



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE GIOVANNI GALVÃO NASCIMENTO DAS CHAGAS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR ESTRUTURADO UTILIZADO EM  
CROMATOGRÁFIA GASOSA PARA METANAÇÃO DE ÓXIDOS DE CARBONO**

RECIFE

2024

FELIPE GIOVANNI GALVÃO NASCIMENTO DAS CHAGAS

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR ESTRUTURADO UTILIZADO EM  
CROMATOGRAFIA GASOSA PARA METANAÇÃO DE ÓXIDOS DE CARBONO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.  
Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.  
Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

**Orientadores:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Luciano Costa Almeida.

Prof<sup>a</sup>. Dra. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa

**Coorientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

**Recife**  
**2024**

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

C433d Chagas, Felipe Giovanni Galvão Nascimento das.  
Desenvolvimento de catalisador estruturado utilizado em cromatografia gasosa para metanação de óxidos de carbono / Felipe Giovanni Galvão Nascimento das Chagas, 2024.  
211 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa.

Coorientador: César Augusto Moraes de Abreu.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2024.  
Inclui referências, apêndices e anexo.

1. Engenharia química. 2. Dióxido de carbono. 3. Monóxido de carbono. 4. Detecção de ionização de chama. 5. Cromatografia gasosa. 6. Catalisador estruturado. 7. Metanador. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra Menezes (Orientadora). III. Abreu, César Augusto Moraes de (Coorientador). IV. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE

BCTG / 2024 - 86

FELIPE GIOVANNI GALVÃO NASCIMENTO DAS CHAGAS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR ESTRUTURADO UTILIZADO EM  
CROMATOGRAFIA GASOSA PARA METANAÇÃO DE ÓXIDOS DE CARBONO**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 29 / 02 / 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Profa. Dra. Oihane Sanz Iturralde (Examinadora Externa)  
Universidad del País Vasco

Aos amores da minha vida, Lilli, Tuco, e Lêca, que esbanjam muito amor todo tempo, aos meus pais que sempre indicaram o caminho, às minhas irmãs que apoiam as minhas loucuras e a você que acreditou.

## **AGRADECIMENTOS**

Vários familiares, amigos e cliente me perguntaram, múltiplas vezes, qual o segredo de trabalhar em horário integral, ser pai, empreender, mudar de país e, ainda por cima, estudar? Sempre respondo que não existe segredo, somente uma vontade, uma esperança. No lugar de um superpoder, eu estava sempre conversando com Deus, para saber os próximos passos, sendo incentivado por minha família, rodeado por tanta gente talentosa e fazendo a minha parte, quando podia. Mesmo assim, tive muitos momentos difíceis e nos dias mais obscuros e tristes, várias vezes, pensei em desistir. Nessa hora percebia que a SUA vontade estava me guiando para seguir em frente e deixar esses sentimentos ruins. Valeu Deus!

Lilli, você também foi fundamental nesse processo, já que sempre viveu esse sonho comigo, desde antes mesmo dele ser iniciado, ser tentado, ser feito. Sou muito feliz em dividir essa trajetória com você, te amo! Tuco e Lêca eu tinha a idade de vocês quando descobri que queria usar o Dr. no meu nome. Sempre foi um dos meus maiores sonhos de criança. Finalmente esse momento chegou. Espero que esse seja um dos grandes ensinamentos que eu possa deixar para vocês. Sonhem, sonhem grande, falem, escrevam, façam... nada é impossível. Pai, obrigado por me ensinar que nada supera o trabalho duro e que ele tem o poder de mudar uma vida inteira. Mãe, obrigado por me ensinar que a educação é uma das maiores ferramentas de transformação de todas e que o ambiente e as pessoas são determinantes para o crescimento. Lala e May, vocês estão comigo em todos os momentos desde que vocês eram bebês, brigamos muito, sorrimos, choramos sou feliz demais em ser o irmão mais velho e ter vocês por perto. Família, obrigado por toda doação, por permitirem que eu pudesse sonhar e por compartilhar cada momento! Amo vocês!

A vida também me trouxe três orientadores maravilhosos. Profa. Celmy e Prof Cesar descobriram minha faísca para a pesquisa, obrigado por tudo. Prof. Luciano, além do melhor orientador de todos, preciso confessar o quanto sou grato pela sua vida e amizade. Saiba que você é aquele irmão mais velho que a vida me deu. Você é um dos meus exemplos de ensinar e orientar por amor. Obrigado por cada um dos momentos compartilhados, cada uma das celebrações, cada uma das cobranças... Sem você, nada disso seria, minimamente, possível. Valeu a pena!

Apesar da distância, meus amigos de MRAIQ, saibam que torço muito por todos vocês. Obrigado a todos que dividiram esse período comigo. Andre, Cecília (quero

café hein), Emely, Emerson, Érica, Erillene, Evelle, Luara, Nívea e Raiane, contem comigo hoje e sempre!

Obrigado aos professores e colaboradores do DEQ-UFPE, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE, à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Destaco a importância dos meus primeiros orientadores, Prof. Schuler e Prof. Maurício. Saibam que cada instrumento que eu abri, instalei, treinei e desenvolvi, cada cliente que atendi, os métodos que desenvolvi, só foi possível por conta dessa oportunidade.

Obrigado à Agilent, aos meus colegas e líderes, que apoiaram, conseguiram materiais para facilitar o trabalho, abriram portas e compartilharam tantos momentos incríveis. Em especial à Andre, Ari, Bitoka, Camardelli, Celso, Cris, Dani, Diogenes, DoVglas, Fabi, Filipe, Flavia, Fulvio, Guto, João, John W, JVann, Katie, Linguinha, Luni, Magno, Marcel, Mario, Rachel, Robson, Romão, Rui, entre outros.

## RESUMO

As concentrações de óxidos de carbono são monitoradas em diversos mercados, com destaque para as análises ambientais, agricultura e em plantas industriais. Os cromatógrafos gasosos (CG) permitem quantificações precisas em uma faixa larga de concentração. O aparato conhecido como metanador é largamente usado em cromatógrafos gasosos para quantificar monóxido (CO) e dióxido (CO<sub>2</sub>) de carbono em baixas concentrações. Devido aos metanadores comerciais de CG, geralmente preenchidos com um catalisador comercial à base de níquel (CAT C), enfrentam limitações operacionais impostas pelas especificações do próprio CG, o presente trabalho propôs uma abordagem inovadora: criar um cartucho catalítico estruturado como alternativa aos metanadores convencionais. Comparando os dois catalisadores sintetizados (chamados de CAT H<sub>2</sub>O e CAT A) e o CAT C, os resultados revelaram um desempenho notavelmente superior do CAT A, evidenciando sua eficácia catalítica e seletividade para a conversão de óxidos de carbono em metano. Ao avaliar a massa necessária de CAT A para o processo de revestimento por imersão, verificou-se que 100 mg são suficientes para manter conversões e seletividade acima de 90%. A aplicação do catalisador CAT A em espumas metálicas FeCrAlloy de diferentes porosidades – 40 e 60 poros por polegada quadrada (ppi) – demonstrou um revestimento homogêneo, eficiente e altamente reprodutível. Em ensaios catalíticos, a espuma de 60 ppi recoberta com o CAT A exibiu uma atividade superior quando comparado aos outros cartuchos preparados. No estudo de estabilidade de área, para todas as temperaturas, o CAT A apresentou repetibilidades de 4,5% e 1,8% para CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente. O metanador cromatográfico estruturado apresenta vantagens em relação aos modelos convencionais, trazendo facilidade de substituição do leito catalítico pelo operador, redução do tempo de inatividade e proporcionando uma boa estabilidade cromatográfica .

**Palavras-chave:** dióxido de carbono; monóxido de carbono; detecção de ionização de chama; cromatografia gasosa; catalisador estruturado; metanador.

## ABSTRACT

Carbon oxide concentrations are monitored in a variety of markets, with emphasis on environmental, agriculture and industrial plants analysis. Gas chromatographs (GC) allow precise quantification over a wide concentration range. The built-in methanizers operation range is applicable for very low monoxide (CO) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentrations. Commercial GC methanizers are usually packed with a nickel based catalytic powder (CAT C), that brings operational limitations. The present work introduces a revolutionary alternative: the development of a structured catalytic cartridge as an alternative to conventional methanizers. Comparisons between the two synthesized catalysts (CAT H<sub>2</sub>O and CAT A) towards the commercial catalysts, revealed a superior performance of CAT A, providing high catalytic activity and selectivity of carbon oxides conversion to methane. The CAT A mass evaluation necessary for the washcoating process, showed that 100 mg are sufficient to keep the conversions and selectivity above 90%. CAT A catalyst was deposited in metal foams different porosities – 40 and 60 pores per square inch (ppi) – and demonstrated a homogeneous, efficient, and highly reproducible coating. After catalytic tests, 60 ppi foam coated with CAT A exhibited superior activity when compared to other prepared cartridges. CAT A area stability tests, for all temperatures, showed repeatability of 4.5% and 1.8% for CO and CO<sub>2</sub>, respectively. The structured chromatographic methanizer has advantages over conventional models, making it easy for the operator to replace the catalytic bed, reducing downtime and providing good chromatographic stability.

**Keywords:** carbon dioxide; carbon monoxide; flame ionization detection; gas chromatography; structured catalyst; methanizer

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ciclo de carbono para CO e CO <sub>2</sub> .....	34
Figura 2.2 – Evolução dos níveis de CO na atmosfera .....	34
Figura 2.3 – Evolução dos níveis de CO <sub>2</sub> na atmosfera entre os anos de 1750 e 2021 .....	34
Figura 2.4 – Interação entre os principais processos de hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	42
Figura 2.5 – Esquema de produção de hidrogênio verde.....	43
Figura 2.6 – Preço de mercado de determinados itens provenientes da reciclagem de CO <sub>2</sub> em função do valor energético. As linhas pontilhadas representam os custos mínimos de energia e CO <sub>2</sub> . Os custos de capital não são considerados. ....	43
Figura 2.7 – Destaques dos metais que são ativos para a metanação .....	47
Figura 2.8 – A influência dos metais nas reações de Hidrogenação .....	50
Figura 2.9 – Representação do catalisador estruturado e suas camadas.....	58
Figura 2.10 – Leitos catalíticos com empacotamento convencional (a), monolitos com canais paralelos (b), estruturas celulares periódicas abertas (c) e com espumas com poros interconectados (d). ....	60
Figura 2.11 – Monolitos construído a partir de malhas metálicas. (a) As malhas são instaladas paralelamente no suporte do monolito e (b) a malha é moldada e enrolada durante a construção do monolito.....	61
Figura 2.12 – Espumas estruturadas. (a) Micrografia mostrando a sua estrutura interna. (b) representação do fluido passando de forma tortuosa dentro da estrutura.....	61
Figura 2.13 – Etapas da Fundição por Investimento .....	62
Figura 2.14 – Etapas da Fundição em Torno de Espaçadores .....	62
Figura 2.15 – Etapas da Replicação da Espuma .....	63
Figura 2.16 – Micrografias obtidas da (a,b) malha de latão bruta e (c,d) após o tratamento térmico da superfície da malha de latão. ....	67
Figura 2.17 – Micrografias obtidas da (a,b) malha metálicas bruta e (c,d) após o aumento da rugosidade da superfície da malha de aço inox. ....	68
Figura 2.18 – Representação genérica das etapas de síntese através do método Sol-Gel.....	70

Figura 2.19 – Representação das etapas de <i>washcoating</i> (a) mostrando a interação da suspensão com a estrutura; (b) após a remoção do excesso e início da secagem (c) camada catalítica seca, mostrando a interação do catalisador e os <i>binders</i> .....	72
Figura 2.20 – Representação do ponto isoelétrico .....	73
Figura 2.21 – Representação das etapas de <i>washcoating</i> .....	74
Figura 2.22 – Sistema para realização do <i>Washcoating</i> . .....	75
Figura 2.23 – Imagem do monolito com a deposição do catalisador para Fischer-Tropsch .....	75
Figura 2.24 – Imagem do monolito destacando o excesso de catalisador a base de CeO <sub>2</sub> .....	76
Figura 2.25 – Reator estruturado com aquecimento elétrico interno. (a) representação esquemática e foto do reator com o catalisador estruturado e (b) imagens MEV típicas do catalisador RuNi/NF .....	77
Figura 2.26 – Duas placas de aço inox 316 L com micro canais; a) Escala de desenho em milímetros, b) Após as imersões no revestimento, c) Após a calcinação à 500 °C e d) Montagem do reator usando solda a laser.....	78
Figura 2.27 – Catalisador estruturado em espiral (a) e sua instalação no reator (b). .....	79
Figura 2.28 – Metanador como reator pós-coluna.....	81
Figura 2.29 – Análise de gases do efeito estufa – válvula/metanador/FID.....	82
Figura 2.30 – Análise de gases dissolvidos em óleo de transformador TCD/metanador/FID.....	82
Figura 2.31 – Análise de gases produzidos por tecnologias de dióxido de carbono .....	83
Figura 2.32 – Desenho do metanador da Hewlett Packard Inc. ....	84
Figura 2.33 – Atualização nas conexões de gases entre as tubulações e EPC.....	85
Figura 2.34 – Desenho do metanador da Thermo Fisher Scientific Inc.....	85
Figura 2.35 – Detalhamento do (a) Metanador e (b) tubo catalítico de 1/4” .....	86
Figura 2.36 – Desenho do (a) metanador da SRI Instruments e (b) os tipos de Jets comercializados.....	86
Figura 2.37 – Metanador de Activated Research Company, LLC .....	87
Figura 2.38 – Esquema do detector de carbono quantitativo .....	88

Figura 3.1 – Etapas de preparação. (a) placas antes da calcinação, (b) placas após calcinação .....	92
Figura 3.2 – Aparato para washcoating.....	93
Figura 3.3 – Etapas de recobrimento das placas .....	94
Figura 3.4 – Esquema do reator de síntese 4L .....	95
Figura 3.5 – Variáveis usadas no recobrimento das espumas .....	96
Figura 3.6 – Preparação de espumas metálicas. (a) Espumas de 40 e 60 ppi com 16 mm x 30 mm (b) espumas com 3,3 mm x 25 mm (c) separação após o dimensionamento final (d) fixação da espuma no suporte metálico.....	97
Figura 3.7 – Configuração original do CG 7890 .....	106
Figura 3.8 – Modificação do CG 7890 para usar o metanador como reator de leito fixo em sistema de fluxo contínuo, com controle autônomo e controle remoto .....	107
Figura 3.9 – Configuração do CG 7890 para os testes cromatográficos.....	108
Figura 3.10 – Detalhes do metanador cromatográfico. (a) metanador usado nos testes, (b) detalhamento do empacotamento interno do metanador e (c) desenho esquemático do metanador.....	111
Figura 3.11 – Sequência de atividades para a troca do leito catalítico.....	111
Figura 3.12 – Representação dos espaçadores para fixação do catalisador estruturado.....	115
Figura 4.1 – Difratomogramas de raios-X do CAT C, detalhando os picos de (a) terra diatomácea e de (b) Ni. ....	123
Figura 4.2 – Difratomogramas de raios-X do CAT H <sub>2</sub> O e CAT A, detalhando os picos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , de Ni e de Co. ....	125
Figura 4.3 – Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> (a) e distribuição de poros (b) dos catalisadores em pó CAT H <sub>2</sub> O e CAT A.....	127
Figura 4.4 – Imagens de MEV do CAT C em pó com aumentos de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 15000x.....	129
Figura 4.5 – Imagens de MEV do CAT H <sub>2</sub> O em pó com aumentos de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 15000x e (d) 20000x.....	130
Figura 4.6 – Imagens de MEV do CAT A em pó com aumentos de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.....	131

Figura 4.7 – Número de recobrimentos necessários para atingir 1mg de catalisador, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20 .....	133
Figura 4.8 – Evolução da massa de catalisador aderida após 5 recobrimentos, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20 .....	134
Figura 4.9 – Evolução da carga específica (mg/cm <sup>2</sup> ) do recobrimento de placas, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20 .....	135
Figura 4.10 – Evolução da massa de catalisador aderida após calcinação e teste de aderência, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20 .....	138
Figura 4.11 –Metanação usando CAT C, CAT H <sub>2</sub> O e CAT A. (a) conversão de CO, (b) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (c) seletividade de, (d) conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO .....	140
Figura 4.12 – Estabilidade da concentração de CO para (a) CAT C, (b) CAT H <sub>2</sub> O e (c) CAT A, a concentração do CH <sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H <sub>2</sub> O e (f) CAT A e a concentração do CO <sub>2</sub> para (g) CAT C, (h) CAT H <sub>2</sub> O e (i) CAT A .....	144
Figura 4.13 – Estabilidade da concentração de CO <sub>2</sub> para (a) CAT C, (b) CAT H <sub>2</sub> O e (c) CAT A, da concentração do CH <sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H <sub>2</sub> O e (f) CAT A e da concentração do CO para (g) CAT C, (h) CAT H <sub>2</sub> O e (i) CAT A .....	145
Figura 4.14 – Efeito da vazão na metanação de CO. Conversão de CO para (a) CAT C, (b) CAT H <sub>2</sub> O e (c) CAT A, seletividade de CH <sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H <sub>2</sub> O e (f) CAT A, e seletividade de CO <sub>2</sub> para (g) CAT C, (h) CAT H <sub>2</sub> O e (i) CAT A .....	148
Figura 4.15 – Efeito da vazão na metanação de CO <sub>2</sub> . Conversão de CO para (a) CAT C, (b) CAT H <sub>2</sub> O e (c) CAT A, seletividade de CH <sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H <sub>2</sub> O e (f) CAT A, e Seletividade de CO <sub>2</sub> para (g) CAT C, (h) CAT H <sub>2</sub> O e (i) CAT A .....	149

Figura 4.16 – Evoluções das frações molares nas reações de metanação de CO, para (a) CAT C, (b) CAT H <sub>2</sub> O e (c) CAT A, e nas reações de metanação de CO <sub>2</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H <sub>2</sub> O e (f) CAT A .....	150
Figura 4.17 – Efeito da massa na metanação do CAT A. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO.....	152
Figura 4.18 – Influência da massa na (a) conversão de CO e (b) conversão de CO <sub>2</sub> , nas temperaturas variando entre 325 °C e 400 °C.....	153
Figura 4.19 –Catalisadores sintetizados sem e com <i>scale up</i> . (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO.....	154
Figura 4.20 – Ponto isoelétrico do CAT A .....	155
Figura 4.21 – Recobrimento das espumas de FeCrAlloy, 40 ppi e 60 ppi, variando o Percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador. ....	157
Figura 4.22 – Duplicatas do recobrimento das espumas de 40 ppi, variando o percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.....	158
Figura 4.23 – Duplicatas do recobrimento das espumas de 40 ppi, variando o percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.....	159
Figura 4.24 – Cargas específicas para as espumas de 40 ppi e 60 ppi, variando o percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.....	160
Figura 4.25 – Replicadas do recobrimento do CAT A P60 SC20.....	162
Figura 4.26 – Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> (a) e distribuição de poros (b) do CAT A em pó e dos catalisadores estruturados recobertos.....	165
Figura 4.27 – Influência da massa na (a) conversão de CO e (b) conversão de CO <sub>2</sub> , nas temperaturas variando entre 325 °C e 400 °C.....	166
Figura 4.28 – Influência do percentual de sólidos na metanação de CO e CO <sub>2</sub> . (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de	

CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO .....	168
Figura 4.29 – Influência da massa na metanação de CO e CO <sub>2</sub> , usando cartuchos não calcinados após o recobrimento. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO.....	169
Figura 4.30 – Influência da massa na metanação de CO e CO <sub>2</sub> , usando cartuchos calcinados após o recobrimento. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO.....	171
Figura 4.31 – Efeito da calcinação nos cartuchos de metanação. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO .....	172
Figura 4.32 – Reuso do CAT A P60 M100 SC20 R. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> , (c) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH <sub>4</sub> da conversão de CO <sub>2</sub> , (e) seletividade de CO <sub>2</sub> e (f) seletividade de CO.....	175
Figura 4.33 – Metanação competitiva usando CAT A P60 M100 SC20 R. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO <sub>2</sub> e (c) seletividade de CH <sub>4</sub> . .....	176
Figura 4.34 – Estabilidade do CAT A P60 M100 SC20 R na metanação competitiva.....	177
Figura 4.35 – Estabilidade cromatográfica das injeções de CO e CO <sub>2</sub> , usando o (a) CAT C e o (b) CAT A estruturado.....	179
Figura 4.36 – Curvas de calibração do (a) CO e (b) CO <sub>2</sub> usando o CAT A estruturado e o FID. ....	180
Figura 4.37 – Comparação das áreas das amostras contendo CO, CO <sub>2</sub> , etileno, acetileno e etano em diversas temperaturas de reação, usando o CAT C (a) e o CAT A estruturado .....	181

Figura 4.38 – Curvas de largura do pico ( $\omega_h$ ) nas análises de (a) CO e (b) CO <sub>2</sub> e curvas de simetria de picos nas análises de (a) CO e (b) CO <sub>2</sub> com o CAT A estruturado .....	182
Figura A.1 – Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> (a) e distribuição de poros (b) do CAT A em pó e dos catalisadores estruturados recobertos.....	211

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Dados termodinâmicos das principais reações de hidrogenação de CO e CO <sub>2</sub> .....	41
Tabela 2.2 – Álcoois e hidrocarbonetos a partir da hidrogenação de CO e CO <sub>2</sub> .....	41
Tabela 2.3 – Tratamentos térmicos relatados sobre diferentes ligas metálicas .....	68
Tabela 2.4 – Principais matrizes para quantificação de CO e CO <sub>2</sub> via CG. ....	81
Tabela 3.1 – Nomenclatura das estruturas após o recobrimento das espumas com 50 mg do CAT A.....	99
Tabela 3.2 – Composição final das misturas usadas nos testes catalíticos .....	109
Tabela 3.3 – Temperaturas utilizadas nas reações com os pós.....	113
Tabela 3.4 – Identificação das vazões estudadas no teste catalítico .....	113
Tabela 3.5 – Temperaturas usadas nas reações dos catalisadores estruturados...	116
Tabela 3.6 – Massas avaliadas do CAT A.....	116
Tabela 3.7 – Temperaturas usadas nas reações dos catalisadores estruturados...	117
Tabela 3.8 – Composição final das misturas usadas nos testes catalíticos .....	120
Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas para o CAT C, CAT H <sub>2</sub> O e CAT A. ....	121
Tabela 4.2 – Diâmetros de cristais de Ni <sup>0</sup> para o CAT C, CAT H <sub>2</sub> O e CAT A calculados pela equação de Scherrer.....	126
Tabela 4.3 – Propriedades texturais do CAT A e das espumas recobertas. ....	127
Tabela 4.4 – Comparação dos resultados obtidos por AA e EDS .....	132
Tabela 4.5 – Resultados do recobrimento e calcinação das placas.....	136
Tabela 4.6 – % Médio de massa retida após teste de aderência .....	137
Tabela 4.7 – Percentual de sólidos totais obtidos em triplicata .....	156
Tabela 4.8 – Cargas específicas por recobrimento, com detalhes operacionais da porosidade, percentual de sólidos e a técnica de retirada do excesso.....	160
Tabela 4.9 – Resultados do recobrimento e calcinação das placas.....	162
Tabela 4.10 – % Médio de massa retida após teste de aderência .....	163
Tabela 4.11 – Propriedades texturais do CAT A e das espumas recobertas. ....	164
Tabela A-1 – Frações molares de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e outros dos balanços de massas para a reação de CO <sub>2</sub> em várias vazões, usando o CAT C, CAT H <sub>2</sub> O e CAT A.....	208

Tabela A-2 – Frações molares de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e outros dos balanços de massas para a reação de CO <sub>2</sub> em várias vazões, usando o CAT C, CAT H <sub>2</sub> O e CAT A.....	209
Tabela A-3 – Propriedades texturais do CAT A e do CAT A do <i>Scale Up</i> .....	210

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Tridimensional
3DFD	Fibra tridimensional
AA	Espectroscopia de absorção atômica
ads	Adsorvido
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CAT A	Catalisador sintetizado e lavado com hidróxido de amônio
CAT C	Catalisador comercial
CAT H <sub>2</sub> O	Catalisador sintetizado e lavado com água
CG	Cromatografia gasosa
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X
EPC	Controladores eletrônicos de pressão
FeCrAlloy	Liga metálica que contém ferro, cromo e alumínio em maior quantidade
FID	Detector de ionização de chamas
ICSD	Inorganic crystal structure database
LAMSA	Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura com tecnologia de feixe principal de elétrons
MRAIQ	Laboratório de Microreatores Aplicados à Indústria Química
OPM	Oxidação parcial do metano
P40	Espuma com porosidade de 40 ppi
P60	Espuma com porosidade de 60 ppi
PCM	Módulo de controle de pressão
PVA	Álcool polivinílico
RAM	Reforma autotérmica do Metano
RSD	Desvio padrão relativo
RSM	Reforma seca do metano

RVM	Reforma a vapor do metano
RWGS	Reversa de Water-Gas-Shift
SC	Percentual de sólidos totais
SOL	Solução coloidal
TCD	Detector de condutividade térmica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
WGS	Water-Gas-Shift

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
% mol	Percentual molar
”	polegada
°	Grau de difração
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
µm	Micrômetro
Ag	Prata
Al(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio (alumina)
Ar	Argônio
C	Carbono ou carvão sólido
C	Centrifugado
C <sub>2</sub> +	Hidrocarbonetos com dois carbonos ou mais
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Acetileno
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etileno
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propileno
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Glicose
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzeno
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cério (céria)
Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	Óxido misto de cério e zircônio, onde 0 ≤ x ≤ 1
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>4</sub>	Metano
CH <sub>4</sub>	Metano
cm	Centímetro
cm/min	Centímetro por minuto
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
cm <sup>3</sup> /g	Centímetro cúbico por grama

Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
Co(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cobalto
Co <sup>0</sup>	Cobalto metálico
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de cobalto (II, III)
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Aluminato de cobalto
CoO	Óxido de cobalto (II)
cos	cosseno
Cr	Cromo
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de cromo
Cu	Cobre
D <sub>p</sub>	Diâmetro de poros
Fe	Ferro
g	Gramas
g/cm <sup>3</sup>	Gramas por centímetro cúbico
g/mol	Gramas por mol
h	Hora
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub>	Razão molar entre o hidrogênio e óxido de carbono, sendo x=1 para CO e x=2 para CO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	Água
HCl	Ácido clorídrico
He	Hélio
Hf	Háfnio
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
Hz	Hertz
in <sup>2</sup>	Polegada quadrada
Ir	Írídio
J5	Jateado após 5 minutos de secagem na estufa
k	Fator de forma adimensional
K	Kelvin
kmol/m <sup>3</sup>	Quilomol por metro cúbico

KOH	Hidróxido de potássio
kV	Quilovolts
L	Litro
M	Molar
m/m	Mássico
m <sup>2</sup> /g	Metro quadrado por grama
mA	Miliampere
m <sub>calcinada</sub>	Massa calcinada
m <sub>D</sub>	Massa do catalisador depositada antes do teste de aderência
mg	Miligrama
Mg	Magnésio
mg/cm <sup>2</sup>	Miligrama por centímetro quadrado
min	Minuto
mL	Mililitro
mL/min	Vazão em mililitro por minuto
mm	Milímetro
mm/s	Milímetro por segundo
Mn	Manganês
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cromato de manganês
Mo	Molibdênio
mol/m <sup>3</sup>	Mol por metro cúbico
m <sub>R</sub>	Massa remanescente de catalisador após o teste de aderência
m <sub>seca</sub>	Massa do material seco
m <sub>suspensão</sub>	Massa de 1 mL suspensão
n	Número de injeções ou repetições
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
NC	Não centrifugado
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônio
Ni	Níquel
Ni(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de níquel

Ni <sup>0</sup>	Níquel metálico
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Aluminato de níquel
NiO	Óxido de níquel
nm	Nanômetro
O <sub>2</sub>	Oxigênio
Os <sup>-</sup>	Ósmio
P	Pressão no tubo de amostra
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa
P <sub>0</sub>	Pressão de saturação do adsorvente a temperatura da medida
Pd	Paládio
ppb	Partes por bilhão
ppi	Pores per inch
ppm	Partes por milhão
PS	Percentual de sólidos podendo ter 5%, 10% e 20%
Pt	Platina
R	Catalisador não-calcinado
Re	Renio
Rh	Ródio
rpm	Rotações por minuto
Ru	Rutênio
s	segundo
S <sub>BET</sub>	Superfície específica
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silício (sílica)
Ti	Titânio
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio (titânia)
<i>TM</i>	Trademark
u.a.	Unidade adimensional
v/v	Volumétrico
V <sub>p</sub>	Volume total de poros
W	Watts
x	Porosidade de 40 ou 60 ppi
y	percentual de sólido de 5%, 10% ou 20%

Y	Ítrio
z	tipo de retirada de excesso do sólido, podendo ser C, NC ou J5
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
Zr	Zircônio
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de zircônio (zircônia)
α	Tipo de alumina
β	Largura à meia altura do pico de difração com maior intensidade
γ	Tipo de alumina
δ	Tipo de alumina
η	Tipo de alumina
θ	Ângulo de difração
θ	Tipo de alumina
κ	Tipo de alumina
λ	Comprimento de onda
ω <sub>h</sub>	Largura à meia altura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>33</b>
2.1	ÓXIDOS DE CARBONO E SUAS FONTES .....	33
2.1.1	<b>Principais reações industriais para obtenção do monóxido de carbono .....</b>	<b>36</b>
2.1.2	<b>Principais reações industriais para obtenção do dióxido de carbono .....</b>	<b>38</b>
2.2	HIDROGENAÇÃO DOS OXIDOS DE CARBONOS .....	40
2.2.1	<b>Hidrogenação seletiva a metano.....</b>	<b>44</b>
2.3	CATALISADORES DE METANAÇÃO .....	46
2.3.1	<b>Os principais metais usados na metanação .....</b>	<b>46</b>
2.3.2	<b>Catalisadores bimetálicos para hidrogenação de óxidos de carbono .....</b>	<b>50</b>
2.3.3	<b>Efeito dos suportes .....</b>	<b>53</b>
2.3.4	<b>Influência da calcinação e da redução na estabilidade dos catalisadores.....</b>	<b>56</b>
2.4	CATALISADORES ESTRUTURADOS .....	57
2.4.1	<b>Tipos e <i>designs</i> de estruturas.....</b>	<b>59</b>
2.4.2	<b>Substratos utilizados na fabricação de estruturas.....</b>	<b>63</b>
2.4.3	<b>Recobrimento catalítico das estruturas .....</b>	<b>66</b>
2.4.3.1	Preparação da estrutura .....	66
2.4.3.2	Preparação da suspensão catalítica.....	69
2.4.3.3	Metodologia utilizada na técnica de <i>washcoating</i> .....	73
2.4.4	<b>Exemplos de reatores estruturados para Metanação .....</b>	<b>77</b>
2.5	CROMATOGRAFIA GASOSA E OS ÓXIDOS DE CARBONO .....	79
2.5.1	<b>Configurações mais usadas para quantificar CO e CO<sub>2</sub> via cromatografia gasosa .....</b>	<b>80</b>
2.5.2	<b>Principais modelos comerciais de metanadores acoplados ao CG .....</b>	<b>83</b>
2.5.3	<b>Novas tendências de metanadores cromatográficos.....</b>	<b>87</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>89</b>

3.1	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR METÁLICO POR CO-PRECIPITAÇÃO.....	89
3.2	RECOBRIMENTO USANDO O MÉTODO <i>ALL-IN-ONE</i> .....	90
3.2.1	<b>Preparação das suspensões catalíticas via <i>All-in-One</i></b> .....	<b>91</b>
3.2.2	<b>Preparação das placas de FeCrAlloy</b> .....	<b>91</b>
3.2.3	<b>Recobrimento das placas de FeCrAlloy</b> .....	<b>92</b>
3.3	<i>SCALE UP</i> DA SÍNTESE DO CATALISADOR .....	94
3.4	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR ESTRUTURADO EM ESPUMAS .....	95
3.4.1	<b>Dimensionamento e tratamento das espumas</b> .....	<b>96</b>
3.4.2	<b>Suspensão catalítica para recobrir as espumas</b> .....	<b>97</b>
3.4.3	<b>Recobrimento das espumas para avaliar as suspensões</b> .....	<b>98</b>
3.4.4	<b>Recobrimento das espumas para os testes catalíticos</b> .....	<b>100</b>
3.5	TESTE DE ADERÊNCIA .....	100
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	101
3.6.1	<b>Espectrofotometria de absorção atômica</b> .....	<b>102</b>
3.6.2	<b>Difração de raios-X</b> .....	<b>102</b>
3.6.3	<b>Adsorção de nitrogênio</b> .....	<b>103</b>
3.6.4	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>104</b>
3.7	INFRAESTRUTURA PARA OS TESTES CATALÍTICOS.....	105
3.7.1	<b>Cromatógrafo gasoso modificado para reações em fluxo contínuo</b> .....	<b>105</b>
3.7.2	<b>Cromatógrafo gasoso para injeções de TCD/metanador/FID em série</b> .....	<b>107</b>
3.7.3	<b>Preparação das misturas gasosas</b> .....	<b>108</b>
3.8	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ .....	109
3.8.1	<b>Montagem do leito catalítico de pós no metanador do CG</b> .....	<b>110</b>
3.8.2	<b>Condições operacionais para os catalisadores em pó</b> .....	<b>112</b>
3.8.3	<b>Influência da vazão no desempenho catalítica</b> .....	<b>113</b>
3.9	TESTES CATALÍTICOS COM ESPUMAS .....	114
3.9.1	<b>Alterações na unidade de metanação para catalisadores estruturados</b> .....	<b>114</b>
3.9.2	<b>Condições operacionais para os catalisadores estruturados</b> .....	<b>115</b>
3.9.3	<b>Efeito da massa no desempenho Catalítico do CAT A em pó</b> .....	<b>116</b>
3.9.4	<b>Impacto do <i>scale up</i> na <i>performance</i> do CAT A</b> .....	<b>116</b>

3.9.5	<b>Influência do recobrimento no desempenho dos catalisadores estruturados.....</b>	<b>117</b>
3.9.6	<b>Reações de Reuso.....</b>	<b>118</b>
3.9.7	<b>Reações competitivas entre CO e CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>118</b>
3.10	<b>AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO METANADOR ESTRUTURADO .....</b>	<b>119</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>121</b>
4.1	<b>CATALISADORES EM PÓ PARA METANAÇÃO.....</b>	<b>121</b>
4.1.1	<b>Análise química da composição metálica dos catalisadores em pó .....</b>	<b>121</b>
4.1.2	<b>Difração de raios-X.....</b>	<b>122</b>
4.1.3	<b>Adsorção de nitrogênio .....</b>	<b>126</b>
4.1.4	<b>Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores em pó .....</b>	<b>128</b>
4.2	<b>RECOBRIMENTO DE PLACAS USANDO O MÉTODO <i>ALL-IN-ONE</i> .....</b>	<b>132</b>
4.2.1	<b>Recobrimentos de 1,0 mg de catalisador nas placas de FeCrAlloy .....</b>	<b>132</b>
4.2.2	<b>Massa aderida após 5 recobrimentos.....</b>	<b>134</b>
4.2.3	<b>Calcinação da estrutura e aderência .....</b>	<b>136</b>
4.3	<b>TESTES CINÉTICOS DOS CATALISADORES EM PÓ.....</b>	<b>138</b>
4.3.1	<b>Uso de catalisadores em pó na metanação de óxidos de carbono .....</b>	<b>139</b>
4.3.2	<b>Estabilidade dos catalisadores em pó.....</b>	<b>142</b>
4.3.3	<b>Efeito da vazão na metanação dos catalisadores em pó .....</b>	<b>146</b>
4.3.4	<b>Escolha do catalisador em pó para os recobrimentos .....</b>	<b>150</b>
4.4	<b>RECOBRIMENTO DOS METANADORES ESTRUTURADOS .....</b>	<b>150</b>
4.4.1	<b>Escolha da massa de CAT A na conversão dos óxidos de carbono .....</b>	<b>151</b>
4.4.2	<b><i>Scale-up</i> do catalisador CAT A .....</b>	<b>153</b>
4.4.3	<b>Preparação das suspensões catalíticas .....</b>	<b>155</b>
4.4.4	<b>Recobrimento das espumas metálicas metanadores estruturados.....</b>	<b>157</b>
4.4.5	<b>Recobrimento das espumas metálicas metanadores estruturados.....</b>	<b>161</b>
4.4.6	<b>Efeito da calcinação e aderência das espumas.....</b>	<b>161</b>

4.4.7	<b>Caracterização dos catalisadores estruturados</b> .....	163
4.5	<b>TESTES CATALÍTICOS USANDO OS CARTUCHOS DE METANAÇÃO</b> .....	167
4.5.1	<b>Efeito do percentual de sólidos</b> .....	167
4.5.2	<b>Efeito da massa no filme catalítico</b> .....	169
4.5.3	<b>Efeito da calcinação</b> .....	171
4.5.3	<b>Comparações dos catalisadores estruturados</b> .....	173
4.5.4	<b>Reuso dos catalisadores</b> .....	174
4.5.5	<b>Uso do cartucho de metanação na co-metanação do CO e CO<sub>2</sub></b> .....	176
4.6	<b>AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA USANDO OS CARTUCHOS DE METANAÇÃO</b> .....	178
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	183
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	185
	<b>APÊNDICE A - ARTIGO PUBLICADO EM REVISTA</b> .....	205
	<b>APÊNDICE B - PATENTE DEPOSITADA</b> .....	206
	<b>APÊNDICE C - BALANÇO DE MASSAS DAS REAÇÕES DE METANAÇÃO</b> .....	208
	<b>APÊNDICE D - CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS</b> .....	210
	<b>ANEXO A – TIPOS DE ISOTERMAS DE FISISSORÇÃO</b> .....	211

# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diversos países estão se empenhando para reduzir drasticamente, ou até zerar, os níveis de emissão de carbono para a atmosfera (Bodansky, 2016; Lindsey, 2022; Mace; Verheyen, 2016). O lançamento de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) no meio ambiente impacta diretamente no efeito estufa e na qualidade de vida dos seres vivos (Manisalidis *et al.*, 2020; Taub, 2010; Zhu *et al.*, 2017). Dada a importância do assunto, o monitoramento desses gases tem se intensificado nas indústrias, lavouras, no manejo de animais, nas camadas atmosféricas, entre outros (Hotchkiss *et al.*, 2015; Reynolds *et al.*, 2015; Shah; Mishra, 2016). Somente em 2022, a concentração atmosférica do CO<sub>2</sub> está 149% acima dos índices pré-industriais (Nunes, 2023; Stein, 2022).

