottom ash for biogas desulfurization: Influence of biogas water content. *Waste Management*, 60, 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.013>
- Frontera, P., Macario, A., Aloise, A., Antonucci, P. L., Giordano, G., & Nagy, J. B. (2013). Effect of support surface on methane dry-reforming catalyst preparation. *Catalysis Today*, 218–219, 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.029>

- Gaillard, M., Virginie, M., & Khodakov, A. Y. (2017). New molybdenum-based catalysts for dry reforming of methane in presence of sulfur: A promising way for biogas valorization. *Catalysis Today*, 289, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.005>
- Gao, M., Wang, D., Wang, Y., Wang, X., & Feng, Y. (2019). Opportunities and Challenges for Biogas Development: a Review in 2013–2018. In *Current Pollution Reports*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00106-7>
- Gao, Y., Jiang, J., Meng, Y., Aihemaiti, A., Ju, T., Chen, X., & Yan, F. (2020). A novel nickel catalyst supported on activated coal fly ash for syngas production via biogas dry reforming. *Renewable Energy*, 149, 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.096>
- Gao, Y., Jiang, J., Meng, Y., Yan, F., & Aihemaiti, A. (2018). A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 171, pp. 133–155). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
- Genc, A., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2023). Investigation of effects of sulfur on dry reforming of biogas over nickel–iron based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(60), 23031–23043. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.130>
- Gupta, T. K., & Jean, J.-H. (1994). Origin of cristobalite formation during sintering of a binary mixture of borosilicate glass and high silica glass. *Journal of Materials Research*, 9(4), 999–1005. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0999>
- Grün M., Unger, K. K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K (1999) Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207-216
- Haga, K., Adachi, S., Shiratori, Y., Itoh, K., & Sasaki, K. (2008). Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities. *Solid State Ionics*, 179(27–32), 1427–1431. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.062>
- Hajizadeh, A., Mohamadi-Baghmolaei, M., Cata Saady, N. M., & Zendehboudi, S. (2022). Hydrogen production from biomass through integration of anaerobic digestion and biogas dry reforming. *Applied Energy*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118442>
- Heidari-Maleni, A., Taheri-Garavand, A., Rezaei, M., & Jahanbakhshi, A. (2023). Biogas production and electrical power potential, challenges and barriers from

- municipal solid waste (MSW) for developing countries: A review study in Iran. In *Journal of Agriculture and Food Research* (Vol. 13). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100668>
- Hossain, M. A., Ayodele, B. V., Cheng, C. K., & Khan, M. R. (2019). Optimization of renewable hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of greenhouse gases (CH₄ and CO₂) over calcium iron oxide supported nickel catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 92(1), 177–194. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.010>
- Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., & Yashima, T. (2006). Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble- (Rh-) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(5), 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>
- Ingale, P., Guan, C., Kraehnert, R., Naumann d'Alnoncourt, R., Thomas, A., & Rosowski, F. (2021). Design of an active and stable catalyst for dry reforming of methane via molecular layer deposition. *Catalysis Today*, 362, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.050>
- Jang, W. J., Jeong, D. W., Shim, J. O., Kim, H. M., Roh, H. S., Son, I. H., & Lee, S. J. (2016). Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. *Applied Energy*, 173, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>
- Jiang, Y., Jiang, F. Q., Liao, X., Lai, S. L., Wang, S. Bin, Xiong, X. Q., Zheng, J., & Liu, Y. G. (2020). Customized three-dimensional porous catalyst for Knoevenagel reaction. *Journal of Porous Materials*, 27(3), 779–788. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00859-3>
- Jung, S., Lee, J., Moon, D. H., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2021). Upgrading biogas into syngas through dry reforming. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 143). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>
- Kalai, D. Y., Stangeland, K., Jin, Y., Tucho, W. M., & Yu, Z. (2018). Biogas dry reforming for syngas production on La promoted hydrotalcite-derived Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19438–19450. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.181>
- Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M., Sengupta, S., Gupta, A., Kumar, S. S., Vijay, V., Kumar, V., Kumar Vijay, V., & Pant, D. (2020). Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: A research outlook. In *Bioresource*