Além do monitoramento frequente das emissões atmosféricas (Chung *et al.*, 2003; Ekeberg *et al.*, 2004; Herberger *et al.*, 2010), indústrias de bebidas, de geração e transmissão de energia, petróleo e petroquímica, entre outras, necessitam controlar esses gases para obter a máxima otimização e desempenho do processo fabril, minimizando os custos desnecessários na operação, reduzindo trocas indesejadas de materiais e evitando acidentes fatais (Deshmukh *et al.*, 2015; Kittel *et al.*, 2009; Koulountzios *et al.*, 2021; Pasetto *et al.*, 2019; Sigrist *et al.*, 2008).

A cromatografia gasosa (CG) permite a separação e quantificação individual do CO e CO<sub>2</sub>, em um tempo de análise aceitável, com uma ampla faixa de concentração (Korytár *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2018; Ueta *et al.*, 2013). O detector mais usado para as quantificações de óxidos de carbono no CG é o detector de condutividade térmica (TCD), que opera na faixa de concentração variando de cerca de 100 partes por milhão (ppm) à % molar. Para concentrações bem mais baixas, os óxidos de carbono são convertidos em metano, com posterior quantificação pelo detector de ionização de chama (FID) (Spanjers *et al.*, 2017). Para tornar isso possível, é usado um catalisador à base de níquel, conhecido como metanador (Kamiński *et al.*, 2003; Ueta *et al.*, 2013; Xiuqi *et al.*, 1988).

Cada fabricante de CG desenvolveu seu próprio metanador e as condições de operação são distintas. Normalmente, eles são cilíndricos, usinados com tubos de inox ou cobre, no qual o catalisador em pó é fixado com lã de vidro (Zeeuw; Luong, 2002). No entanto, o procedimento de montagem do leito catalítico é lento, completamente

manual, de difícil padronização, dependente da perícia dos usuários e usa temperaturas altas, o que dificulta o uso de instrumentos que têm limites de temperatura.

Uma excelente alternativa aos catalisadores convencionais, são os sistemas catalíticos estruturados, ou seja, estruturas 3D recobertas com o catalisador específico para a reação de interesse (Almeida *et al.*, 2011; Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Egana *et al.*, 2018; Ribeiro *et al.*, 2023). As estruturas fabricadas de metais são preferíveis por serem compatíveis com as altas temperaturas da metanação, pela facilidade de construção das estruturas, por serem obtidos em diversas formas geométricas e tamanhos variados, terem alta resistência mecânica e facilidade de criação de rugosidade na superfície para facilitar a aderência do catalisador (Cybulski; Moulijn, 2006). Dentre as diversas estruturas, as espumas metálicas com poros interconectados vêm se destacando pela sua versatilidade. Elas apresentam excelentes características como: baixas densidades, resistentes, podem ser criadas por diferentes tipos de materiais com múltiplas geometrias, dimensões de poros e altas áreas superficiais (da Silva *et al.*, 2022b; Egana *et al.*, 2018)

Para a construção dos sistemas estruturados, o processo de recobrimento da estrutura metálica é tão ou mais importante do que a escolha da estrutura. A técnica de *washcoating*, também conhecida como *dipcoating*, é a técnica mais barata, versátil e popular dentre as possíveis técnicas de recobrimento (Balzarotti *et al.*, 2019a). Ela se baseia na imersão da estrutura em uma suspensão homogênea, formada basicamente por solvente (geralmente água), aditivos e catalisador de interesse, visando a criação de uma capa catalítica uniforme e aderente na superfície da estrutura. Para essa aderência ser bem-sucedida, é necessário definir algumas variáveis importantes, tais como: a quantidade de sólidos totais, o pH da suspensão, a velocidade de imersão, entre outros (Almeida *et al.*, 2010, 2011; Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2023)

Poucos reatores foram desenvolvidos e aplicados à cromatografia gasosa, mostrando como esse segmento tem potencial de ser explorado futuramente. Nessa área, os mais recentes avanços foram desenvolvidos pela Activated Research Company (2018), que desenvolveram microreatores construídos por impressoras 3D metálicas e empacotados com catalisadores em pó, sem uso de qualquer tipo de catalisador estruturado. Não foram encontrados registros de uso de catalisadores

estruturados aplicados na cromatografia gasosa, reforçando que trabalhos nessa área trazem bastante originalidade ao tema e permitem a difusão de uma nova tecnologia.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a substituição do leito catalítico usado nos metanadores convencionais, utilizados em cromatografia gasosa, por um sistema catalítico estruturado. Mais especificamente, tal sistema catalítico deve ser desenvolvido usando espumas metálicas recobertas com catalisador de hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub>. Para tanto, uma estrutura foi construída com configurações compatíveis com os metanadores comerciais instalados nos cromatógrafos gasosos (CG), garantindo sua utilização sem alterar a construção comercial do instrumento.

Os seguintes objetivos específicos foram considerados durante o presente trabalho:

- Preparar e caracterizar catalisadores tradicionais (em pó) e estruturados do tipo espumas metálicas;
- Testar a *performance* do catalisador comercial e dos catalisadores sintetizados frente às reações de metanação, usando diferentes misturas gasosas;
- Estudar o efeito das variáveis na preparação catalisadores estruturados, tais como: porosidade da espuma, percentual de sólidos totais, uso de aditivos e de surfactantes, a técnica usada para remover o excesso de catalisador, a influência de calcinação e a massa aderida à estrutura;
- Avaliar a viabilidade dos catalisadores tradicionais nos sistemas estruturados, considerando os aspectos tamanho, desempenho catalítico e durabilidade;
- Comparar o desempenho dos catalisadores tradicionais e os suportados em espumas nas reações de metanação de CO e CO<sub>2</sub>. Avaliando suas conversões e seletividades à metano, estabilidade catalítica, influência da massa de catalisador, da vazão e da temperatura na produção de metano.
- Utilizar o catalisador estruturado como metanador cromatográfico instalado em série com o TCD e FID, com o objetivo de avaliar a conversão do CO e CO<sub>2</sub> frente a uma mistura padrão mais complexa.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Em 1902, Paul Sabatier e Jean Baptiste Senderens publicaram o estudo *Nouvelles synthèses du methane*, mostrando que é possível produzir metano a partir de óxidos de carbono. Tal estudo evoluiu, significativamente, durante os séculos XX e XXI, encontrando diversas aplicações industriais, inclusive, nos instrumentos de Cromatografia Gasosa. Além disso, com o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e novos designers de reatores, fica evidente que existem inúmeras oportunidades de inovação dos modelos de reatores atuais, ou o desenvolvimento de novas tendências.

No presente capítulo, serão detalhados a reação de metanação, as suas principais aplicações, os avanços tecnológicos associados à reação e a sua relação com os instrumentos de cromatografia gasosa.

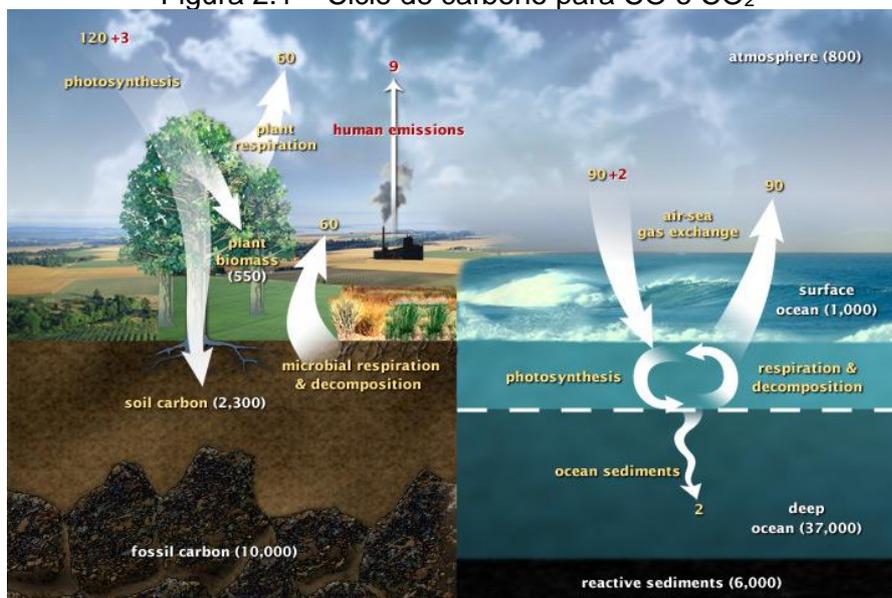
### 2.1 ÓXIDOS DE CARBONO E SUAS FONTES

Os óxidos de carbono são naturalmente encontrados no meio ambiente, fazendo parte, direta ou indiretamente, dos gases do efeito estufa e estão atrelados ao ciclo de carbono (Figura 2.1) (Riebeek; Simmon, 2011). Nos últimos 150 anos, houve um aumento significativo das concentrações de monóxido (CO) e dióxido (CO<sub>2</sub>) de carbono, provenientes da atividade humana e industrialização (US EPA, 2022). Tal avanço desencadeou o aparecimento de problemas indesejados provocados pela emissão em grande escala (Von Schneidemesser *et al.*, 2015). Na atmosfera, o excesso de carbono impacta no aumento da temperatura global, em problemas respiratórios na população, chuvas ácidas, entre outros. Nos oceanos e rios, aumenta a acidez da água, colocando toda a vida marinha em risco (Riebeek; Simmon, 2011).

A concentração de CO apresentou uma notável evolução ao longo das últimas quatro décadas, registrando uma significativa transformação desde 1980 até 2020 (Figura 2.2). Desde o ano de 1750 até o presente ano de 2020 (Figura 2.3), a concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem passado por uma notável e preocupante evolução. Durante grande parte desse período, as atividades industriais, a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento têm liberado quantidades substanciais de CO<sub>2</sub> na atmosfera, contribuindo para um aumento significativo nas

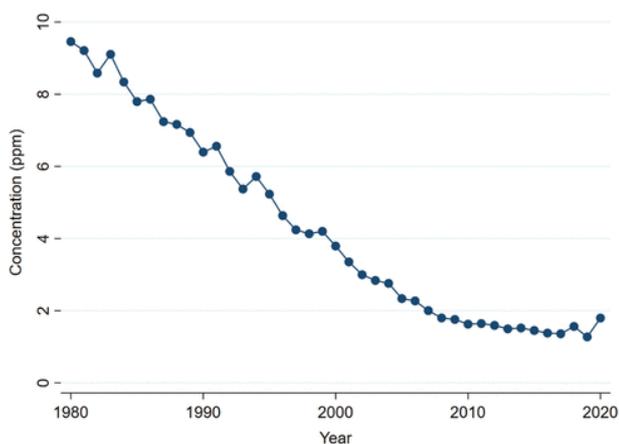
concentrações atmosféricas desse gás de efeito estufa. (Lindsey, 2022; US EPA, 2022)

Figura 2.1 – Ciclo de carbono para CO e CO<sub>2</sub>



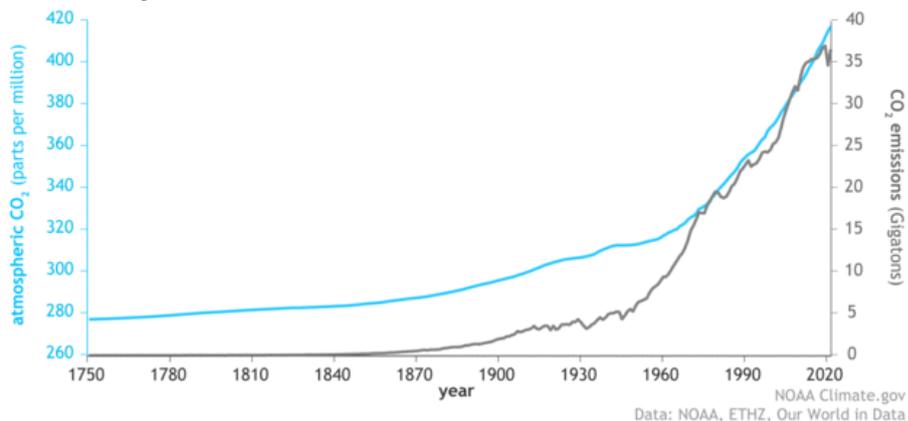
Fonte: Riebeek; Simmon, 2011.

Figura 2.2 – Evolução dos níveis de CO na atmosfera



FONTES: (US EPA, 2022)

Figura 2.3 – Evolução dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera entre os anos de 1750 e 2021.



FONTES: (Lindsey, 2022)

No século XIX, com o início da Revolução Industrial, houve um crescimento acentuado das emissões de CO<sub>2</sub> devido ao uso crescente de carvão e petróleo como fontes de energia (Deshmukh *et al.*, 2015; Nunes, 2023; Stein, 2022). A partir do século XX, com a expansão industrial e o aumento da frota de veículos movidos a combustíveis fósseis, as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera continuaram a subir de forma contínua. Registros científicos indicam que, antes da Revolução Industrial, a concentração de CO<sub>2</sub> estava em torno de 280 partes por milhão (ppm). No entanto, em 2020, as concentrações ultrapassaram 415 ppm, um aumento de mais de 45% em relação aos níveis pré-industriais. Esse aumento tem implicações significativas para o aquecimento global e as mudanças climáticas, uma vez que o CO<sub>2</sub> é um dos principais gases de efeito estufa responsáveis pelo aprisionamento do calor na atmosfera (Friedlingstein *et al.*, 2022; Lindsey, 2022; Stein, 2022).

O monitoramento contínuo das concentrações de CO<sub>2</sub> e os esforços internacionais para reduzir as emissões têm se tornado fundamentais para enfrentar os desafios climáticos decorrentes desse aumento histórico na concentração atmosférica de dióxido de carbono. Apesar dos resultados mostrarem que houve uma redução gradativa das concentrações do monóxido de carbono (CO) desde 1980, é possível ver como os níveis de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) escalaram abruptamente por conta da produção industrial. Essa variação pode ser justificada a partir dos respectivos mecanismos de síntese de ambos os óxidos de carbono (Lindsey, 2022; US EPA, 2022).

No cenário atual, marcado por crescentes preocupações ambientais e a necessidade premente de mitigar os impactos das mudanças climáticas, têm surgido e se desenvolvido uma gama de novas tecnologias inovadoras, abrangendo desde métodos de captura e armazenamento de carbono até avançados sistemas de produção de energia a partir de fontes renováveis, com o objetivo intrínseco de reduzir substancialmente as emissões dos óxidos de carbono. Para mitigar esses efeitos, por exemplo, a indústria automobilista vem usando motores mais eficientes que favoreçam a combustão total do combustível ou o uso de catalisadores que favorecem a conversão (Soubaihi; Saoud; Dutta, 2018). Por outro lado, industrialmente, o monóxido de carbono é mais usado como fonte de carbono para outras reações e tem como objetivo obter produtos economicamente mais interessantes. (Du; Lu; Tsubaki, 2020; Kaithal; Hölscher; Leitner, 2021; Li, W. *et al.*, 2018)

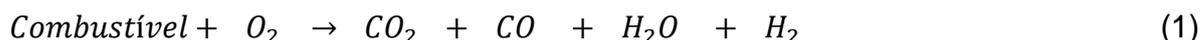
As fontes de CO<sub>2</sub> são bem mais amplas e diversificadas, uma vez que o dióxido pode ser produzido por rotas industriais bioquímicas, inorgânicas ou orgânicas. Mesmo com tal pluralidade, cerca de 86% do CO<sub>2</sub> produzido vem, diretamente, da combustão e oxidação química de combustíveis fósseis e da decomposição de carbonatos, geralmente relacionado com a produção de cimentos. Os 14% restantes estão associadas às queimadas, fermentações, manejo da terra, entre outras (Friedlingstein *et al.*, 2022)

Os controles das emissões de CO<sub>2</sub> estão relacionados, em sua maioria, com melhoria nos processos industriais (Reynolds *et al.*, 2015). Já a captura e armazenamento, utilizam plantas específicas para esse fim, com características de coletar e estocar altas quantidades de CO<sub>2</sub>. Nas duas opções anteriores, os processos mantêm o dióxido em sua forma atual e podem ser fontes de problemas futuros, provocados, principalmente, por vazamentos indesejados nos *containers* de armazenamento (Duyar; Treviño; Farrauto, 2015; Kittel *et al.*, 2009; Koulountzios *et al.*, 2021; Reynolds *et al.*, 2015).

Similar ao que ocorre com o CO, uma das melhores opções é utilizar o CO<sub>2</sub> como fonte de carbono em reações onde os produtos tenham valor agregado significativo. Tanto para o CO, como para o CO<sub>2</sub>, as principais transformações catalíticas usam a hidrogenação para auxiliar na produção de álcoois, combustíveis sintéticos, polímeros, entre outros (Bowker, 2019; Schwiderowski; Ruland; Muhler, 2022). Antes de detalhar tais reações, é importante entender as principais rotas envolvidas na síntese de CO e CO<sub>2</sub>.

### **2.1.1 Principais reações industriais para obtenção do monóxido de carbono**

A produção de monóxido de carbono (CO), geralmente, está relacionada com oxidação parcial de fontes de carbono, ou seja, em ambientes pobres de oxigênio. Essa reação é facilmente encontrada em plantas industriais, automóveis, aeronaves, entre outros (Soubaihi; Saoud; Dutta, 2018). A Equação 1 mostra o balanço global da oxidação parcial quando a fonte de carbono é um combustível. Dependendo da fonte de carbono, como por exemplo, gás natural, biomassa, carvão e outros (Levikhin; Boryaev, 2023; Sadaka; Sharara; Ubhi, 2014). O balanço é ajustado para representar a devida reação.



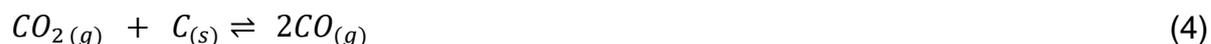
Em unidades de gaseificação de coque ou biomassa, é possível encontrar reações complementares, que resultam na produção de monóxido, no entanto, essa produção está diretamente relacionada com as características físico-químicas da matriz, os agentes de gaseificação, as dimensões dos reatores e fornos, as condições operacionais (temperatura a pressão), entre outros (Perkins, 2018; Sadaka; Sharara; Ubhi, 2014; Żogała, 2014). Além disso, a reação de oxidação parcial para o coque está listada entre as reações mais importantes no processo de gaseificação, conforme pode ser vista na Equação 2.



Lee e Sohn (2022) e Zahradnik e Grace (1974) indicaram que a reação de gaseificação do carvão com o vapor em temperaturas e pressões elevadas, favorecem a produção de gás de síntese com baixa relação de H<sub>2</sub>/CO, conforme Equação 3.



A reação de Boudouard também está presente na síntese de CO (Equação 4). Ela acontece nos fornos de coqueamento, onde o carvão reage naturalmente com o dióxido de carbono produzido durante a inicialização do forno (González *et al.*, 2022; Żogała, 2014).



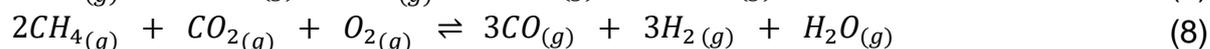
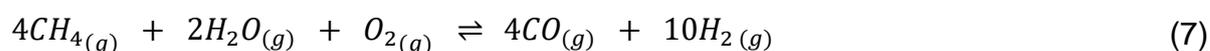
Na indústria de petróleo, as opções mais usadas para produzir CO e H<sub>2</sub> (gás de síntese) é através das unidades de reforma de metano. Segundo Carapellucci e Giordano (2020), existem três tipos de reformas conhecidas e usadas em larga escala. A primeira é conhecida como Reforma à Vapor de Metano (RVM) e, com base na Equação 5, o metano reage com o vapor de água, numa proporção de Vapor/Metano variando de 3 a 5, e o gás de síntese obtido apresenta razão molar de H<sub>2</sub>/CO entre 2 e 4 (Carapellucci; Giordano, 2020; Fernandes; Soares, 2006).