- Technology* (Vol. 304). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123036>
- Karemore, A. L., Vaidya, P. D., Sinha, R., & Chugh, P. (2016). On the dry and mixed reforming of methane over Ni/Al₂O₃ – Influence of reaction variables on syngas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48), 22963–22975.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.038>
- Kasinath, A., Fudala-Ksiazek, S., Szopinska, M., Bylinski, H., Artichowicz, W., Remiszewska-Skwarek, A., & Luczkiewicz, A. (2021). Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 150). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509>
- Khani, Y., Shariatnia, Z., & Bahadoran, F. (2016). High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 299, 353–366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.108>
- Khatun, R., Pal, R. S., Shoeb, M. A., Khurana, D., Singhl, S., Siddiqui, N., Poddar, M. K., Khan, T. S., & Bal, R. (2024). Generation of active oxygen species by CO₂ dissociation over defect-rich Ni-Pt/CeO₂ catalyst for boosting methane activation in low-temperature dry reforming: Experimental and theoretical study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 340. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123243>
- Kumar, R., Kumar, A., & Pal, A. (2022). Overview of hydrogen production from biogas reforming: Technological advancement. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 47, Issue 82, pp. 34831–34855). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.059>
- Lam, T. K. (2023). Metagenomics vs metaproteomics: A review of their application on anaerobic digestion in biogas generation. In *Bioresource Technology Reports* (Vol. 24). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101668>
- le Saché, E., & Reina, T. R. (2022). Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 89). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970>
- Li, R., Fan, X. L., Jiang, Y. F., Wang, R. N., Guo, R. B., Zhang, Y., & Fu, S. F. (2023). From anaerobic digestion to single cell protein synthesis: A promising route beyond biogas utilization. In *Water Research* (Vol. 243). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120417>

- Lopez, M. E.; Rene, E. R.; Veiga, M. C.; Kennes, C. Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution. Springer, 2012, 347–377
- Luisetto, I., Tuti, S., Battocchio, C., Lo Mastro, S., & Sodo, A. (2015). Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. *Applied Catalysis A: General*, 500, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.004>
- Mancino, G., Cimino, S., & Lisi, L. (2016). Sulphur poisoning of alumina supported Rh catalyst during dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 277, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.035>
- Martínez-Edo, G., Balmori, A., Pontón, I., Del Rio, A. M., & Sánchez-García, D. (2018). Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis. In *Catalysts* (Vol. 8, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal8120617>
- Mateescu, C., & Dima, A.-D. (2020). Critical analysis of key barriers and challenges to the growth of the biogas sector: a case study for Romania. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5989–6002. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01054-9/Published>
- Meloni, E., Saraceno, E., Martino, M., Corrado, A., Iervolino, G., & Palma, V. (2023). SiC-based structured catalysts for a high-efficiency electrified dry reforming of methane. *Renewable Energy*, 211, 336–346. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.04.082>
- Mezalira, D. Z. (2011). *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*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Mishra, A., Kumar, M., Bolan, N. S., Kapley, A., Kumar, R., & Singh, L. (2021). Multidimensional approaches of biogas production and up-gradation: Opportunities and challenges. In *Bioresource Technology* (Vol. 338). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125514>
- Mittal, S., Ahlgren, E. O., & Shukla, P. R. (2018). Barriers to biogas dissemination in India: A review. *Energy Policy*, 112, 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.10.027>

- Montenegro, D. L. (2013). *Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Moral, A., Reyero, I., Alfaro, C., Bimbela, F., & Gandía, L. M. (2018). Syngas production by means of biogas catalytic partial oxidation and dry reforming using Rh-based catalysts. *Catalysis Today*, 299, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.049>
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). A review on coke management during dry reforming of methane. In *International Journal of Energy Research* (Vol. 39, Issue 9, pp. 1196–1216). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/er.3295>
- Nadaleti, W. C., & Gomes, J. P. (2023). Green hydrogen production from urban waste biogas: An analysis of the Brazilian potential and the process' economic viability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113669>
- Nevzorova, T., & Kutcherov, V. (2019). Barriers to the wider implementation of biogas as a source of energy: A state-of-the-art review. In *Energy Strategy Reviews* (Vol. 26). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100414>
- Nguyen, L. N., Kumar, J., Vu, M. T., Mohammed, J. A. H., Pathak, N., Commault, A. S., Sutherland, D., Zdarta, J., Tyagi, V. K., & Nghiem, L. D. (2021). Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques. *Science of The Total Environment*, 765, 142753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142753>
- Nielsen, B., & Villadsen, J. (1984). POISONING OF NICKEL CATALYSTS BY ARSENIC. In *Applied Catalysis* (Vol. 11). Elsevier Science Publishers B.V.
- Nikoo, M. K., & Amin, N. A. S. (2011). Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 678–691. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>
- Nisa, K. S., Suendo, V., Sophiana, I. C., Susanto, H., Kusumaatmaja, A., Nishiyama, N., & Budhi, Y. W. (2022). Effect of base promoter on activity of MCM-41-supported nickel catalyst for hydrogen production via dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(55), 23201–23212. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.081>

- Nyamukamba, P., Mukumba, P., Chikukwa, E. S., & Makaka, G. (2020). Biogas Upgrading Approaches with Special Focus on Siloxane Removal—A Review. *Energies*, 13(22), 6088. <https://doi.org/10.3390/en13226088>
- Obaideen, K., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., Elsaid, K., Sayed, E. T., Maghrabie, H. M., & Olabi, A. G. (2022). Biogas role in achievement of the sustainable development goals: Evaluation, Challenges, and Guidelines. In *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (Vol. 131). Taiwan Institute of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104207>
- Oliveira, L. G. (2021). *Reforma a seco do biogás para obtenção de hidrogênio verde em unidade piloto utilizando catalisadores Ni/Si-MCM-41*. Universidade Federal do Paraná.
- Oliveira, L. G., Machado, B., Pereira de Souza, L., Gosch Corrêa, G. C., Polinarski, M. A., Cavalcanti Trevisan, S. V., Borba, C. E., Brackmann, R., & Alves, H. J. (2022). Dry reforming of biogas in a pilot unit: Scale-up of catalyst synthesis and green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(84), 35608–35625. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.141>
- Omogbe, O., Danh, H. T., Nguyen-Huy, C., Setiabudi, H. D., Abidin, S. Z., Truong, Q. D., & Vo, D. V. N. (2017). Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11283–11294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.146>
- Pakhare, D., & Spivey, J. (2014). A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 43, Issue 22, pp. 7813–7837). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3cs60395d>
- Pawar, V., Appari, S., Monder, D. S., & Janardhanan, V. M. (2017). Study of the Combined Deactivation Due to Sulfur Poisoning and Carbon Deposition during Biogas Dry Reforming on Supported Ni Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(30), 8448–8455. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01662>
- Peng, Y., Li, J., Si, W., Luo, J., Wang, Y., Fu, J., Li, X., Crittenden, J., & Hao, J. (2015). Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.005>

- Piechota, G. (2021). Siloxanes in Biogas: Approaches of Sampling Procedure and GC-MS Method Determination. *Molecules*, 26(7), 1953. <https://doi.org/10.3390/molecules26071953>
- Qiu, H., Ran, J., Huang, X., Ou, Z., & Niu, J. (2022). Unrevealing the influence that preparation and reaction parameters have on Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(80), 34066–34074. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.014>
- Rasi, S., Läntelä, J., & Rintala, J. (2011). Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. *Energy Conversion and Management*, 52(12), 3369–3375. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.07.005>
- Rego de Vasconcelos, B., Pham Minh, D., Sharrock, P., & Nzihou, A. (2018). Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. *Catalysis Today*, 310, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.092>
- Renewable Energy Agency, I. (2020). Renewable Energy and Jobs – Annual Review 2020. www.irena.org
- Rios, R. B., Stragliotto, F. M., Peixoto, H. R., Torres, A. E. B., Bastos-Neto, M., Azevedo, D. C. S., & Cavalcante, C. L. (2013). *Studies on the Adsorption Behavior of Co₂-CH₄ Mixtures Using Activated Carbon*. 30(04), 939–951. www.abeq.org.br/bjche
- Rocha-Meneses, L., Luna-delRisco, M., González, C. A., Moncada, S. V., Moreno, A., Sierra-Del Rio, J., & Castillo-Meza, L. E. (2023). An Overview of the Socio-Economic, Technological, and Environmental Opportunities and Challenges for Renewable Energy Generation from Residual Biomass: A Case Study of Biogas Production in Colombia. In *Energies* (Vol. 16, Issue 16). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/en16165901>
- Rosset, M., Féris, L. A., & Perez-Lopez, O. W. (2021). Biogas dry reforming using Ni–Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(39), 20359–20376. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.150>
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1633–1645. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- Saebea, D., Authayanun, S., & Arpornwichanop, A. (2019). Process simulation of bio-dimethyl ether synthesis from tri-reforming of biogas: CO₂ utilization. *Energy*, 175, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.062>

- Saif Ullah, K., Omer, A., Rashid, K., Rehman, N. U., Rahimipetroudi, I., Kim, S. D., & Dong, S. K. (2023). Modeling and comprehensive analysis of hydrogen production in a newly designed steam methane reformer with membrane system. *Computers and Chemical Engineering*, 175. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108278>
- Sarkar, B., Tiwari, R., Singha, R. K., Suman, S., Ghosh, S., Acharyya, S. S., Mantri, K., Konathala, L. N. S., Pendem, C., & Bal, R. (2012). Reforming of methane with CO₂ over Ni nanoparticle supported on mesoporous ZSM-5. *Catalysis Today*, 198(1), 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.029>
- Scheufele, F. B., Da Silva, E. S., Cazula, B. B., Marins, D. S., Sequinel, R., Borba, C. E., Patuzzo, G. S., Lopez, T. F. M., & Alves, H. J. (2021). Mathematical modeling of low-pressure H₂S adsorption by babassu biochar in fixed bed column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105042>
- Schwanke, A. J., & Pergher, S. B. C. (2012). Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: Uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. In *Erechim*. v (Vol. 36).
- Schwengber, C. A., Da Silva, F. A., Schaffner, R. A., Fernandes-Machado, N. R. C., Ferracin, R. J., Bach, V. R., & Alves, H. J. (2016). Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3688–3695. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.001>
- Sharifi, M., Haghighi, M., Rahmani, F., & Karimipour, S. (2014). Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21, 993–1004. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.10.030>
- Sharma, V., Sharma, D., Tsai, M. L., Ortizo, R. G. G., Yadav, A., Nargotra, P., Chen, C. W., Sun, P. P., & Dong, C. Di. (2023). Insights into the recent advances of agro-industrial waste valorization for sustainable biogas production. In *Bioresource Technology* (Vol. 390). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129829>
- Sigot, L., Fontseré Obis, M., Benbelkacem, H., Germain, P., & Ducom, G. (2016). Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon

- for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(41), 18533–18541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.100>
- Situmeang, R., Mazancová, J., & Roubík, H. (2022). Technological, Economic, Social and Environmental Barriers to Adoption of Small-Scale Biogas Plants: Case of Indonesia. In *Energies* (Vol. 15, Issue 14). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en15145105>
- Sokolov, S., Kondratenko, E. V., Pohl, M. M., Barkschat, A., & Rodemerck, U. (2012). Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113–114, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.035>
- Spivey, J. J., Parera, J. M., & Figoli, N. S. (1992). Deactivation and regeneration of naphtha reforming catalysts. In *Catalysis* (Vol. 9, pp. 65–0). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847553218-00065>
- Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., & Yu, X. (2015). Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 51, pp. 521–532). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>
- Tamburini, E., Gaglio, M., Castaldelli, G., & Fano, E. A. (2020). Biogas from agri-food and agricultural waste can appreciate agro-ecosystem services: The case study of Emilia Romagna region. *Sustainability (Switzerland)*, 12(20), 1–15. <https://doi.org/10.3390/su12208392>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tian, J., Li, H., Zeng, X., Wang, Z., Huang, J., & Zhao, C. (2019). Facile immobilization of Ni nanoparticles into mesoporous MCM-41 channels for efficient methane dry reforming. In *Chinese Journal of Catalysis* (Vol. 40). <http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>
- Titus, J., Roussière, T., Wasserschaff, G., Schunk, S., Milanov, A., Schwab, E., Wagner, G., Oeckler, O., & Gläser, R. (2016). Dry reforming of methane with

- carbon dioxide over NiO-MgO-ZrO₂. *Catalysis Today*, 270, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.027>
- Triboli, E. P. de R. (2014). *Estudo e otimização de processo de secagem de iogurte por atomização com secador em escala piloto*. Universidade de São Paulo.
- Usman, M., Wan Daud, W. M. A., & Abbas, H. F. (2015). Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 45, pp. 710–744). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>
- Veiga, S., Romero, M., Faccio, R., Segobia, D., Apesteguía, C., Laura Pérez, A., Dante Brondino, C., & Bussi, J. (2023). Biogas dry reforming over Ni-La-Ti catalysts for synthesis gas production: Effects of preparation method and biogas composition. *Fuel*, 346. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128300>
- Vita, A., Pino, L., Cipiti, F., Laganà, M., & Recupero, V. (2014). Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. *Fuel Processing Technology*, 127, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.014>
- Wakeel, M., Hayat, T., Shah, N. S., Iqbal, J., Haq Khan, Z. U., Shah, G. M., & Rasool, A. (2023). Biogas Energy Resources in Pakistan Status, Potential, and Barriers. *Utilities Policy*, 84. <https://doi.org/10.1016/j.jup.2023.101643>
- Wen, C.; Cao, X.; Yang, Y.; Zhang, J. Evaluation of natural gas dehydration in supersonic swirling separators applying the Discrete Particle Method. *Adv. Powder Tech.*, 2012, 23, 228-233. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.02.012>
- Wittich, K., Krämer, M., Bottke, N., & Schunk, S. A. (2020). Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems. In *ChemCatChem* (Vol. 12, Issue 8, pp. 2130–2147). Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
- Xue, S. H., Xie, H., Ping, H., Li, Q. C., Su, B. L., & Fu, Z. Y. (2015). Induced transformation of amorphous silica to cristobalite on bacterial surfaces. *RSC Advances*, 5(88), 71844–71848. <https://doi.org/10.1039/c5ra13619a>
- Yadav, A., Sharma, V., Tsai, M. L., Chen, C. W., Sun, P. P., Nargotra, P., Wang, J. X., & Dong, C. Di. (2023). Development of lignocellulosic biorefineries for the sustainable production of biofuels: Towards circular bioeconomy. In *Bioresource Technology* (Vol. 381). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129145>