A Reforma Seca de Metano (RSM), por sua vez, utiliza dióxido de carbono e produz um gás de síntese com razão molar de H<sub>2</sub>/CO unitária, conforme balanço apresentado na Equação 6. Esse processo chama atenção pelo uso e valorização do dióxido de carbono como reagente, evitando que ele seja lançado na atmosfera e reduzindo o *Footprint* de Carbono. Uma outra vantagem dessa reação é a razão molar de H<sub>2</sub>/CO unitária, largamente usada em unidades de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos de cadeias longas ou outros tipos compostos (Carapellucci; Giordano, 2020; Ribeiro *et al.*, 2023; Saad; Williams, 2017).



A Reforma Autotérmica do Metano (RAM), essencialmente, é uma combinação das reações de Reforma à Vapor (Equação 5) ou Seca (Equação 6) com a Oxidação Parcial do Metano (OPM), que por sua vez, podem ter uma das duas reações apresentadas nas Equações 7 e 8 (Fan *et al.*, 2021; Liu; Temur; Vesper, 2009). Essa combinação é mutuamente favorável para as duas reações, uma vez que a OPM, por ser uma reação exotérmica, irá providenciar o calor necessário para a reação de reforma, permitindo uma operação autotérmica do reator (Liu *et al.*, 2022). A razão H<sub>2</sub>/CO varia entre 2 e 3,5 e irá depender, principalmente, das razões de alimentação de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, Vapor/O<sub>2</sub> (se for usada a RVM) ou CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (se for usada a RSM).



### 2.1.2 Principais reações industriais para obtenção do dióxido de carbono

Similar com o que acontece com o CO, a obtenção industrial de CO<sub>2</sub> está, geralmente, relacionada com combustão completa de compostos orgânicos e combustíveis. De uma forma geral, o combustível pode ser convertido para dióxido conforme descrito na Equação 9 (He *et al.*, 2021).



Outra reação, largamente usada e conhecida há décadas, é a *Water Gas Shift* (WGS). Nessa reação, o vapor de água reage com o CO (geralmente, proveniente das reações de reforma) e produz H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, conforme a Equação 10 (Coletta *et al.*, 2021). Essa reação apresenta moderada exotermicidade e sua reação reversa é conhecida como *Reverse Water Gas Shift* ou *RWGS*. Além disso, em temperaturas mais altas, a WGS se torna termodinamicamente desfavorável e, dependendo da composição de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> no meio, a reação reversa é predominante (Callaghan, 2006; Coletta *et al.*, 2021).



A reação de Boudouard aparece como uma reação secundária, principalmente, nas reações de reforma. Isso acontece quando existe a desproporção de CO, que por sua vez, produz dióxido e depósitos de carbono, que podem desativar as partículas do catalisador e entupir o reator e as tubulações (Equação 11) (Miguel *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2008).



Indústrias bioquímicas também produzem dióxido de carbono e outros gases associados ao efeito estufa. Dentre elas se destacam as unidades de biocombustíveis, de alimentos e produtos agrícolas, manejo de animais e tratamento de resíduos sólidos e líquidos (Bartmans *et al.*, 2023; Dongdong; Yanan; Xing, 2023; Ma *et al.*, 2023). Em cada uma desses segmentos, a produção de CO<sub>2</sub> e de outros compostos orgânicos (etanol, ácidos orgânicos, metano etc.) vai depender, diretamente, da rota metabólica dos microrganismos envolvidos, da fonte de carbono usada e se a reação irá ocorrer em meio aeróbio ou anaeróbio. (Rodrigues *et al.*, 2018). A Equação 12 mostra o balanço para a produção de bioetanol e de bebidas alcoólicas via fermentação anaeróbia de glicose com levedura *Saccharomyces cerevisiae* (Thielmann; Cavalcante; Young, 2022).



Testes realizados por Ma et al. (2023) mostraram o comportamento da degradação aeróbia e anaeróbia (utilizando bactérias metanotróficas) de resíduo sólido de aterros municipais. Os autores utilizaram uma planta piloto que podia ser facilmente modificada para atender as condições aeróbias ou anaeróbias. Para cada fase da reação, os autores detalharam as equações de balanço de massa, onde os produtos obtidos são geralmente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$  para as reações anaeróbias e  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$  para as reações aeróbias, mostrando o  $\text{CO}_2$  é obtido como o composto de carbono final em ambas as condições operacionais do aterro.

## 2.2 HIDROGENAÇÃO DOS OXIDOS DE CARBONOS

Sabatier e Senderens (1902) apresentaram os primeiros resultados experimentais da hidrogenação catalítica de óxidos de carbono, descobrindo que é possível sintetizar metano usando um catalisador à base de níquel. Tais reações foram conhecidas mundialmente como metanação e tem uma importância histórica imensa, já que foi a partir dela que novos estudos permitiram um melhor entendimento das reações de hidrogenação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Inclusive, elas foram o ponto de partida não só para a síntese de metano, como também para síntese de compostos com pesos moleculares maiores, como álcoois, hidrocarbonetos, entre outros (Guo et al., 2022).

A Tabela 2.1 apresenta os dados termodinâmicos para as principais equações de Hidrogenação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , visando a produção catalítica de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ . É possível observar que os produtos encontrados e as outras reações dependem das dimensões e as condições operacionais do reator, como temperatura e pressão, o tipo de catalisador e a razão de alimentação dos reagentes (Miguel et al., 2015). Além dessas reações, Guo et al. (2022) apresentaram meios complementares para a obtenção de álcoois e hidrocarbonetos com pesos moleculares maiores (Tabela 2.2).

Bhattacharyya, Roy e Ajayan (2022) informaram que é possível criar vários produtos com as reações listadas nas Tabelas 2.1 e 2.2, uma vez que esses compostos podem ser convertidos através de diversos processos industriais. A Figura 2.4 mostra uma representação gráfica de como os principais processos de hidrogenação estão associados entre si e como as sínteses de moléculas maiores pode ocorrer a partir do uso do monóxido ou dióxido de carbono como reagentes. O  $\text{CO}$ , proveniente das reações de *Water-Gas-Shift* ou reforma de metano, se torna uma

excelente fonte de carbono, imprescindível para produção de metanol ou hidrocarbonetos (via *Fischer-Thopsch*). Já o CO<sub>2</sub> pode ser convertido para os compostos de interesse, geralmente metanol ou metano, além de ser transformado em CO.

Tabela 2.1 – Dados termodinâmicos das principais reações de hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub>

Reações	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	Equação
$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165,0	-141,9	(13)
$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	-49,3	3,5	(14)
$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-90,1	-62,8	(15)
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	41,1	28,6	(16)
$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-803,0	-818,5	(17)
$CH_4 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-36,0	-187,5	(18)
$H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-241,8	-457,2	(19)
$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	-110,5	-460,0	(2)
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-393,5	-397,3	(20)
$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-283,0	-257,0	(21)
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247,4	170,5	(6)
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	74,9	50,5	(22)
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	206,2	-113,3	(5)
$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131,3	-91,4	(3)
$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	-172,5	-120,0	(23)

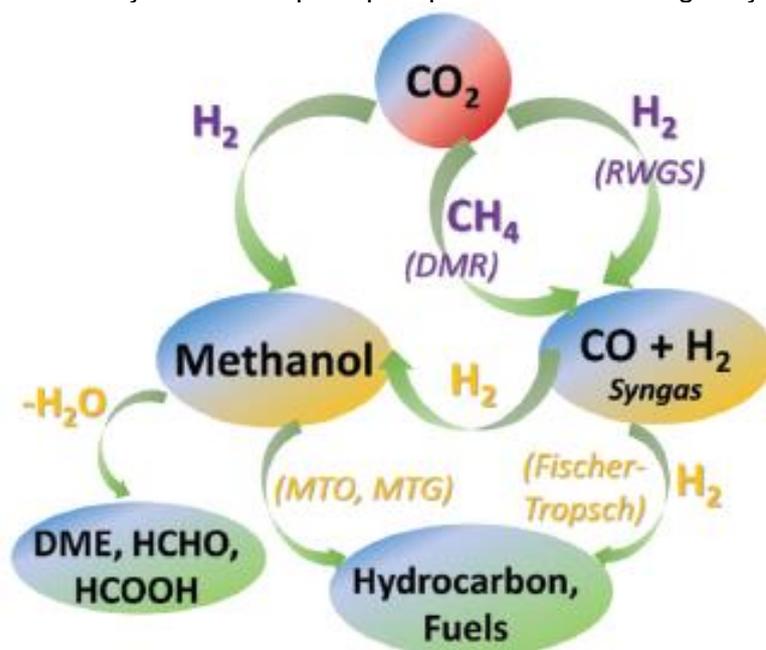
Fonte: baseado em Miguel et al. (2015)

Tabela 2.2 – Álcoois e hidrocarbonetos a partir da hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub>

Reações	Equação
$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	(24)
$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O$	(25)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	(26)
$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O$	(27)
$3CO + 6H_2 \rightleftharpoons C_3H_6 + 3H_2O$	(28)
$6CO + 9H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + 6H_2O$	(29)
$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	(30)
$2CO_2 + 6H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + 3H_2O$	(31)
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	(32)
$2CO_2 + 6H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 4H_2O$	(33)
$3CO_2 + 9H_2 \rightleftharpoons C_3H_6 + 6H_2O$	(34)
$6CO_2 + 15H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + 12H_2O$	(35)
$2CH_3OH \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O$	(36)
$3CH_3OH \rightleftharpoons C_3H_6 + 3H_2O$	(37)
$6CH_3OH \rightleftharpoons C_6H_6 + 6H_2O + H_2$	(38)

Fonte: baseado em Guo et al. (2022)

Figura 2.4 – Interação entre os principais processos de hidrogenação de CO<sub>2</sub>

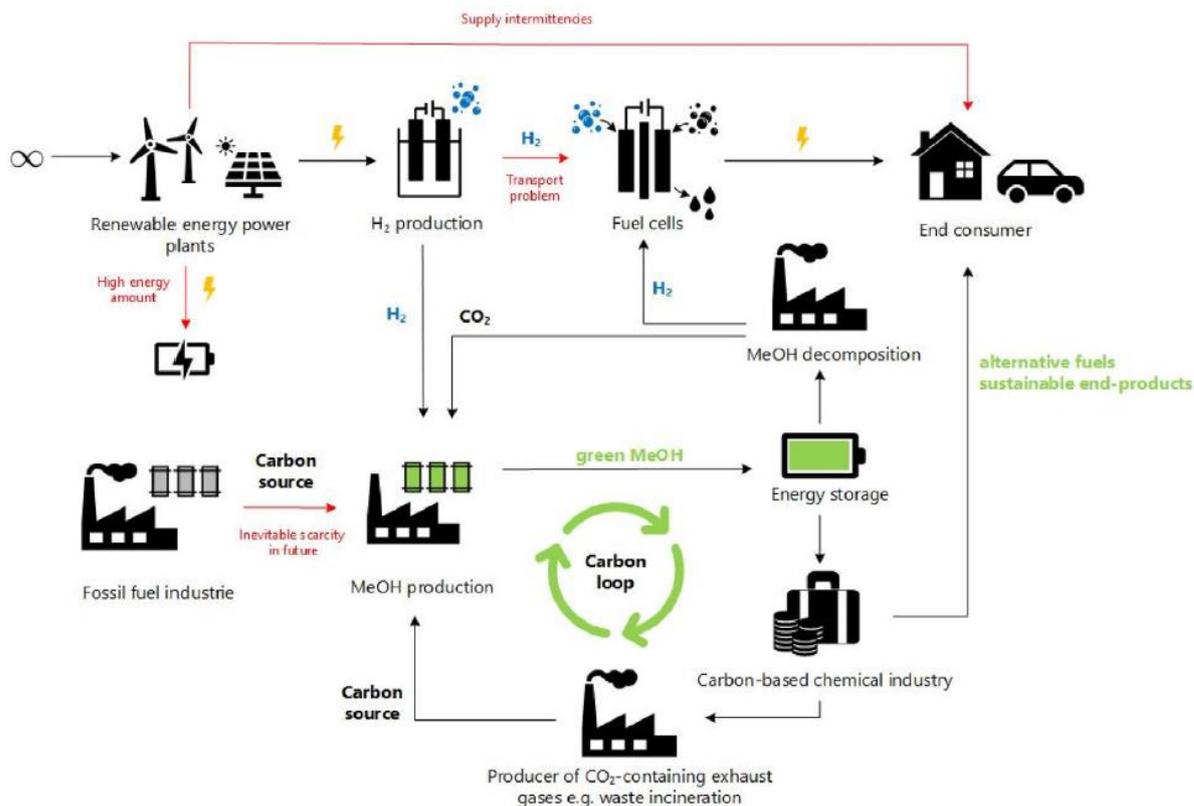
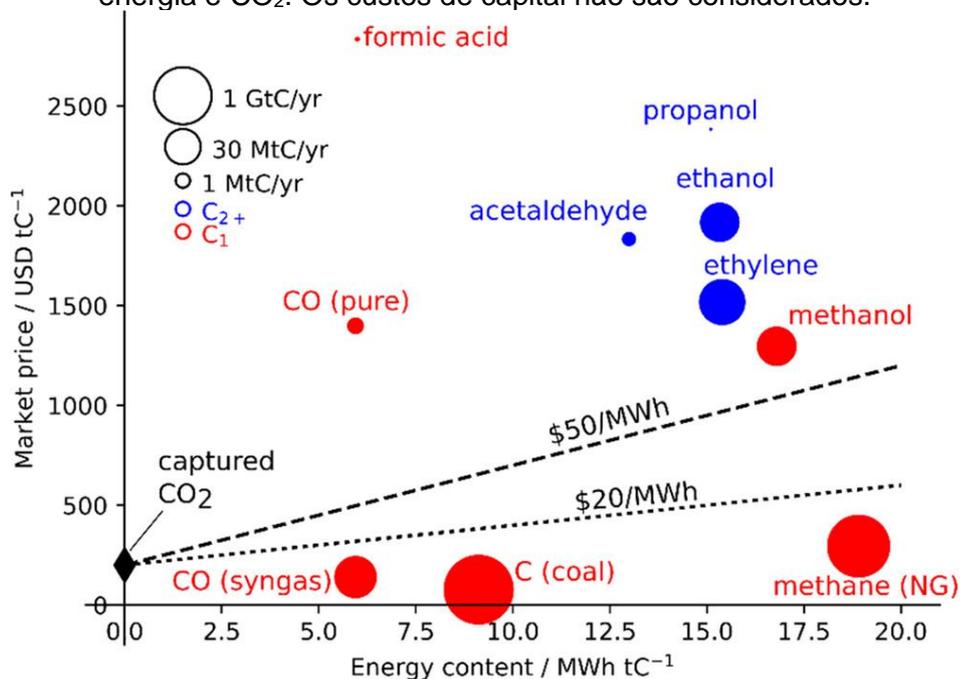


Fonte: Lindsey (2022)

Schwiderowski, Ruland e Muhler (2022) foram além, e criaram uma relação entre a hidrogenação e processos químicos mais sustentáveis e verdes, indicando que esse ciclo pode ser um forte aliado no sequestro de carbono das indústrias e do meio ambiente. Eles mostraram, na Figura 2.5, um *loop* de carbono a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> produzindo metanol, que se tornaria a principal fonte/estoque de energia, com o objetivo de alimentar tanto a indústria química, como os consumidores finais. Nessas plantas, além do apelo de sequestro de carbono, a produção de hidrogênio verde (*Green Hydrogen*) vem se tornando um protagonista na remissão CO<sub>2</sub>, já que está sendo produzido em larga escala com a ajuda de energias renováveis e tecnologias limpas (Singh *et al.*, 2022).

Estudos realizados por Bhattacharyya, Roy e Ajayan (2022) mostram a importância da hidrogenação e detalham que a viabilidade econômica para a síntese de compostos via hidrogenação vai depender do custo total da energia investida em cada processo, a qualidade desejada dos produtos de interesse e a sua complexidade. Por sua vez, Nitopi *et al.* (2019) dimensionaram os valores de mercado dos produtos em função do valor energético envolvido, a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> (Figura 2.6). Eles observaram que processos focados na síntese de álcoois e hidrocarbonetos com cadeias mais longas podem ser promissores.

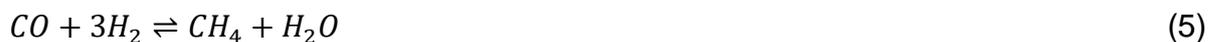
Figura 2.5 – Esquema de produção de hidrogênio verde

Fonte: (Singh *et al.*, 2022)Figura 2.6 – Preço de mercado de determinados itens provenientes da reciclagem de CO<sub>2</sub> em função do valor energético. As linhas pontilhadas representam os custos mínimos de energia e CO<sub>2</sub>. Os custos de capital não são considerados.Fonte: Nitopi *et al.* (2019)

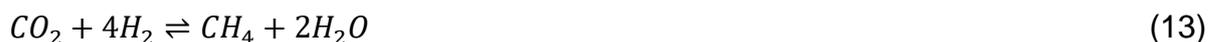
Esses dados indicam que a hidrogenação segue firme como uma excelente opção para a conversão de óxidos de carbono, sendo uma área ampla e que depende, diretamente, da aplicação final. As reações de metanação se enquadram em um tipo específico de hidrogenação, onde se espera altas conversões dos óxidos de carbono e elevadas seletividades à CH<sub>4</sub>.

### 2.2.1 Hidrogenação seletiva a metano

Os primeiros estudos de metanação, desenvolvidos por Sabatier; Senderens (1902), usaram um reator que já continha óxido de níquel, reduzido previamente a 300 °C, e foi alimentado com uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), numa proporção volumétrica de 1:3. Os testes demonstraram que a produção de metano ocorria a partir de 190°C (reação exotérmica), sendo estável a 250 °C. Com base nos resultados, propuseram o mecanismo da Equação 5.



Em condições experimentais análogas, a mistura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), numa proporção volumétrica de 1:4, foi introduzida no reator. Os resultados demonstraram que o catalisador de níquel também favorecia a produção de metano a partir de 230 °C. Uma produção mais efetiva se iniciava a temperaturas superiores a 300 °C. O mecanismo dessa reação, também considerada exotérmica, pode ser visto na Equação 13.



Os estudos posteriores indicaram que existem reações competitivas para a produção de metano e que, dependendo das condições operacionais e catalisador, podem influenciar diretamente no desempenho das reações principais (Razzaq *et al.*, 2013b). Entre as reações mais comuns estão a hidrogenação de CO usando uma baixa relação H<sub>2</sub>/CO, para a produção de metano e dióxido de carbono (Equação 6).



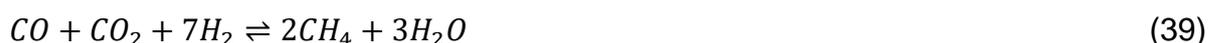
Outra reação indesejada é a reação RWGS (Equação 16), consumindo uma quantidade indesejada de dióxido de carbono, produzindo monóxido e água. Essa reação se torna mais evidente quando as temperaturas mais altas são aplicadas no reator de metanação (Callaghan, 2006; Coletta *et al.*, 2021).



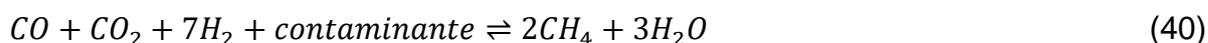
Para justificar a perda de atividade e tempo de vida do catalisador, a reação de Boudouard pode explicar tal comportamento com a produção de coque, conforme visto na Equação 23 (González *et al.*, 2022; Li, W. *et al.*, 2018; Żogała, 2014).