- Yasar, A., Nazir, S., Tabinda, A. B., Nazar, M., Rasheed, R., & Afzaal, M. (2017). Socio-economic, health and agriculture benefits of rural household biogas plants in energy scarce developing countries: A case study from Pakistan. In *Renewable Energy* (Vol. 108, pp. 19–25). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.044>
- Yentekakis, I. V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., & Delimitis, A. (2015). Dry reforming of methane: Catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on γ -Al₂O₃, Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2- δ} (YSZ) or Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} (GDC) supports. *Topics in Catalysis*, 58(18–20), 1228–1241. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0490-x>
- Yin, W., Guilhaume, N., & Schuurman, Y. (2020). Model biogas reforming over Ni-Rh/MgAl₂O₄ catalyst. Effect of gas impurities. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125534. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125534>
- Zhang, X., Yang, C., Zhang, Y., Xu, Y., Shang, S., & Yin, Y. (2015). Ni-Co catalyst derived from layered double hydroxides for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), 16115–16126. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.150>
- Zhang, Y., Zhao, W., & Yang, R. (2015). Steam Flash Explosion Assisted Dissolution of Keratin from Feathers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(9), 2036–2042. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00310>
- Zheng, J., Impeng, S., Liu, J., Deng, J., & Zhang, D. (2024). Mo promoting Ni-based catalysts confined by halloysite nanotubes for dry reforming of methane: Insight of coking and H₂S poisoning resistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 342, 123369. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123369>
- Zhou, S., Kang, L., Xu, Z., & Zhu, M. (2020). Catalytic performance and deactivation of Ni/MCM-41 catalyst in the hydrogenation of pure acetylene to ethylene. *RSC Advances*, 10(4), 1937–1945. <https://doi.org/10.1039/c9ra09878j>

APÊNDICE 1 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA GRANULOMETRIA NO LEITO REACIONAL

Os experimentos foram conduzidos utilizando três diferentes faixas granulométricas do catalisador Ni/Si-MCM-41 no leito reacional: 212-355, 355-500 e 500-710 μm buscando verificar a influência deste parâmetro na eficiência do catalisador produzido. A temperatura reacional utilizada foi 800 °C por 4 h, razão molar CH_4/CO_2 1, 3,0 g de catalisador, vazão de 6,0 mL s^{-1} e pressão de 0 bar. As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam os valores de fração molar e conversão obtidos nas reações realizadas.

TABELA 9 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA FAIXA ENTRE 212 E 355 μm .

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH_4 (%)	CO_2 (%)	H_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
1:00	0,85	0,67	42,07	56,40	98,37	98,60
2:00	0,60	0,87	41,83	56,70	98,85	98,19
3:00	0,59	0,91	41,90	56,60	98,87	98,10
4:00	0,47	1,09	41,57	56,86	99,10	97,73

TABELA 10 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA FAIXA ENTRE 355 E 500 μm .

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH_4 (%)	CO_2 (%)	H_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
1:00	0,93	0,95	41,93	56,19	98,21	98,02
2:00	0,81	1,22	40,99	56,98	98,44	97,46
3:00	0,67	1,17	41,89	56,26	98,71	97,56
4:00	0,64	1,20	41,99	56,17	98,77	97,50

TABELA 11 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA FAIXA ENTRE 500 E 710 μm .

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH_4 (%)	CO_2 (%)	H_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
1:00	1,93	1,40	44,11	52,56	96,29	97,08
2:00	1,52	1,35	45,94	51,19	97,08	97,19
3:00	1,20	0,98	45,50	52,33	97,69	97,96
4:00	1,56	1,00	45,79	51,65	97,00	97,92

APÊNDICE 2 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA QUANTIDADE DE MASSA DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL

Experimentos de RS foram realizados utilizando 2,0, 3,0 e 4,0 g do catalisador Ni/Si-MCM-41 com granulometria fixada na faixa de 500-710 μm . A temperatura reacional utilizada foi 800 °C por 4 h, razão molar CH_4/CO_2 1, vazão de 6,0 mL s^{-1} e pressão de 0 bar. As Tabelas 12, 13 e 14 apresentam os valores de fração molar e conversão obtidos nas reações realizadas.

TABELA 12 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA 2,0 g DE CATALISADOR.

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	6,24	4,49	41,35	47,92	88,00	90,65
2:00	9,81	7,20	35,82	47,17	81,14	84,99
3:00	11,54	8,46	33,38	46,62	77,81	82,37
4:00	7,99	6,34	39,29	46,39	84,63	86,80

TABELA 13 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA 3,0 g DE CATALISADOR.

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	0,50	0,38	49,28	49,85	99,04	99,21
2:00	0,45	1,08	48,31	50,17	99,13	97,75
3:00	0,44	1,34	49,19	49,03	99,15	97,21
4:00	0,43	1,45	49,17	48,95	99,17	96,98

TABELA 14 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA 4,0 g DE CATALISADOR.

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	0,87	0,92	48,50	49,71	98,33	98,08
2:00	0,58	1,10	48,03	50,29	98,88	97,71
3:00	0,60	1,46	48,32	49,62	98,85	96,96
4:00	0,67	1,27	47,36	50,70	98,71	97,35

APÊNDICE 3 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA PRESSÃO NO LEITO REACIONAL

Sequencialmente, foram utilizados 3,0 g do catalisador sintetizado Ni/Si-MCM-41, com tamanho de partícula de 500-710 µm, para avaliar o efeito de diferentes pressões reacionais na reação de RS. Os testes foram conduzidos sob três condições de pressão: 0, 1 e 2 bar. A temperatura reacional utilizada foi 800 °C por 4 h, razão molar CH₄/CO₂ 1 e vazão de 6,0 mL s⁻¹. As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os valores de fração molar e conversão obtidos nas reações realizadas.

TABELA 15 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA PRESSÃO DE 0 bar.

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	0,50	0,38	49,28	49,85	99,04	99,21
2:00	0,45	1,08	48,31	50,17	99,13	97,75
3:00	0,44	1,34	49,19	49,03	99,15	97,21
4:00	0,43	1,45	49,17	48,95	99,17	96,98

TABELA 16 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA PRESSÃO DE 1 bar.

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	1,69	2,39	37,32	58,60	96,75	95,02
2:00	1,70	2,36	37,68	58,26	96,73	95,08
3:00	1,69	1,89	37,36	59,06	96,75	96,06
4:00	1,79	1,84	37,29	59,08	96,56	96,17

TABELA 17 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA PRESSÃO DE 2 bar.

Tempo	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	0,64	0,99	37,97	60,40	98,77	97,94
2:00	0,52	1,37	38,19	59,93	99,00	97,15
3:00	0,54	1,58	38,24	59,63	98,96	96,71
4:00	0,52	1,75	38,45	59,28	99,00	96,35

APÊNDICE 4 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA VELOCIDADE ESPACIAL NO LEITO REACIONAL

Após avaliação dos parâmetros de reação mencionados anteriormente, foi determinada a faixa ideal de velocidade espacial. Foram realizados três testes reacionais, cada um com duração de 12 horas, nos quais a massa de catalisador foi alterada em cada experimento (2,0, 3,0 e 4,0 g de catalisador). Durante todos os testes, a vazão de entrada foi modificada a cada 4 horas, tais vazões foram: 6,0, 11,2 e 20,8 mL s⁻¹, respectivamente. A temperatura reacional utilizada foi 800 °C e razão molar CH₄/CO₂ 1. As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os valores de fração molar e conversão obtidos nas reações realizadas.

TABELA 18 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA A VELOCIDADE ESPACIAL COM 2,0 g DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL.

Tempo (h)	Vazão (mL s ⁻¹)	VSHV (L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Fração Molar				Conversão	
			CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	6,0	10,8	6,24	4,49	41,35	47,92	88,00	90,65
2:00			9,81	7,20	35,82	47,17	81,14	84,99
3:00			11,54	8,46	33,38	46,62	77,81	82,37
4:00			7,99	6,34	39,29	46,39	84,63	86,80
5:00	11,2	20,2	18,93	15,09	23,22	42,76	63,60	68,56
6:00			19,59	15,64	22,66	42,12	62,33	67,42
7:00			18,71	14,92	23,57	42,80	64,01	68,91
8:00			8,60	8,34	37,30	45,76	83,46	82,62
9:00	20,8	37,3	21,64	15,24	19,84	43,27	58,38	68,25
10:00			22,79	16,07	18,42	42,72	56,18	66,51
11:00			19,24	13,80	24,36	42,60	63,01	71,25
12:00			20,95	14,82	20,51	43,71	59,71	69,12

TABELA 19 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA A VELOCIDADE ESPACIAL COM 3,0 g DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL.

Tempo (h)	Vazão (mL s ⁻¹)	VSHV (L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Fração Molar				Conversão	
			CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	6,0	7,2	0,50	0,38	49,28	49,85	99,04	99,21
2:00			0,45	1,08	48,31	50,17	99,13	97,75
3:00			0,44	1,34	49,19	49,03	99,15	97,21
4:00			0,43	1,45	49,17	48,95	99,17	96,98
5:00	11,2	13,4	0,65	1,32	48,34	49,69	98,75	97,25
6:00			0,71	1,26	48,19	49,84	98,63	97,38
7:00			0,77	1,27	48,79	49,17	98,52	97,35
8:00			0,84	1,07	49,21	48,88	98,38	97,77
9:00	20,8	24,8	9,26	6,50	36,50	47,73	82,19	86,46
10:00			10,76	7,61	33,87	47,75	79,31	84,15
11:00			7,43	5,51	38,98	48,08	85,71	88,52
12:00			8,96	6,06	37,07	47,92	82,77	87,38

TABELA 20 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA A VELOCIDADE ESPACIAL COM 4,0 g DE CATALISADOR NO LEITO REACIONAL.