Além das reações anteriores, Razzaq *et al.* (2013a) informaram que durante uma reação de co-metanação (Equação 39) existe uma competição entre o CO e CO<sub>2</sub> para acessar os sítios ativos dos catalisadores, inclusive, a conversão do CO<sub>2</sub> só começa a aumentar após uma alta conversão de CO.



Por fim, outra reação que não pode ser negligenciada, ocorre quando o sistema reacional recebe contaminantes na sua corrente de alimentação, conforme descrito na Equação 40. Tais contaminantes podem diminuir, drasticamente, a atividade do catalisador e impactar na sua vida útil, já que eles competem pelos mesmos sítios ativos utilizados para a metanação dos óxidos de carbono, inclusive, podendo desativá-los irreversivelmente. Os principais contaminantes encontrados nos estudos de desativação são oxigênio e sulfeto de hidrogênio (Chen *et al.*, 2017; Müller *et al.*, 2013).



As reações de metanação ou co-metanação são exotérmicas e, dependendo da forma que o catalisador foi sintetizado, ele poderá favorecer ou inibir tais reações. Por esse motivo, se faz necessário entender quais são as principais variáveis que mais favorecem e otimizam a produção do metano.

## 2.3 CATALISADORES DE METANAÇÃO

Mesmo depois de mais de um século de estudos, muitos esforços continuam sendo feitos no intuito de desenvolver catalisadores ainda mais eficientes e que tornem o processo industrial favorável, utilizando temperaturas e pressões mais baixas (Hatta *et al.*, 2022), quando comparadas as plantas industriais implementadas nas décadas de 70 a 80 (Rönsch *et al.*, 2016). Além disso, já se observa um movimento de miniaturização dos reatores, não só por conta da melhoria do desempenho dos novos catalisadores em pó, mas por conta da utilização das estruturas 3D recobertas (Almeida, Luciano C. *et al.*, 2013). Essas novas tecnologias acabam favorecendo o acoplamento dos reatores em equipamentos de dimensões ou espaços reduzidos (os cromatógrafos gasosos estão inclusos nessa tecnologia) ou em instrumentos analíticos portáteis (Chagas *et al.*, 2023; Gras *et al.*, 2019; Luong, J. *et al.*, 2018; Nesterenko, 2020)

Segundo Alrafei *et al.* (2020), um catalisador de metanação eficiente precisa entregar uma excelente atividade catalítica, altas seletividades, alta estabilidade durante o uso e ser capaz de ser recuperado e regenerado quando seu desempenho diminuir, mantendo suas características iniciais em ciclos futuros. Para obter tal catalisador, sua síntese está intimamente relacionada a técnica de preparação, o tipo de fase metálica usada e como ela foi dispersa, o tipo de suporte, a forma que a redução da fase metálica foi conduzida, as condições operacionais aplicadas ao catalisador dentro do reator, entre outras.

### 2.3.1 Os principais metais usados na metanação

As escolhas dos metais para a síntese dos catalisadores e as suas respectivas concentrações determinam o desempenho da metanação (Razzaq *et al.*, 2013a). A fase metálica utilizada e a sua composição são os principais fatores para obter altas conversões e seletividades à metano. Vários metais de transição apresentaram atividade e seletividade nas reações de metanação, conforme ilustrado na Figura 2.7.

Para as reações de metanação, as melhores atividades dos catalisadores foram encontradas ao utilizar os metais dos grupos de 8 a 10 da tabela periódica (Hatta *et al.*, 2022; Rönsch *et al.*, 2016).

Figura 2.7 – Destaques dos metais que são ativos para a metanação

6	7	8	9	10	11
24 <b>Cr</b> Chromium	25 <b>Mn</b> Manganese	26 <b>Fe</b> Iron	27 <b>Co</b> Cobalt	28 <b>Ni</b> Nickel	29 <b>Cu</b> Copper
42 <b>Mo</b> Molybdenum	43 <b>Tc</b> Technetium	44 <b>Ru</b> Ruthenium	45 <b>Rh</b> Rhodium	46 <b>Pd</b> Palladium	47 <b>Ag</b> Silver
74 <b>W</b> Tungsten	75 <b>Re</b> Rhenium	76 <b>Os</b> Osmium	77 <b>Ir</b> Iridium	78 <b>Pt</b> Platinum	79 <b>Au</b> Gold

Fonte: Rönsch et al. (2016)

Estudando as atividades desses metais, Fischer, Tropsch e Dilthey (1925), indicaram que a eficiência dos metais segue a seguinte ordem: Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag. Tal ordem não considerava a influência que as áreas superficiais dos metais poderiam causar nas reações de metanação. Vannice (1976) estudou tais efeitos e indicou uma nova ordem, conforme abaixo:

- Atividade: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir
- Seletividade: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Sendo ainda mais exigente na seleção dos metais que realmente se destacam pelas altas atividades e seletividades durante a metanação, tal lista foi reduzida para 5 metais apenas, sendo eles Ru, Fe, Ni, Co e Mo (Lee, W. J. *et al.*, 2021). Cada metal apresenta características específicas e reatividade, sendo seu desempenho catalítico final dependente de fatores como custo, disponibilidade, utilização em larga escala e subprodutos encontrados.

Catalisadores à base de rutênio demonstraram excelentes desempenhos catalíticos para metanação de CO, contudo apresenta uma resistência maior para a conversão de CO<sub>2</sub>. Normalmente, acaba superando os catalisadores à base de níquel em termos de atividade e estabilidade, principalmente, em temperaturas moderadas à altas (Fajín; Gomes; Cordeiro, 2015; Mansour; Iglesia, 2021). Embora os catalisadores de Ru para metanação ofereçam várias vantagens, ele é um metal precioso e bem mais caro que o níquel, o que limita bastante seu uso em aplicações industriais (Fajín; Gomes; Cordeiro, 2015). Inclusive, tais catalisadores podem requerer temperaturas relativamente mais altas para atingir o máximo desempenho (Gras *et al.*, 2019; Luong, J. *et al.*, 2018; Yaccato *et al.*, 2005). Outro fator importante

é a perda de atividade por conta do envenenamento por enxofre, a deposição de carbono e sinterização, reduzindo sua vida útil e estabilidade ao longo prazo (Beach *et al.*, 2017; Wentrcek *et al.*, 1980; You *et al.*, 2014).

O ferro entra na lista dos melhores metais, principalmente, por ser um metal abundante e bem mais barato quando comparado com metais como rutênio ou paládio, tornando-o economicamente viável para aplicações em larga escala. Sua atividade e seletividade é menor quando comparado com níquel ou rutênio, no entanto, ele demonstra excelente desempenho e resistência para compostos sulfurados em temperaturas mais altas (acima de 500°C) (Bartholomew; Weatherbee; Jarvi, 1979; Frontera *et al.*, 2020; Méndez-Mateos *et al.*, 2020; Serrer *et al.*, 2020). Entre as desvantagens, se destacam a sua alta atividade para a reação de *Water-Gas-Shift*, a formação de coque, sinterização das partículas de ferro, necessidade de otimização das reações e cinéticas, formação de subprodutos, principalmente quando a reação ocorre em temperaturas mais baixas, como a de síntese de metanol, etanol ou hidrocarbonetos com dois átomos de carbono ou mais (C2+) (Torres Galvis *et al.*, 2012).

O Molibdênio apresenta um comportamento similar ao do Fe. Saito e Anderson (1981) testaram o molibdênio em diversas formas frente a metanação de CO e CO<sub>2</sub>. Eles observaram que a *performance* final dos catalisadores depende do estado de oxidação do metal e a sua alta resistência à desativação em correntes ricas em compostos sulfurados (Concha; Bartholomew; Bartholomew, 1984; Li *et al.*, 2017). Abou Hamdan *et al.* (2020) e Figueras *et al.* (2021) mostraram que a utilização dos carbetos de molibdênio favorece as reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, produzindo vários outros compostos além do metano, como o CO (através da RWGS), metanol e, até etanol, sendo uma desvantagem quando o interesse é maximizar a produção de metano.

O níquel, desde os primeiros testes de Sabatier e Senderens (1902), se tornou o protagonista das reações de metanação e, até os dias atuais, inúmeros estudos o utilizam como fase ativa (Chagas *et al.*, 2023; Hatta *et al.*, 2022; Ribeiro *et al.*, 2023). Segundo Hasrack *et al.* (2022), o Ni se destaca devido a sua alta conversão e seletividade à metano, sua disponibilidade comercial e seu baixíssimo custo. O Ni atinge a máxima conversão de CO ou CO<sub>2</sub>, simultaneamente, em temperaturas acima de 300 °C (Razzaq *et al.*, 2013a, 2013b).

Entretanto, Alrafei et al. (2020) destacaram que a utilização apenas do níquel como metal na fase ativa, desencadeia em uma desativação acelerada do catalisador, devido ao coqueamento irreversível na sua superfície e sinterização do metal. Além desse comportamento, estudos mais recentes mostram que os esforços de utilizar o níquel em reações de metanação à baixas temperaturas também desencadeiam a desativação do catalisador por conta da sua interação com o CO, favorecendo o aparecimento de carbonilas na superfície catalítica.

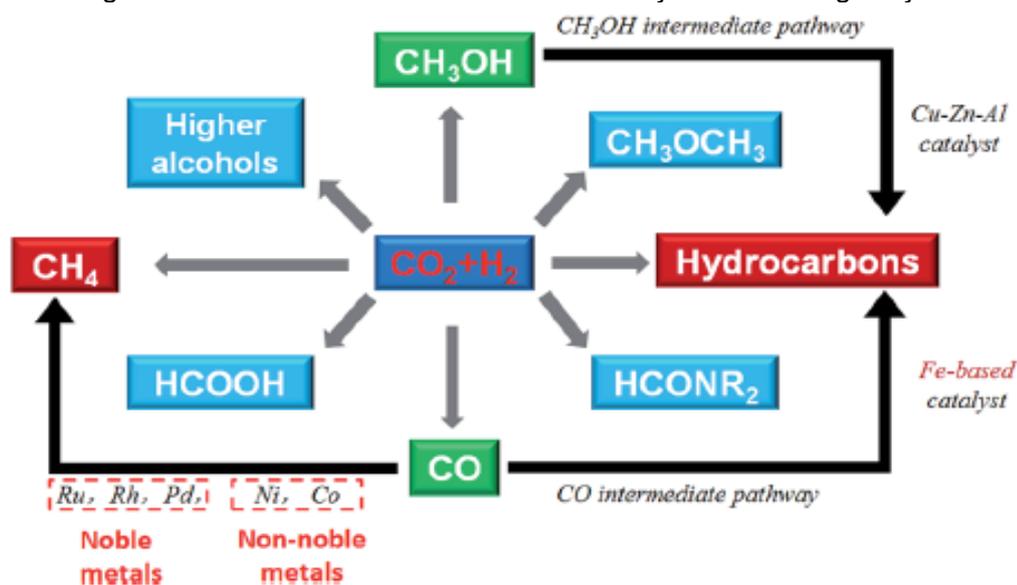
No estudo realizado por Stangeland et al. (2017), mostrou-se que os catalisadores à base de níquel continuam sendo os melhores catalisadores para a metanação de CO<sub>2</sub>, podendo ter como suporte a alumina ou sílica. Os autores destacaram a sinterização do metal e a produção excessiva de coque. Por outro lado, foram destacados os estudos com suportes sintetizados à base de óxidos de ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>, se mostram promissores, além da indicação de usar metais promotores para novos catalisadores.

O cobalto também é uma excelente alternativa para a substituição dos metais nobres e do níquel. A sua atividade está diretamente ligada ao estado de oxidação do cobalto, a dispersão do metal, o tamanho da partícula e, principalmente, a quantidade de metal reduzido na superfície do catalisador (Hasrack *et al.*, 2022; Teoh *et al.*, 2015). Para melhorar a conversão e seletividade à metano, é necessário utilizar temperaturas de reações mais altas (Razzaq *et al.*, 2013a), uma vez que em baixas temperaturas, próximo à 200 °C, as reações competitivas de Fischer-Tropsch são predominantes (Almeida et al., 2013).

Outra importante desvantagem ocorre em catalisadores com uma proporção elevada de cobalto, onde a redutibilidade do metal requer temperaturas mais altas, quando comparados aos catalisadores de Ni e Ru (Fischer; Van Steen; Claeys, 2011; Flahaut *et al.*, 2002). Isso se deve pelo fato que a redução ocorre em duas etapas, onde o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é convertido em CoO à baixa temperatura, que por sua vez é convertido à Co<sup>0</sup> em temperaturas mais altas, podendo requerer temperaturas bem acima de 600 °C (Flahaut *et al.*, 2002; Teoh *et al.*, 2015).

Para exemplificar o uso dos metais e as reações envolvidas na hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub>, Li et al. (2018) criaram um fluxograma (Figura 2.8) onde mostram os possíveis compostos químicos e combustíveis obtidos pelas diversas rotas de síntese. Fica evidente que o Ni e o Co estão entre os preferenciais para a metanação, por serem economicamente viáveis e quimicamente ativos.

Figura 2.8 – A influência dos metais nas reações de Hidrogenação



Fonte: LI et al. (2018)

### 2.3.2 Catalisadores bimetálicos para hidrogenação de óxidos de carbono

A construção de catalisadores formados apenas de óxidos monometálicos se tornou impraticável, principalmente, por conta do custo da síntese (alguns desses metais são nobres e extremamente caros), pelas dificuldades de redução do metal ativo (que muitas vezes requerem temperaturas acima de 600 °C), por conta da desativação irreversível do catalisador e as dificuldades de utilizá-los em temperaturas de operação mais brandas (Hatta *et al.*, 2022; Tsiotsias *et al.*, 2020).

Nas décadas de 1970 e 1990, os estudos envolvendo catalisadores com dois metais na sua composição, conhecidos também como bimetálicos, foram intensificados, principalmente, para determinar quais benefícios encontrados a partir da interação entre os metais da fase ativa (Ishihara; Eguchi; Arai, 1987; Woo *et al.*, 1990). Hatta *et al.* (2022) destacaram que os esforços atuais para desenvolver catalisadores bimetálicos mais avançados estão ligados ao aperfeiçoamento das fases ativas. Ainda segundo eles, essa combinação tem o objetivo de intensificar a sinergia entre os metais, criando um efeito completamente novo e distinto entre eles, proporcionando uma alta atividade (Liu *et al.*, 2012), além de melhorar a estabilidade do catalisador e uma maior resistência ao envenenamento.

Bartholomew; Weatherbee; Jarvi (1979) publicaram um dos primeiros trabalhos detalhando a síntese de catalisadores bimetálicos à base de níquel e de outros metais como Co, Mo, Ru, Rh e Pt. O suporte escolhido foi uma alumina comercial –

em pó, depositada em monolitos ou em pellets – e a construção da fase ativa foi realizada através da técnica de impregnação úmida. Os resultados indicaram que a atividade dos catalisadores Ni-Co e Ni-MoO<sub>3</sub> eram aproximadamente iguais à do catalisador monoelementar de níquel. No entanto, a desativação desses catalisadores ocorreu mais lentamente, quando comparado com o catalisador contendo apenas níquel.

Woo et al. (1990) avaliaram a influência da adição de cobalto no catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub>. O percentual de metal foi fixado em 10%, no entanto, o teor de cobalto foi modificado nas proporções de 0, 3, 5, 7 e 10%. Os resultados indicaram que o teor de Co influencia na estrutura cristalina do catalisador, além de diminuir a conversão da metanação de CO, favorecendo o aparecimento de subprodutos mais pesados, como etano e etileno. A diminuição do teor de níquel influencia na conversão inicial do catalisador, sendo o 10% de Co o que tem a maior taxa de conversão, contudo, proporciona uma desativação mais acelerada do catalisador. A composição 7%Ni+3%Co/SiO<sub>2</sub> mostrou que é possível manter uma alta conversão, com alta seletividade para CH<sub>4</sub>, sem ter uma desativação acelerada ou produzir outros subprodutos.

Um outro benefício interessante obtido com o catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi apresentado por Liu et al. (2012), usando CeO<sub>2</sub> como promotor e observaram que isso melhorava a interação entre a alumina e o Ni, favorecendo melhores conversões, seletividades e uma estabilidade mais longa, quando comparado com o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainda foi possível verificar que esse comportamento depende do teor de CeO<sub>2</sub> no sólido, sendo 2% a quantidade ótima para os efeitos desejados. Isso também confirma que não é necessário ter uma quantidade grande de promotor para acessar os efeitos sinérgicos.

Razzaq et al. (2013a) desenvolveram catalisadores com fases metálicas ativas de Ni, Co, Mo e Fe, suportadas em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>, utilizando a técnica de co-precipitação convencional. Além disso, foi criado um catalisador bimetálico de Ni-Co suportado em SiO<sub>2</sub> por impregnação. Os principais objetivos do trabalho eram avaliar o efeito da fase ativa metálica, quanto ao teor de níquel na composição do bimetal e a alteração da concentração de Co. De acordo com os resultados, a conversão total de CO ocorreu sem dificuldades em temperaturas maiores que 250°C, em quase todos os catalisadores estudados. No caso do CO<sub>2</sub>, as temperaturas requeridas para atingir altas conversões, no geral, foi de 400°C e os promotores

auxiliaram para obter o máximo de conversão em temperaturas mais baixas. Os melhores catalisadores, mesmo alterando o suporte usado, continham 15% molar de Ni e 5% molar de Co, com conversões acima de 95% tanto para CO, quanto para CO<sub>2</sub>.

Além dos pontos abordados anteriormente, os catalisadores bimetálicos também podem favorecer alguns efeitos sinérgicos negativos, o que mais se destaca é a metanação seletiva indesejada para um dos óxidos, enquanto a concentração do outro óxido permanece intacta. Krämer et al. (2007) produziram diversos óxidos mistos e os aplicaram na metanação seletiva de CO. Os catalisadores foram produzidos por três rotas de Sol-Gel (rotas propionato, etileno glicol e alcóxido, respectivamente) e calcinados dependendo da rota, em temperaturas que variaram de 300°C a 400°C. O processo de redução ocorreu a 300°C por 2 horas em atmosfera de hidrogênio. Os autores indicaram que os catalisadores que continham Ni foram mais eficientes quando a metanação seletiva utilizava temperaturas menores. Dentre eles, os catalisadores Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>O<sub>x</sub> e o Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub>O<sub>x</sub> foram os que se destacaram.

Com o mesmo objetivo, Kimura et al. (2010) testaram aluminatos de níquel, na reação seletiva de CO a metano. Para o suporte, prepararam soluções de nitrato dos metais e fizeram com que essas soluções fossem introduzidas no plasma de argônio com 10% de O<sub>2</sub>. Os catalisadores também foram dopados com Ru ou Pt, utilizando impregnação úmida. A calcinação foi feita em atmosfera de ar, por 3 horas, a 500°C. Para os testes catalíticos, todos os catalisadores foram depositados em monolitos de cerâmica, com 10 mm x 10mm x 20 mm e 400 células/in<sup>2</sup>, utilizando a técnica de *washcoating*. Para a redução, foi utilizada as temperaturas 500°C ou 700°C, por 1 hora. Os resultados apontaram que os catalisadores preparados por essa técnica apresentaram alta conversão e seletividade, mesmo com concentrações de CO<sub>2</sub> chegando a 20%. A utilização do promotor, principalmente o Ru, facilitou a redução de espécies de óxidos de Ni-Al, além de suprimir a metanação de CO<sub>2</sub>.