Tempo (h)	Vazão (mL s ⁻¹)	VSHV (L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Fração Molar				Conversão	
			CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1:00	6,0	5,4	0,87	0,92	48,50	49,71	98,33	98,08
2:00			0,58	1,10	48,03	50,29	98,88	97,71
3:00			0,60	1,46	48,32	49,62	98,85	96,96
4:00			0,67	1,27	47,36	50,70	98,71	97,35
5:00	11,2	10,1	0,89	1,28	47,51	50,32	98,29	97,33
6:00			0,87	1,25	47,76	50,12	98,33	97,40
7:00			0,91	1,11	48,14	49,84	98,25	97,69
8:00			0,86	1,21	47,61	50,32	98,35	97,48
9:00	20,8	18,7	3,73	3,49	41,99	50,80	92,83	92,73
10:00			3,30	3,23	42,73	50,74	93,65	93,27
11:00			3,69	3,47	42,12	50,72	92,90	92,77
12:00			3,50	3,32	42,15	51,04	93,27	93,08

APÊNDICE 5 - ESTUDO DE ESTABILIDADE DO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41

O catalisador também foi submetido a um experimento de 50 horas ininterruptas de reação, com o objetivo de avaliar sua estabilidade catalítica. Os parâmetros utilizados nesse experimento foram: temperatura de 800 °C, razão molar CH₄/CO₂ de 1, velocidade espacial de 7,2 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹ e pressão de 0 bar. A Tabela 21 apresenta os valores de fração molar e conversão obtidos na reação realizada.

TABELA 21 - VALORES DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO PARA O EXPERIMENTO SUBMETIDO A 50 h ININTERRUPTAS DE REAÇÃO.

Tempo (h)	Ciclos	Fração Molar				Conversão	
		CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1	1	1,54	0,36	48,86	49,25	96,98	99,27
2		1,25	0,95	49,96	47,84	97,54	98,06
3		1,20	0,69	49,17	48,93	97,64	98,59
4		1,41	0,53	49,24	48,82	97,23	98,92
5		1,33	0,56	50,23	47,88	97,40	98,86
6		1,42	0,58	49,25	48,75	97,22	98,81
7		1,38	0,53	50,25	47,84	97,30	98,92
8		1,39	0,54	50,67	47,39	97,27	98,89
9		1,21	0,60	50,78	47,42	97,64	98,78
10		1,52	0,54	50,10	47,85	97,02	98,91
11		1,49	0,68	49,68	48,15	97,07	98,62
12		1,63	0,63	49,80	47,94	96,81	98,71
13		1,48	0,78	50,58	47,16	97,10	98,40
14		1,88	0,96	51,05	46,11	96,30	98,04
15		2,01	1,11	50,14	46,74	96,07	97,73
16		2,52	1,52	50,02	45,93	95,05	96,90
17	2	2,35	1,37	48,36	47,92	95,40	97,20
18		1,82	1,35	49,32	47,51	96,43	97,24
19		1,86	1,03	49,81	47,30	96,35	97,90
20		1,94	1,07	49,69	47,31	96,20	97,83
21		1,78	1,20	49,51	47,51	96,51	97,56
22		1,98	1,11	49,62	47,29	96,12	97,73
23		2,19	1,15	49,78	46,88	95,71	97,65
24		2,29	1,26	50,02	46,43	95,51	97,42
25		2,74	2,18	49,83	45,24	94,63	95,54
26	3	1,49	1,81	48,41	48,30	97,09	96,31
27		0,61	1,61	50,32	47,46	98,80	96,72
28		0,53	1,38	51,95	46,14	98,95	97,18
29		0,66	1,17	51,32	46,86	98,71	97,62
30		0,59	1,57	49,97	47,87	98,83	96,80
31		0,76	1,60	50,23	47,40	98,50	96,73
32		2,60	4,90	48,80	43,70	98,50	96,73
33	4	1,36	1,83	49,94	46,86	97,33	96,26
34		0,91	1,63	49,13	48,32	98,21	96,66
35		0,88	1,53	50,41	47,18	98,27	96,88
36		0,88	1,53	50,41	47,18	98,27	96,88
37		0,95	1,49	50,21	47,35	98,14	96,96
38		1,29	1,81	48,55	48,35	97,48	96,31
39		1,72	2,26	49,06	46,95	96,62	95,39
40	5	1,23	2,03	49,55	47,19	97,59	95,87
41		1,23	2,03	49,55	47,19	97,59	95,87
42		1,51	2,08	49,02	47,38	97,03	95,75
43		1,80	2,14	48,48	47,58	96,47	95,63
44		1,97	2,39	48,53	47,11	96,14	95,12
45		2,61	3,13	47,11	47,14	94,87	93,62
46	6	0,88	3,16	48,42	47,55	98,28	93,55
47		0,82	2,85	47,89	48,44	98,40	94,17
48		0,90	2,49	48,61	48,00	98,24	94,91
49		1,16	2,70	48,12	48,02	97,72	94,49
50		1,66	3,36	47,38	47,59	96,74	93,13

APÊNDICE 6 - INFLUÊNCIAS DO H₂S NO CATALISADOR Ni/Si-MCM-41

O catalisador Ni/Si-MCM-41 foi avaliado quanto à sua resistência ao envenenamento por H₂S. As concentrações de 10, 50 e 500 ppm de H₂S foram investigadas. Os testes de reação foram conduzidos na mesma unidade experimental dos testes anteriores. A temperatura utilizada foi de 800 °C, razão molar CH₄:CO₂ 1, vazão de 6,0 mL s⁻¹ e pressão de 0 bar. As Tabelas 22, 23 e 24 apresentam os valores de fração molar e conversão obtidos nas reações realizadas.