Observando os efeitos sinérgicos apresentados, tanto positivos como negativos, ainda é possível manter os catalisadores à base de níquel como uma das mais seguras e eficientes fases metálicas, no entanto, para melhorar ainda mais sua eficiência, é altamente recomendável usar um promotor, sendo o Co em concentrações abaixo de 10% uma das melhores opções.

### 2.3.3 Efeito dos suportes

A escolha do suporte para catalisadores de metanação pode variar dependendo de aplicações específicas, reações alvo e propriedades desejadas. É importante notar que a adequação de um suporte depende de vários fatores, como atividade, seletividade, estabilidade, custo e requisitos específicos do processo. Os principais suportes usados na metanação são a alumina, sílica e óxidos mistos, apesar de outros materiais terem sido avaliados, como zeólitas e suportes à base de carbono. Cada um deles têm sido extensivamente estudados para determinar seus comportamentos frente às necessidades e objetivos específicos dos processos de metanação (Frontera *et al.*, 2017; Lee, Y. H. *et al.*, 2021).

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um dos suportes mais comuns para catalisadores na indústria química, inclusive, largamente usada nas reações de metanação. Ela é quimicamente inerte e estável em altas temperaturas (não é facilmente envenenada pelos reagentes ou produtos da reação), sem contar que sua alta área superficial é importante para auxiliar na dispersão uniforme das partículas nanométricas de níquel na sua superfície, evitando aglomerações e sinterização do catalisador (Shen *et al.*, 2020). Isso proporciona uma maior área superficial metálica, que por sua vez leva a uma maior interação entre os reagentes e os sítios ativos, aumentando a atividade catalítica (González-Rangulan *et al.*, 2023). Outro ponto importante, a alumina proporciona o aparecimento de vacâncias de oxigênio, ou seja, aumentam a concentração de íons de oxigênio na superfície do suporte, ajudando na ativação da molécula de  $\text{CO}_2$ , tornando-a mais reativa (Frontera *et al.*, 2017; Gao *et al.*, 2022).

A fase cristalina da alumina e o seu método de preparação, também pode afetar as propriedades do suporte, que por sua vez, afeta diretamente a interação dos sítios ativos com os reagentes e produtos, bem como altera a taxa da reação (Frontera *et al.*, 2017; Tsiotsias *et al.*, 2020). O estudo realizado por Le *et al.* (2017) descobriram que a fase cristalina do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  influenciava diretamente na atividade catalítica e desempenho da reação, inclusive, diminuindo a temperatura requerida para conversão total de CO e  $\text{CO}_2$  em metano na seguinte ordem:  $\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Já nas reações de  $\text{CO}_2$ , a ordem foi:  $\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ni}/\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Independente da reação, ficou evidente que o catalisador cujo suporte era  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou o melhor desempenho entre todas as aluminas.

O método de preparação da alumina pode afetar o tamanho, a forma e a morfologia das partículas do metal ativo, bem como a distribuição deles na sua superfície (Tsiotsias *et al.*, 2020). Hatta *et al.* (2022) compararam os principais resultados da metanação de CO, reforçando que a conversão e a seletividade são mais elevadas e consistentes nos catalisadores bimetálicos preparados pelas técnicas de precipitação e co-precipitação.

Em outra publicação similar, Razzaq *et al.* (2013b) reforçaram que a técnica de co-precipitação convencional, com o objetivo de criar os óxidos mistos de cério e zircônio (suporte),  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , e a fase metálica ativa de níquel. Os resultados apontaram para uma melhor redutibilidade metálica utilizando amônia, favorecendo a dispersão do níquel metálico no catalisador. Essas ações foram fundamentais para melhorar conversão dos óxidos de carbono e seletividade desses compostos. Novamente foi evidenciado o efeito da co-metanação, onde a conversão do  $CO_2$  só atingia o seu máximo quando o CO já estava em estado estacionário.

Um segundo suporte amplamente usado nos catalisadores de metanação é a sílica. Ela fornece uma alta área superficial e estrutura de poros bem definida, permitindo maior dispersão de metais ativos e aumento da atividade catalítica. Sua alta área superficial promove melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, permitindo altos desempenhos reacionais (Rönsch *et al.*, 2016; Tsiotsias *et al.*, 2020). Além disso, Lee *et al.* (2021) informaram que a sílica pode favorecer a dispersão da fase metálica, especialmente quando a síntese utiliza as técnicas de precipitação e co-precipitação, com partículas variando de 1 a 7 nm.

Além disso, ela tem uma excelente estabilidade térmica, permitindo suportar altas temperaturas durante reações de metanação sem mudanças estruturais significativas. A estabilidade térmica dos suportes de sílica evita a aglomeração ou sinterização de partículas metálicas ativas, garantindo a preservação da atividade catalítica durante operação prolongada (Li; Lu; Ma, 2014).

Zhang *et al.* (2013) sintetizaram através da técnica hidrotérmica, catalisadores bimetálicos de níquel e molibdênio suportados em sílica, cujo teor de Ni incorporado foi de 10% molar, onde o  $MoO_3$  variou de 0 a 5% molar. Para avaliar a técnica de preparação, um catalisador Ni-SiO<sub>2</sub> com 10% molar de Níquel foi preparado usando a técnica de impregnação úmida. O catalisador com 0,5% molar de Mo apresentou a melhor desempenho entre os outros catalisadores estudados, na faixa de temperatura variando de 350°C a 450°C. Os resultados de temperatura programada de redução

apontaram que a adição do  $\text{MoO}_3$ , promove um deslocamento das frações de  $\gamma\text{-NiO}$ , que reduzem em temperaturas mais altas, para frações de  $\alpha\text{-NiO}$  e  $\beta\text{-NiO}$ , que requerem menores temperaturas de redução. Isso ocorre sem que haja perdas da interação entre o níquel e a sílica. Os autores indicaram que a utilização do promotor  $\text{MoO}_3$ , mesmo em pequena quantidade, proporciona um outro efeito sinérgico importante, inibe a deposição de carbono, melhorando a estabilidade do catalisador a longo prazo. O excesso desse promotor, por sua vez, pode piorar o desempenho, principalmente, no que se refere à diminuição da seletividade para o  $\text{CH}_4$  e o favorecimento de outras reações paralelas.

Outros suportes que estão recebendo bastante atenção são os óxidos de cério, titânio e zircônio, tanto sintetizados isoladamente, como combinados (Fukuhara *et al.*, 2017; Vrijburg *et al.*, 2019). Apesar de existirem estudos com cada um desses suportes individualmente, resultados bem mais promissores são obtidos a partir dos óxidos mistos à base de céria-alumina e céria-zircônia. Tais óxidos mistos mostraram, inclusive, uma atividade mais elevada quando comparada com os suportes tradicionais, como  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Razzaq *et al.*, 2013a, 2013b). Isso se deve, provavelmente, porque os catalisadores apresentam propriedades redox por conta dos estados de oxidação dos metais de Ce e Zr envolvidos, promovendo vacâncias de oxigênio durante a redução do catalisador, uma melhor regeneração dos sítios ativos e melhorando a eficiência e facilitando a ativação do  $\text{CO}_2$  (Razzaq *et al.*, 2013b; Vrijburg *et al.*, 2019).

Ocampo *et al.* (2011) foram os primeiros a estudar a atividade catalítica e a estabilidade de Ni suportado por céria-zircônia para metanação. Eles prepararam os catalisadores utilizando a técnica de sol-gel, e usaram uma concentração variável de Ni (5–15% em peso%) suportado em  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,28}\text{O}_2$ . Essa combinação permitiu que o desempenho não diminuísse ao longo de 150 horas de teste de estabilidade. Estudos posteriores procuraram otimizar as relações Ce/Zr e descobriram que a maior atividade de metanação e estabilidade foi obtida para catalisadores de Ni dispersos em suportes com razões Ce/Zr próximas da unidade. Além disso, Aldana *et al.* (2013), compararam a atividade de metanação desses catalisadores derivados do sol-gel com catalisadores Ni-Ce/Zr impregnados, enfatizando a vantagem do primeiro método de preparação em relação à atividade e estabilidade.

Os catalisadores bimetálicos suportados em alumina ou óxidos mistos, preparados pelas técnicas de co-precipitação, geralmente, apresentam excelentes

resultados quando comparados aos catalisadores monometálicos e aqueles sintetizados por outras técnicas. Além disso, os efeitos sinérgicos entre o níquel e cobalto demonstram que essa combinação é interessante para um catalizador mais estável e menos susceptível à desativação. Inclusive os custos associados para a construção da fase metálica são relativamente mais baixos, quando comparados aos catalisadores que usam metais nobres. Além disso, a fase bimetálica permite iniciar as reações em temperaturas mais baixas, especialmente, para o CO (Chagas *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2013; Razzaq *et al.*, 2013a).

#### **2.3.4 Influência da calcinação e da redução na estabilidade dos catalisadores**

A temperatura de calcinação utilizada na síntese influencia o desempenho do catalisador e, de uma forma generalizada, as temperaturas de calcinação usadas na preparação dos catalisadores de metanação variam entre 400 °C e 800 °C (Frontera *et al.*, 2020). Por ser uma faixa muito elástica, existem poucos estudos avaliando a fundo qual a melhor temperatura de calcinação para todos os catalisadores, no entanto, outros autores optaram pela faixa variando de 450 °C a 600 °C. O objetivo final, sempre será obter um catalisador mais ativo, principalmente, quando aplicado numa reação de metanação de CO<sub>2</sub> (Alrafei *et al.*, 2020; Razzaq *et al.*, 2013a, 2013b).

Os principais resultados encontrados, quando os autores utilizam essa faixa de temperatura, estão ligados à construção de partículas menores de cobalto e níquel, melhores áreas superficiais e sítios mais ativos para a metanação (Li *et al.*, 2014). No entanto, se a temperatura de calcinação for muito mais alta, as partículas de cobalto e níquel podem sinterizar, o que reduzirá sua área de superfície e atividade (Bai *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2018).

Um estudo realizado por Li *et al.* (2014) detalhou a influência de três temperaturas de calcinação do suporte (400 °C, 500 °C e 600 °C) e como a posterior impregnação impactaria na atividade catalítica do catalisador Ru/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. Eles identificaram que a temperatura ideal de calcinação era de 500 °C e que ela facilitava a habilidade redox do catalisador, diminuindo a interação entre o suporte e o metal, potencializando a atividade catalítica. A temperatura de calcinação também influenciou na melhora da área superficial, na estruturação adequada dos poros e na redutibilidade do catalisador.

Outros estudos de catalisadores bimetálicos de cobalto e níquel, suportados em alumina, zircônia, céria-alumina ou céria-zircônia, a temperatura de calcinação foi de 600°C. Em quase todos os catalisadores, pode ser observado que a temperatura de calcinação auxiliou na formação de catalisadores com áreas superficiais interessantes, com um poder de redutibilidade melhorado e requerendo temperaturas de redução mais baixas. Em quase todos os catalisadores preparados foram observadas altas conversões em ambos os óxidos e alta seletividade à metano (Razzaq *et al.*, 2013a, 2013b).

Aparentemente, por conta dos estudos apresentados acima, a melhor faixa de temperatura de calcinação para catalisadores do tipo CoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deve estar entre 500 e 600°C. A esta temperatura, os benefícios da sinergia entre os metais e o suporte, definitivamente, beneficia uma alta produção de metano e uma estabilidade interessante do catalisador.

## 2.4 CATALISADORES ESTRUTURADOS

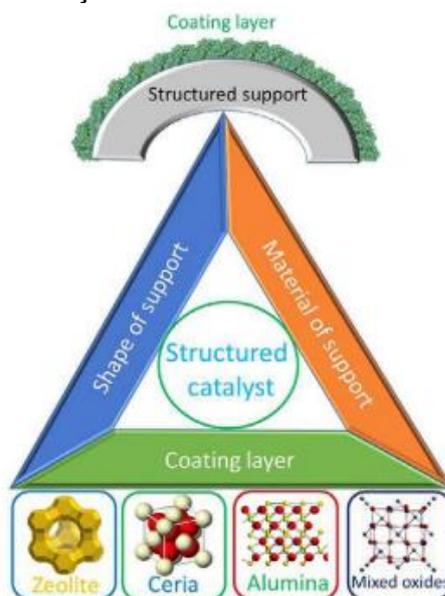
Existe um esforço crescente para o desenvolvimento de novos processos catalíticos usando tecnologias com dimensões em escala reduzida ou até modulares. Eles permitem a intensificação do uso dos sistemas para produção distribuída e que tenham uma maior eficiência reacional, favorecendo a otimização de processos industriais (Kolb, 2013). Tais melhorias estão intimamente relacionadas com o uso dos catalisadores estruturados e seus benefícios, desempenhando um papel imprescindível para que esse tipo de tecnologia avance e, se possível, substitua processos tradicionais (Balzarotti *et al.*, 2019b; Dou *et al.*, 2019; Kapteijn; Moulijn, 2022).

Os catalisadores estruturados começaram a ganhar mercado a partir da década de 70, principalmente, por conta de seu uso nas indústrias de petróleo e automobilística (Van Noyen *et al.*, 2011). Recentemente, a utilização desses catalisadores avançou para outros mercados, como o farmacêutico, de química fina, de produção de energia, meio ambiente, entre outros (Zbieta Bogdan; Michorczyk, 2020). Alguns exemplos dos processos que se beneficiaram estão as reações de craqueamento de hidrocarbonetos (Godoy *et al.*, 2018), síntese de Fischer-Tropsch (Almeida *et al.*, 2013), reforma de metano (Liu *et al.*, 2022), conversão de gases de

escape em automóveis (Boger; Heibel; Sorensen, 2004), reações de *Water Gas Shift* (Palma; Pisano; Martino, 2017) e metanação (Chagas *et al.*, 2023).

Para construir um catalisador estruturado é obrigatório que ele tenha um suporte com arquitetura tridimensional bem definida, que o material desse suporte seja compatível com a aplicação desejada e que permita a deposição controlada, na composição correta e com alta aderência da fase catalítica em sua superfície (Almeida *et al.*, 2010a, 2013a; Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b; Ribeiro *et al.*, 2023). A Figura 2.9 exemplifica a importância de cada uma dessas variáveis no processo de construção dos catalisadores estruturados, além de mostrar a interação do suporte com a capa catalítica (Ho *et al.*, 2019).

Figura 2.9 – Representação do catalisador estruturado e suas camadas



Fonte: Ho *et al.* (2019)

Os principais benefícios desses catalisadores incluem aumentar a velocidade de reações químicas, enquanto oferecem vantagens significativas em termos de eficiência, seletividade e operação (Balzarotti *et al.*, 2019b; Chagas *et al.*, 2023; Kapteijn; Moulijn, 2022). Tais estruturas também impactam na área superficial do catalisador, otimizando a transferência de massa e de calor no leito, melhoram a distribuição dos reagentes e/ou produtos e aumentam a resistência mecânica, tornando-os particularmente vantajosos em aplicações industriais de grande escala (Ferroni *et al.*, 2021). Outro ponto bastante interessante, principalmente quando comparado com catalisadores em pó e pellets, os estruturados auxiliam na redução

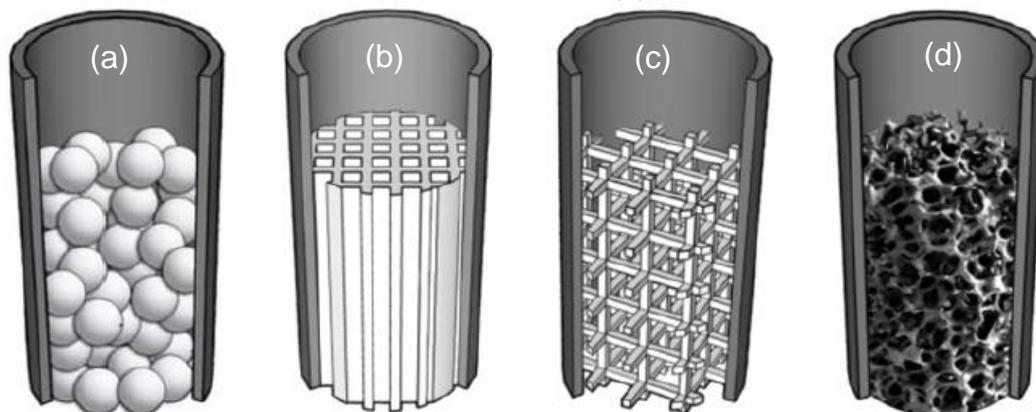
do desperdício de matérias-primas e na minimização de subprodutos indesejados (Van Noyen *et al.*, 2011).

Independentemente do tipo de estrutura, a concepção e fabricação de catalisadores estruturados não estão isentas de desafios. Os principais fatores que influenciam o desempenho catalítico dependem da escolha da estrutura suporte, do tipo de material usado, o método de impregnação dos sítios ativos e a otimização da distribuição de poros (Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2023, 2020). Além disso, a durabilidade e estabilidade do catalisador sob condições operacionais extremas são áreas de pesquisa em evolução (Ciambelli; Palma; Palo, 2010; Zbieta Bogdan; Michorczyk, 2020).

#### **2.4.1 Tipos e *designs* de estruturas**

Os substratos podem ter configurações 3D super diversificadas e inusitadas, não tendo qualquer tipo de obrigatoriedade quanto ao uso de apenas um tipo de estrutura. Observando a Figura 2.10, é possível notar a diferença visual do empacotamento quando usadas as estratégias de leito tradicional ou estruturado. A Figura 2.10a mostra o uso de catalisadores peletizados em formatos de esferas (Busse; Freund; Schwieger, 2018). Já a Figura 2.10b mostra uma estrutura de canais paralelos, com dimensões uniformes dos canais e das paredes entre eles, também conhecida como *Honeycombs*. Esse tipo de estrutura foi a que mais se difundiu em diversos mercados (principalmente no automobilístico) (Ciambelli; Palma; Palo, 2010). Outro tipo de estrutura (Figura 2.10c) consiste em um arranjo tridimensional construído através de empilhamento repetitivo de células unitárias com geometrias específicas, conhecidos como *Periodic Open Cellular Structures (POCS)* (Ferroni *et al.*, 2021; Lämmermann *et al.*, 2018). As espumas com canais interconectados também contribuem como um tipo de substrato (Figura 2.10d) (Chagas *et al.*, 2023; Ho *et al.*, 2019; Palma; Pisano; Martino, 2017).

Figura 2.10 – Leitos catalíticos com empacotamento convencional (a), monolitos com canais paralelos (b), estruturas celulares periódicas abertas (c) e com espumas com poros interconectados (d).

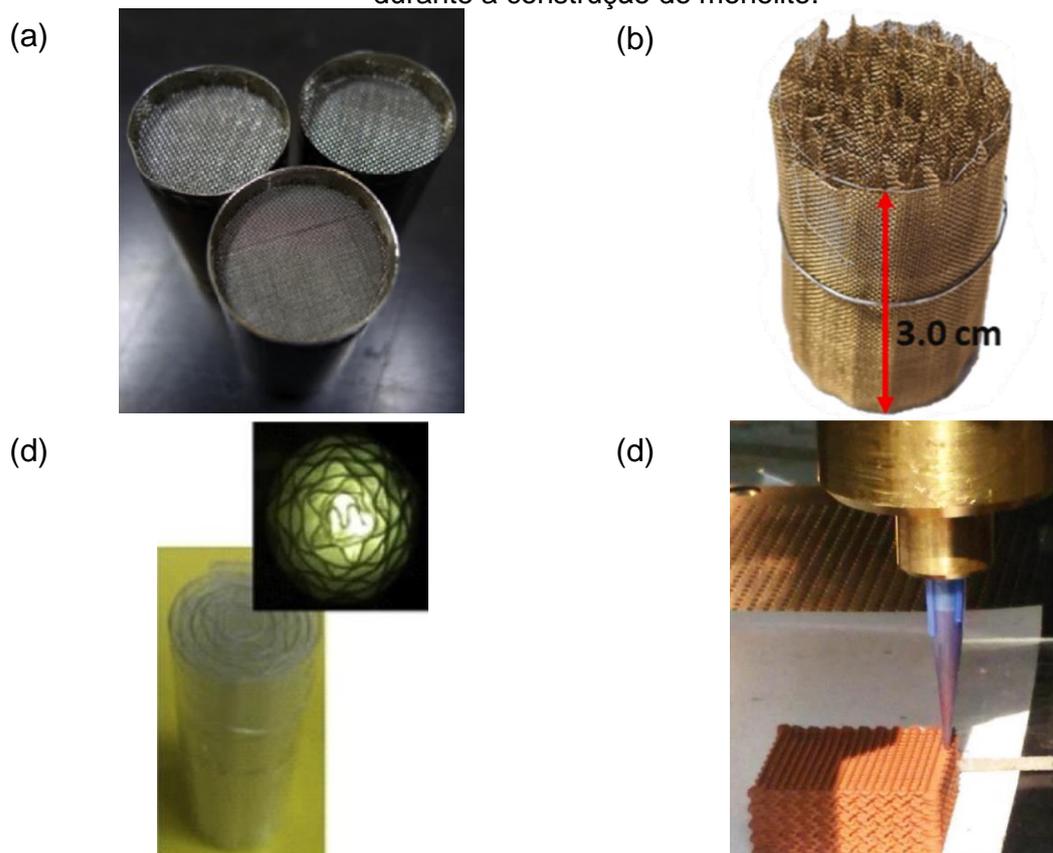


Fonte: Busse; Freund; Schwieger (2018)

Outros estudos adotaram estruturas bem mais criativas, utilizando materiais menos convencionais, como é o caso das malhas metálicas, instaladas em camadas paralelas (Figura 2.11a) (Banús *et al.*, 2014) ou com enrolamento especial para formar um monolito tridimensional (Figura 2.11b) (da Silva *et al.*, 2022a) Além das malhas, é possível ver na Figura 2.11c a construção de monolitos usando garrafas PET descartáveis e recicláveis (Ribeiro *et al.*, 2020). Já a Figura 2.11d mostra que também é possível utilizar as impressoras 3D para moldar as estruturas nos mais variados formatos e dimensões (Danaci *et al.*, 2018).

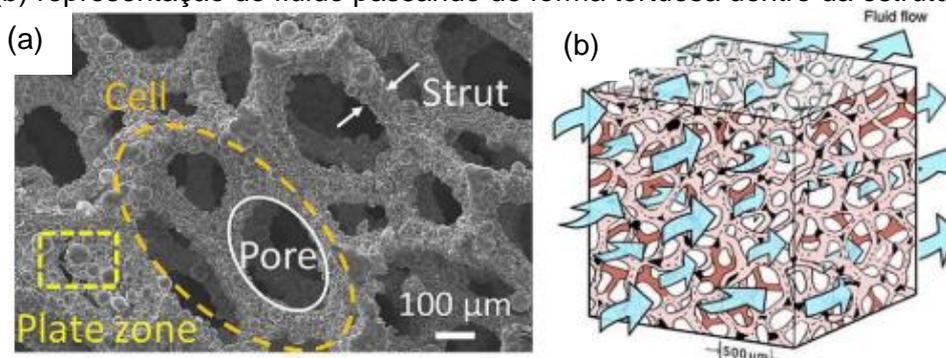
Conhecendo as diversas estruturas disponíveis para uso e suas aplicações, é possível perceber por que as espumas com células e poros interconectados estão se destacando. Sua construção especial (Figura 2.12a) consegue endereçar limitações que outros tipos de estruturas não conseguem, como por exemplo, a transferência de calor/energia mais eficiente, proporcionando uma melhor distribuição de temperatura das paredes do reator para dentro da estrutura e, por conta de seu caminho tortuoso e aleatório, permitir que haja uma excelente mistura do fluido (Figura 2.12b) (Ho *et al.*, 2019). Além dessas características, Kulshreshtha; Dhakad (2020) destacaram a alta área superficial da estrutura, seu baixo peso, sua elevada resistência mecânica (permitindo absorver impactos em diferentes direções), alta rigidez com uma densidade de estrutura muito baixa, entre outras.

Figura 2.11 – Monolitos construído a partir de malhas metálicas. (a) As malhas são instaladas paralelamente no suporte do monolito e (b) a malha é moldada e enrolada durante a construção do monolito.



Fonte: Banús et al. (2014), da Silva et al. (2022), Danaci et al. (2018) e Ribeiro et al. (2020)

Figura 2.12 – Espumas estruturadas. (a) Micrografia mostrando a sua estrutura interna. (b) representação do fluido passando de forma tortuosa dentro da estrutura.

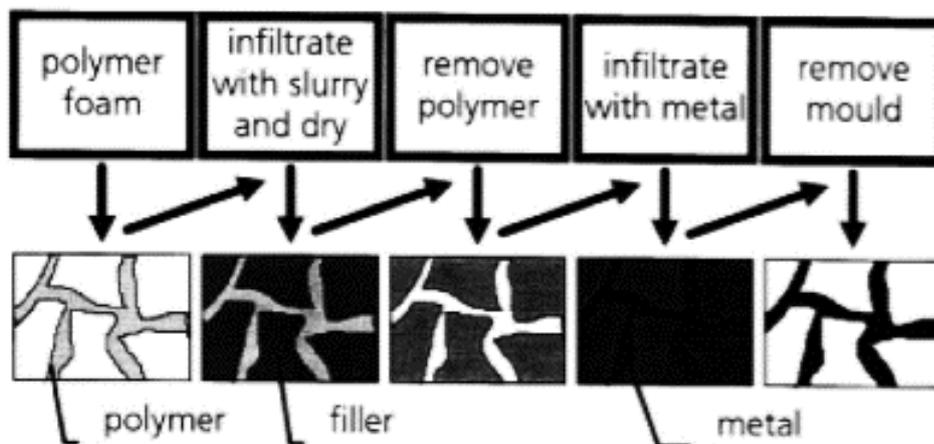


Fonte: Ho et al. (2019)

Kulshreshtha e Dhakad (2020) informaram que existem diversas formas de construir espumas de células abertas, onde se destacam a fundição por investimento, a técnica de replicação de esponjas, entre outras. A fundição por investimento (Figura 2.13) utiliza um molde tridimensional à base de cerâmica ou gesso, resistente

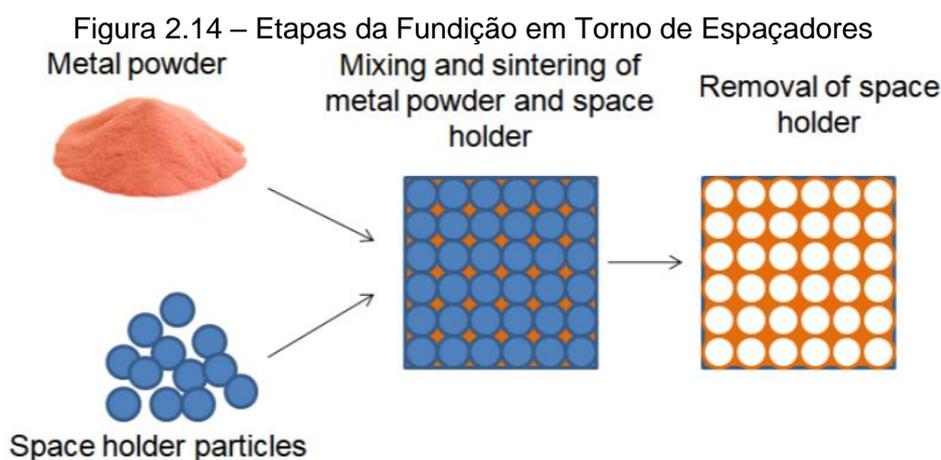
ao calor, formado após a remoção da espuma de poliuretano reticulado (PU), usada para construir o formato da espuma no molde. Tal molde é preenchido sob pressão com a solução contendo o metal ou liga metálica. As últimas etapas são a remoção do material do molde com água em alta pressão ou dissolvê-lo com ácidos ou lixiviação. A espuma metálica obtida é uma réplica da forma da espuma de PU original.

Figura 2.13 – Etapas da Fundição por Investimento



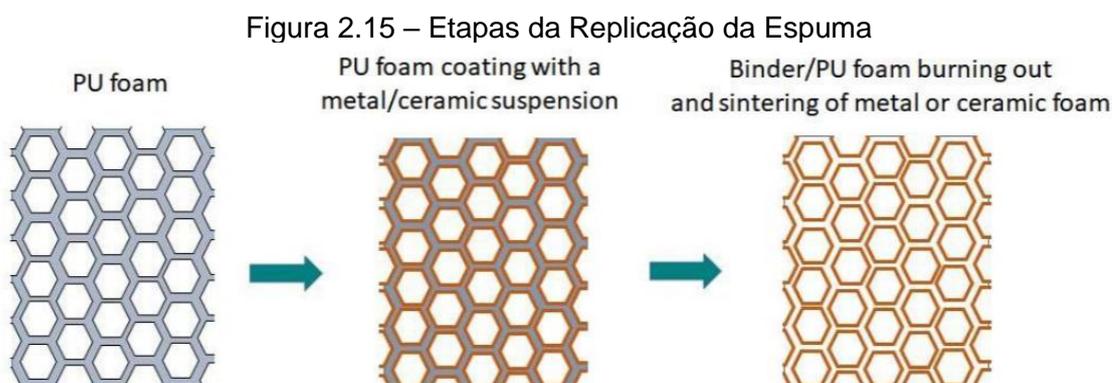
Fonte: Kulshreshtha e Dhakad (2020)

Por sua vez, a fundição em torno de espaçadores (Figura 2.14) utiliza partículas de diferentes materiais, como sais, açúcares, carbonatos, areias ou outros materiais para formar as cavidades da espuma. Após o empacotamento do leito com essas partículas, o metal líquido é eluído pelo leito até preencher todos os espaços vazios deixados pelo empacotamento. Depois da solidificação da liga metálica, os espaçadores são retirados usando ataque químico ou líquidos lixiviáveis (Sutygina *et al.*, 2020).



Fonte: Sutygina *et al.* (2020)

Por fim, a técnica de replicação da espuma (Figura 2.15) utiliza a própria espuma de poliuretano como molde, que posteriormente será recoberta com uma solução metálica ou com uma mistura de cerâmica e *binder* para a fixação da estrutura. A segunda etapa é remover a espuma polimérica e o *binder* através da queima da estrutura. Para finalizar a estrutura, é necessário calciná-la para construir em definitivo a estrutura (Sutygina *et al.*, 2020).



Fonte: Sutygina *et al.* (2020)

É possível perceber que, dependendo da técnica de construção, a espuma metálica ou cerâmica pode ter formatos diferentes, com mais ou menos área superficial, composição superficial diferente, densidades distintas, entre outros. Na construção dos catalisadores estruturados é muito importante definir qual o melhor tipo de espuma, a forma de produção dela, o tipo de material usado e que apresenta mais compatibilidade com as reações de interesse. (Balzarotti *et al.*, 2019b; Ciambelli; Palma; Palo, 2010; Sanz *et al.*, 2008; Sutygina *et al.*, 2020; Twigg; Richardson, 2007)

#### 2.4.2 Substratos utilizados na fabricação de estruturas

Diversas matérias-primas podem ser usadas como substratos na construção dos catalisadores estruturados. As mais comuns são as cerâmicas, os polímeros, as ligas de carbono e as ligas metálicas (Balzarotti *et al.*, 2019a; Ciambelli; Palma; Palo, 2010; Jiang *et al.*, 2018; Ribeiro *et al.*, 2020; Russell *et al.*, 2020). Cada uma tem as suas respectivas características e aplicabilidade.

Os materiais cerâmicos se destacam por construir uma superfície da estrutura mais inerte e por disponibilizarem uma elevada área superficial para a deposição da fase catalítica metálica (Balzarotti *et al.*, 2015b, 2019a). Para a construção das

estruturas, é comum utilizar materiais à base de aluminas, céria, sílicas ou titânias (Bagheri et al., 2014; Maciel et al., 2012; Huirache-Acuña et al., 2013; Trueba; Trasatti, 2005). Esses materiais, além das características informadas anteriormente, podem apresentar um ganho reacional por conta da sua natureza química, por conta das suas propriedades mecânicas e pela facilidade em operar em temperaturas elevadas (Balzarotti *et al.*, 2015b). No entanto, existem algumas dificuldades para usá-la em escala comercial, principalmente, relacionados à média/baixa resistência mecânica da estrutura, à dificuldade de usinagem e ao seu custo mais elevado, quando comparado a outros tipos de materiais (Twigg; Richardson, 2007).

Os polímeros, alavancados pela utilização das impressoras 3D, se tornaram relevantes na construção de estruturas, além de ter um apelo ambiental forte, já que permite o uso de plásticos recicláveis. Além disso, alguns deles são mais transparentes, habilitando seu uso para reações de fotocatalise (Ribeiro *et al.*, 2020). As principais dificuldades encontradas estão relacionadas à baixa aderência da fase metálica na estrutura, requerendo modificações da sua superfície para que melhorar a fixação da fase catalítica, apresenta uma baixa compatibilidade estrutural às temperaturas mais altas, uma possível alteração de cor/resistência da estrutura e baixa resistência mecânica (Sánchez *et al.*, 2006).

Os monolitos metálicos, juntamente com os cerâmicos, são os materiais mais usados comercialmente, com aplicações em diversos segmentos (Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022a; Ibáñez *et al.*, 2021). Além disso, eles trazem benefícios importantes quando comparados com os outros tipos de materiais, principalmente, a resistência mecânica, a possibilidade de ser usado em temperaturas médias à altas, excelente condução térmica e elétrica, é facilmente moldável e usinado, entre outros. Essas características podem ser observadas com mais ou menos intensidade de acordo com o tipo de liga metálica empregada na estrutura (Cimino *et al.*, 2020; Ibáñez *et al.*, 2021; Sidhu; Roy, 2019). As ligas mais comuns são à base de aços, de latão, de níquel, de cobre, de zinco ou de alumínio, com especial destaque às ligas férricas com alto teor de alumínio (ex. FeCrAlloy), entre tantas outras opções que podem ser usadas (Almeida et al., 2007, 2010a; Barbero et al., 2008; da Silva et al., 2022b; Sanz et al., 2008).

A liga metálica também pode ser escolhida para potencializar o desempenho catalítico e trazer versatilidade, um exemplo são os estudos realizados por da Silva et al. (2022a, 2022b) que construíram monolitos à base de malhas ou folhas de latão. O

latão, quando calcinado, melhorara o desempenho da fotodegradação do corante têxtil, sem aumentar significativamente o custo da construção da estrutura (quando comparada com outras ligas comerciais). Tal melhora está relacionada à disponibilidade de óxido de Cu e Zn na superfície da estrutura, confirmando que as espécies criadas no tratamento térmico pré-recobrimento podem influenciar positivamente na reação catalítica.

As ligas férricas, tais como o FeCrAlloy (liga de ferro, cromo e alumínio), também se destacam na construção dos mais diversos tipos de estruturas, em especial os monolitos de canais paralelos e espumas (Almeida et al., 2010a; Chagas et al., 2023). O uso dessa liga se popularizou, principalmente, por conta dos excelentes resultados encontrados pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Mario Montes, na Universidade do País Basco. As características que se destacam são alta aderência e a formação de uma película inerte de alumina (após o tratamento térmico do monolito), diminuindo interação entre a estrutura e a reação em curso (Aguero et al., 2011; Almeida et al., 2013a; Banús et al., 2014; Barbero et al., 2008; Egana et al., 2018b; Eleta et al., 2009; Godoy et al., 2018; Ibáñez et al., 2021; Sanz et al., 2008)

Nas reações de metanação dos óxidos de carbono, as ligas metálicas são super presentes nas construções dos catalisadores estruturados (Bengaouer *et al.*, 2018; Ciambelli; Palma; Palo, 2010; Danaci *et al.*, 2018). Segundo Lee et al. (2021), as estruturas construídas por micro canais ou monolitos metálicos trazem excelentes benefícios para a reação de metanação, confirmando uma melhor eficiência da transferência de calor e construção do leito.

Junaedi et al. (2012, 2014) estudaram a utilização de malhas metálicas como suportes estruturados para um microreator de metanação de CO<sub>2</sub>. Eles informaram que a alta conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade de CH<sub>4</sub> estão relacionados com a melhoria da eficiência do leito, proporcionada pelo uso das malhas metálicas. Essa eficiência foi beneficiada pela cinética de baixo tempo de contato, alta área superficial geométrica e alta eficiência de transferência de calor. Complementando essas observações, Dou et al. (2019) mostraram que a metanação usando um esqueleto poroso e condutor, como espuma metálica, pode ser favorecida usando a própria estrutura para realizar o aquecimento, similar a uma resistência elétrica.

### 2.4.3 Recobrimento catalítico das estruturas

Uma vez conhecido e selecionado o material da estrutura a ser usada, o próximo passo da construção do catalisador é aderir a fase ativa nessa estrutura de forma eficiente (Laguna *et al.*, 2016). Apesar de parecer uma ação óbvia, é nessa etapa que os estudos com catalisadores estruturados se concentram, já que é a etapa mais difícil da preparação (Laguna *et al.*, 2021).

As estruturas de metal requerem que a distribuição da fase ativa seja uniforme, mantendo a composição desejada, com camadas bem aderidas ao suporte e evitando enrugar ou descascar a capa catalítica (Ho *et al.*, 2019). Por sua vez, os principais problemas encontrados nessa etapa estão associados a uma baixa aderência do catalisador à estrutura, geralmente provocada por uma baixa rugosidade da superfície, o uso de técnicas de deposição ineficazes e a ineficiência da remoção do excesso de catalisador (Almeida *et al.*, 2010a; Belzunce; Cadús; Durán, 2019a).