TABELA 22 - VALORES DE CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂ UTILIZANDO 10 ppm DE H₂S NA REAÇÃO DE RS.

Tempo (h)	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1	1,13	0,82	49,59	48,46	97,83	98,29
2	1,10	0,85	49,89	48,16	97,88	98,23
3	1,23	0,98	49,13	48,65	97,63	97,96
4	1,19	0,97	49,36	48,48	97,71	97,98
5	1,27	1,27	48,69	48,78	97,56	97,35
6	1,34	0,98	48,62	49,06	97,42	97,96
7	1,38	0,92	46,74	50,96	97,35	98,08
8	1,35	0,96	47,15	50,54	97,40	98,00
9	1,17	0,86	48,33	49,63	97,75	98,21
10	1,07	0,79	48,51	49,63	97,94	98,35
11	1,06	0,71	48,80	49,43	97,96	98,52
12	1,15	0,68	48,05	50,12	97,79	98,58
13	1,21	0,73	46,45	51,61	97,67	98,48
14	1,29	0,31	41,35	1,29	97,52	99,35
15	1,29	0,31	41,35	57,04	97,52	99,35
16	3,94	0,96	40,75	54,34	92,42	98,00
17	2,44	0,75	44,88	51,92	95,31	98,44
18	3,44	0,90	40,57	55,09	93,38	98,13
19	2,93	1,07	42,15	53,85	94,37	97,77
20	2,93	1,07	42,15	53,85	94,37	97,77
21	2,90	0,84	41,81	54,45	94,42	98,25
22	18,64	11,43	27,18	42,76	64,15	76,19
23	18,64	11,43	27,18	42,76	64,15	76,19
24	21,15	13,24	24,07	41,54	59,33	72,42

TABELA 23 - VALORES DE CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂ UTILIZANDO 50 ppm DE H₂S NA REAÇÃO DE RS.

Tempo (h)	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1	1,56	0,84	47,81	49,79	96,99	98,24
2	4,96	2,41	43,03	49,60	90,47	94,98
3	18,11	9,88	25,05	46,96	65,17	79,41
4	15,30	8,10	28,71	47,89	70,58	83,12
5	13,63	7,07	30,50	48,80	73,78	85,28
6	14,27	7,35	29,58	48,80	72,56	84,69
7	14,18	7,30	29,79	48,74	72,74	84,79
8	14,34	7,31	29,17	49,19	72,42	84,78
9	14,89	7,57	28,57	48,97	71,37	84,23

TABELA 24 - VALORES DE CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂ UTILIZANDO 500 ppm DE H₂S NA REAÇÃO DE RS.

Tempo (h)	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1	3,88	1,76	46,24	48,12	92,54	96,34
2	11,42	5,94	35,41	47,24	78,04	87,63
3	46,14	34,59	2,46	16,81	11,26	27,94
4	46,35	33,79	2,52	17,35	10,87	29,61
5	47,89	36,53	1,71	13,87	7,91	23,90

APÊNDICE 7 - TESTE DE RS COM BIOGÁS REAL PURIFICADO

Por último, foi realizado um teste com biogás real purificado por adsorção com carvão ativado. Os parâmetros utilizados nesse experimento foram: temperatura de 800 °C, razão molar CH₄/CO₂ de 1,2, velocidade espacial de 13,4 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹ e pressão de 0 bar. A Tabela 25 apresenta os valores de fração molar e conversão obtidos na reação realizada.

TABELA 25 - TESTE DE RS COM BIOGÁS REAL PURIFICADO A) VALORES DE CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂ E B) VALORES DE FRAÇÃO MOLAR DE CH₄, CO₂, H₂ E CO (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: GRANULOMETRIA DE 500-710 µm, VELOCIDADE ESPACIAL DE 13,4 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, 0 bar, 800 °C POR 10 h E RAZÃO MOLAR CH₄/CO₂ DE 1,2).

Tempo (h)	Fração Molar				Conversão	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1	1,93	2,11	38,69	57,26	96,42	95,42
2	0,98	1,09	40,32	57,60	98,19	97,62
3	0,66	1,03	44,10	54,21	98,78	97,77
4	7,80	6,24	36,51	49,45	85,55	86,43
5	0,84	0,95	43,92	54,29	98,45	97,94
6	0,94	0,84	45,18	53,04	98,26	98,17
7	1,62	1,39	42,80	54,20	97,01	96,99
8	1,67	1,25	43,48	53,59	96,91	97,28
9	2,84	1,95	41,47	53,74	94,73	95,77
10	2,16	1,60	42,10	54,13	96,00	96,51