#### 2.4.3.1 Preparação da estrutura

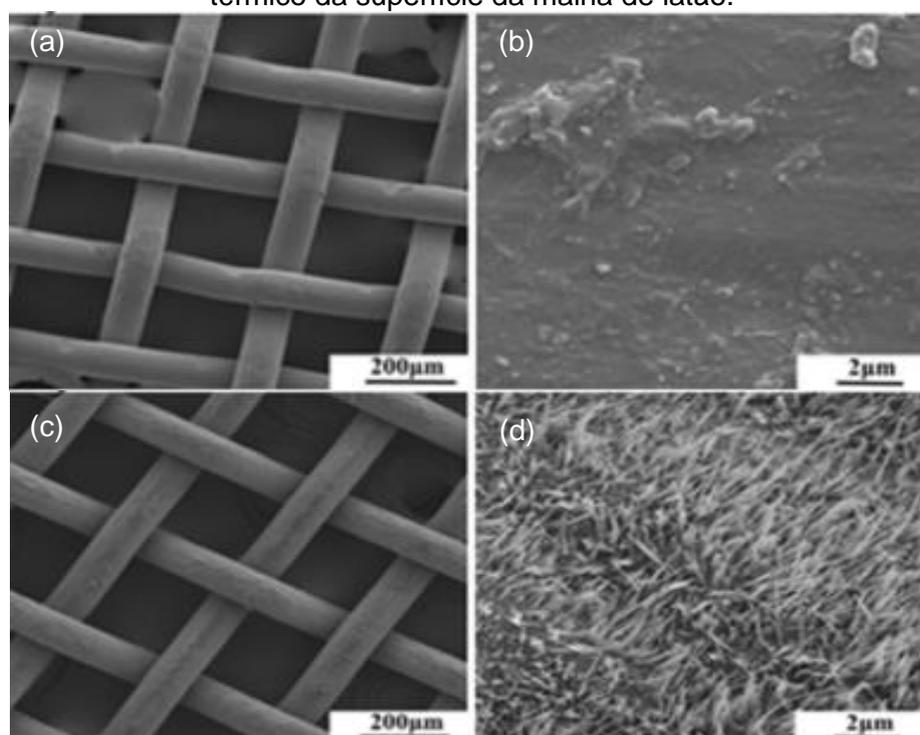
Devido à natureza físico-química das estruturas metálicas, é comum encontrar baixíssimas rugosidade numa superfície metálica bruta e sem qualquer tipo de tratamento (Meille, 2006). Para construir uma superfície mais aderente e eficiente, existem algumas técnicas que podem ser adotadas como estratégias para aumentar tal rugosidade. A oxidação anódica utiliza ciclos de oxidação-redução na superfície da estrutura que resultam na formação de nanoestruturas capazes que permitem o aumento de aderência na estrutura (Nitopi *et al.*, 2019). Uma segunda opção é o ataque químico da superfície usando ácidos ou bases fortes (HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, entre outros) que provocam microerosões no metal, induzindo o aumento da rugosidade (Ho *et al.*, 2019). Já a deposição de primer usa um material cerâmico que tenha alta afinidade com o substrato para formar uma pré-camada de fixação do catalisador (Palma *et al.*, 2019). A alumina coloidal é um dos materiais que podem ser usados para essa função (Kolb, 2013).

Além das opções listadas acima, o tratamento térmico da estrutura à altas temperaturas se tornou uma opção bem mais simples e bastante eficiente (Almeida *et al.*, 2010a; Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; RIBEIRO *et al.*, 2023). Segundo Almeida *et al.* (2010), as estruturas desenvolvidas à base de

FeCrAlloy, ao serem submetidas ao tratamento usando temperaturas de 900 °C por 22h, sofrem um processo de migração de parte do alumínio até a superfície, onde é formada uma rugosidade devido a formação de agulhas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permitindo assim, uma ancoragem do catalisador bastante eficiente.

Da Silva et al. (2022b) detalharam um comportamento similar nas superfícies das malhas de latão com a migração de ZnO, conforme pode ser visto na Figura 2.16, obtida a partir do microscópio eletrônico de varredura, sendo claramente observado o aparecimento das agulhas metálicas proveniente da migração do ZnO da parte interna da malha para a sua superfície.

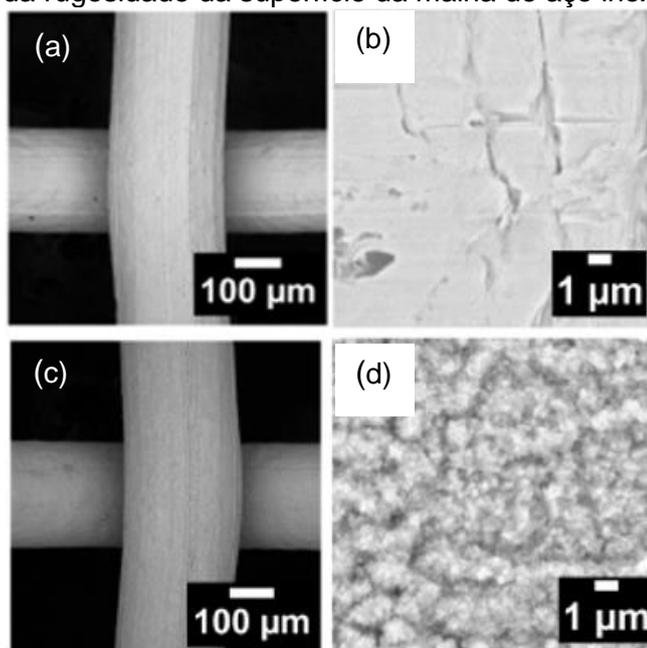
Figura 2.16 – Micrografias obtidas da (a,b) malha de latão bruta e (c,d) após o tratamento térmico da superfície da malha de latão.



Fonte: da Silva et al. (2022b)

Godoy et al. (2018) também mostraram imagens obtidas a partir do MEV, destacando o aumento da rugosidade da superfície de uma estrutura composta de malhas paralelas de aço inoxidável. As Figuras 2.17a e 2.17b mostram em diferentes escalas a superfície metálica após a limpeza da superfície e sem qualquer tipo de tratamento. Apenas foram encontradas pequenas ranhuras na superfície do catalisador. Após o tratamento térmico, é possível observar nas Figuras 2.17c e 2.17d o aumento de rugosidade na superfície.

Figura 2.17 – Micrografias obtidas da (a,b) malha metálicas bruta e (c,d) após o aumento da rugosidade da superfície da malha de aço inox.



Fonte: Godoy et al. (2018)

Laguna et al. (2016) reforçaram que o tipo de tratamento térmico usado na preparação das estruturas está intimamente ligado ao tipo de material usado, corroborando com as observações apresentadas anteriormente por Almeida et al. (2010), da Silva et al., (2022b) e Godoy et al. (2018). Inclusive, eles mostraram que o tipo de camada de óxido criada após o tratamento térmico, em formato de agulhas, depende do tipo de liga metálica usada (Tabela 2.3). É possível observar que no uso de ligas de FeCrAlloy a camada de óxido externa é a própria alumina, que pode trazer características inertes à superfície e favorecer a atividade do catalisador sem provocar atividade catalítica adicional.

Tabela 2.3 – Tratamentos térmicos relatados sobre diferentes ligas metálicas

Liga metálica	Principais elementos	Tratamento térmico	Composição da camada de óxidos
FeCrAlloy	Fe, Cr, Al	900°C, 22 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FeCrAlloy	Fe, Cr, Al	1000°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EN 1.4571/AISI 316 Ti	Fe, Cr, Ti	800°C, 2 h	-
EN 1.4512/AISI 406	Fe, Cr, Ti	850°C, 2 h	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AISI 304	Fe, Cr, Ni	900°C, 1 h	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AISI 304	Fe, Cr, Ni	850–950°C, 3 h	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: Laguna et al. (2016)

#### 2.4.3.2 Preparação da suspensão catalítica

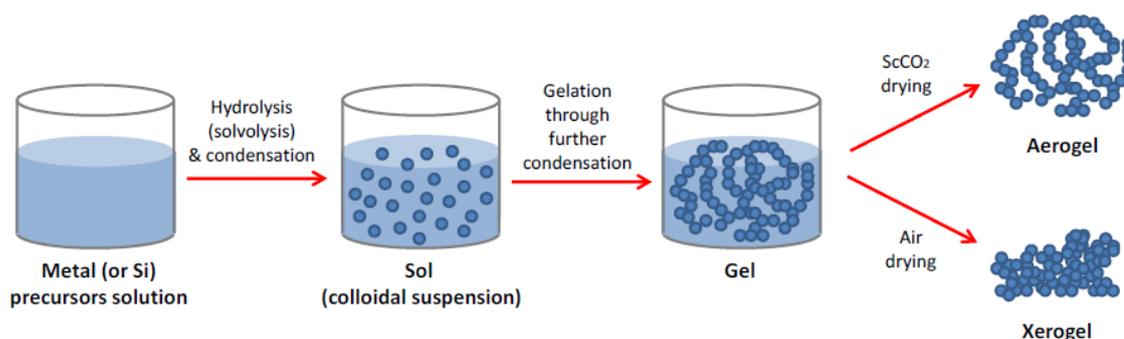
Uma vez finalizada a preparação da estrutura, a próxima etapa é realizar o recobrimento usando a melhor técnica disponível, com o objetivo de obter alta uniformidade, estabilidade e aderência, conforme já discutido anteriormente. As principais estratégias de recobrimento da estrutura podem utilizar uma solução catalítica líquida ou um catalisador em estado sólido com capacidade de migrar para a estrutura após seu aquecimento – também conhecidas como deposição por vapor químico, deposição de vapor físico, entre outras. (Banús *et al.*, 2014; Meille, 2006; Palma *et al.*, 2019).

Para a construção das suspensões usadas no recobrimento, apesar de existirem diversas técnicas, se destacam os métodos de Sol-Gel e de *Washcoating*. Apesar de serem bastante similares, as etapas de construção da suspensão são distintas (Palma; Pisano; Martino, 2017). Algo interessante é a possibilidade usá-los para construir filmes nas estruturas usando os mais diversos tipos de recobrimentos, como por exemplo o recobrimento por imersão (conhecido como *Washcoating* ou *Dipcoating*), via rotação da estrutura e gotejamento da suspensão (*Spincoating*), através do uso de sprays líquidos (*Spraycoating*) ou até recobrimento com pinceis (*Brushcoating*) e tintas com lubrificantes sólidos (*Paintcoating*) (Balzarotti *et al.*, 2015a; Balzarotti; Cristiani; Francis, 2017, 2019; Bierwagen, 1992; Bose; Hazarika; Das, 2019; Zhang *et al.*, 2012a).

A Figura 2.18 mostra as etapas de síntese de uma solução Sol-Gel, iniciando com a mistura dos precursores e adicionando os agentes que irão formar a solução coloidal (Sol). Essa mistura, geralmente, é criada a partir da hidrólise e condensação dos precursores solúveis. Após a etapa conhecida como gelatinização, que pode ocorrer em horas, dias ou semanas, a solução se torna um gel envelhecido e mais viscoso, contendo as moléculas de solvente e metais aprisionados em uma solução bem mais condensada e organizada. Após o recobrimento da superfície da estrutura, essa solução é convertida em material sólido usando etapas de secagem e/ou tratamentos térmicos (calcinação). Essa suspensão tende a ser usada para criar filmes de espessuras variáveis quando aderidos às estruturas, tornando-a bastante eficaz e não dispendiosa. No entanto, alguns autores informaram que precisam de muitas repetições das etapas de recobrimento para atingir a massa final de catalisador

desejada na superfície (Giornelli; Löfberg; Bordes-Richard, 2006; Palma *et al.*, 2019; Tao; Pescarmona, 2018).

Figura 2.18 – Representação genérica das etapas de síntese através do método Sol-Gel.



Fonte: Tao e Pescarmona (2018)

Para construir uma solução de *washcoat* eficiente, diferente da Sol-Gel, é necessário criar uma suspensão coloidal com as partículas de catalisador com diâmetros extremamente pequenos, dispersas de forma homogênea (respeitando o ponto isoelétrico do catalisador), com uma precipitação baixíssima da fase ativa e uma concentração de catalisador otimizada – tal concentração de sólidos é conhecida como percentual de sólido, ou *solid content* (Almeida *et al.*, 2010a; Barbero *et al.*, 2008; Laguna *et al.*, 2016; Sanz *et al.*, 2008). Essa suspensão também precisa proporcionar uma tensão superficial baixa, permitindo o escoamento da solução dentro da estrutura e facilitando a molhabilidade de toda a superfície, e ter uma viscosidade otimizada, para maximizar a deposição do catalisador em cada ciclo de recobrimento (Balzarotti *et al.*, 2015b; Belzunce; Cadús; Durán, 2019; Cristiani *et al.*, 2012; Duyar *et al.*, 2014; Sidhu; Roy, 2019).

A suspensão pode usar um catalisador sintetizado previamente (Chagas *et al.*, 2023) ou pode usar uma técnica conhecida como *All-in-One*, ou seja, todos os precursores, estabilizadores, surfactantes, *binder* e suporte são misturados ao mesmo tempo para produzir a suspensão de recobrimento, simplificando diversas etapas da síntese do catalisador (Ribeiro *et al.*, 2023). Para definir entre as duas opções, a estratégia deve levar em consideração a complexidade do catalisador e as etapas necessárias para sua síntese. No caso de Razzaq *et al.* (2013a, 2013b), foi usada a técnica de co-precipitação para a síntese da fase ativa e, por conta da fragilidade da mistura de hidróxidos precipitados, os autores necessitaram concluir toda a síntese antes da preparação da suspensão catalítica e recobrimento da estrutura. Já Ribeiro

et al. (2023) obtiveram resultados superinteressantes na reforma seca do metano com a produção do catalisador estruturado via *All-in-One*.

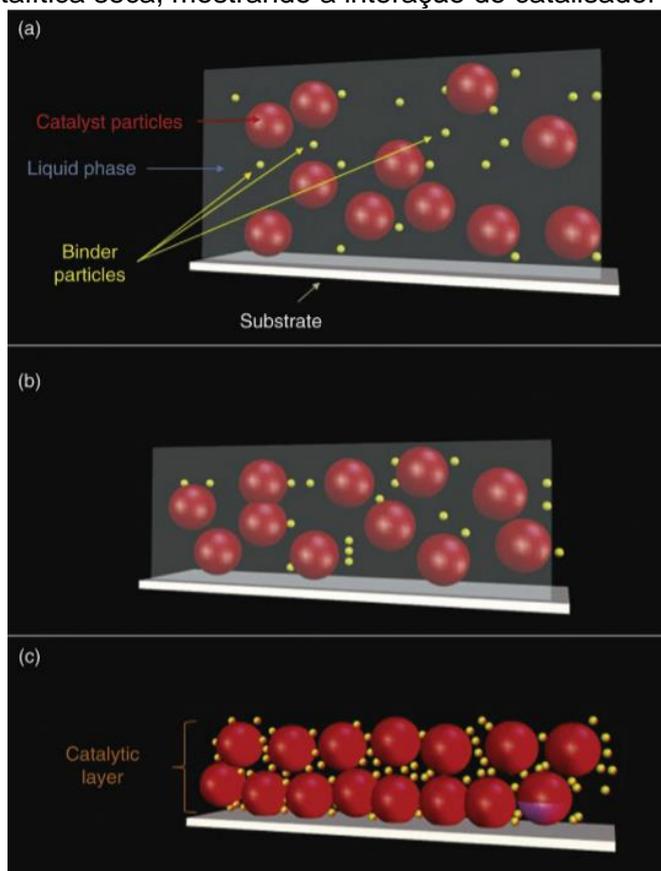
Para melhorar ainda mais as características da suspensão, muitos autores utilizam aditivos para fortalecer a aderência entre o substrato e a capa catalítica (também conhecidos como *binder*). Além disso, outros aditivos e surfactantes podem ser usados para facilitar a estabilidade da suspensão e sua capilaridade em monolitos de canais muito estreitos ou células de espumas muito pequenas (Ho *et al.*, 2019; Palma; Pisano; Martino, 2017; Zhang *et al.*, 2012). Almeida et al. (2010) informaram que alguns desses aditivos, dependendo da sua natureza, podem ser removidos durante a calcinação/redução da estrutura recoberta ou podem permanecer na estrutura para favorecer a aderência da capa catalítica, inclusive, evitando o aparecimento de rachaduras indesejadas na superfície.

Com o intuito de favorecer a fixação das partículas de catalisadores, alguns trabalhos indicam que é obrigatório usar partículas de catalisador de 10  $\mu\text{m}$  ou menores (Almeida et al., 2011; Almeida et al., 2013; da Silva et al., 2022b, 2022a; Laguna et al., 2016; Ribeiro et al., 2020), no entanto, já existem registros de estruturas usando partículas bem maiores que essas (Chagas *et al.*, 2023) com aditivos para melhorar sua fixação. Pensando nisso, é comum a adição de partículas nanométricas, com diâmetros que podem variar entre 10 e 50 nm, e que permanecem ocupando espaços minúsculos entre as partículas e o substrato. Na Figura 2.19 é possível observar a acomodação das partículas de catalisador com o *binder* de fixação, demonstrando uma excelente sinergia entre as partículas maiores e menores na superfície da estrutura Almeida et al. (2010). Seguindo esse raciocínio, pode-se determinar que os *binders* são óxidos metálicos com dimensões nanométricas e já dispersos em uma solução coloidal, podendo ser fabricados à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , entre outros materiais e óxidos (Nano Technologies Inc., 2023). Um exemplo prático desses *binders* podem ser vistos no trabalho apresentado por Godoy et al. (2018), que usaram dois *binders* na confecção da suspensão, um menor que 50 nm e outro com dimensões variando entre 10 e 20 nm, objetivando a melhor acomodação da estrutura.

Os surfactantes orgânicos fazem parte de uma outra classe de aditivos largamente usados que visam melhorar a viscosidade e a aderência da solução, diminuir sua tensão superficial e melhorar a capilaridade da mistura, fazendo com que toda a superfície interna seja recoberta, proporcionando uma melhor uniformidade das

camadas depositadas (Palma *et al.*, 2019). Entre os principais compostos que se destacam estão o álcool polivinílico, a polivinilpirrolidona, o metacrilato de amônia, entre outros. A concentração desses surfactantes pode ser ajustada para variar entre 1% e 15% em massa da solução e ele será removido termicamente no processo de calcinação (Banús *et al.*, 2014; Ribeiro *et al.*, 2023)

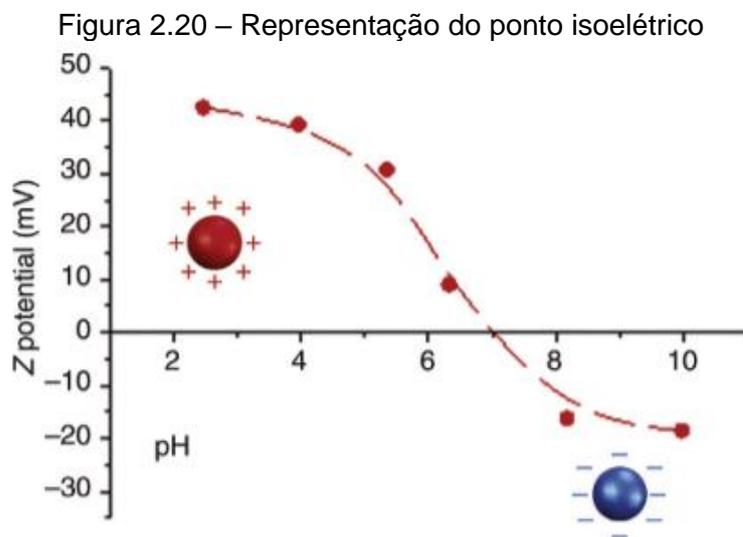
Figura 2.19 – Representação das etapas de *washcoating* (a) mostrando a interação da suspensão com a estrutura; (b) após a remoção do excesso e início da secagem (c) camada catalítica seca, mostrando a interação do catalisador e os *binders*



Fonte: Adaptado de Laguna et al. (2016)

Além de todas as informações listadas acima, o ajuste de pH da suspensão também desempenha um papel fundamental na construção da suspensão. Segundo Laguna et al. (2016) toda partícula de catalisador em solução aquosa apresenta uma carga elétrica que é dependente do pH da solução. Inclusive, os autores informaram que mantendo o pH mais ácido, as partículas se tornam carregadas positivamente. De forma similar, para manter as partículas com cargas negativas, o meio precisa ser mais básico. Eles continuaram informando que, entre essas duas regiões extremamente positivas ou negativas, existe o ponto isoelétrico (Figura 2.20), que é

pH onde as cargas se neutralizam e as partículas tendem a se aglomerar. Por isso, os autores destacaram a importância de conhecer o pH desse ponto para que ele possa ser evitado e não comprometer a dispersão da suspensão.



Fonte: Laguna et al. (2016)

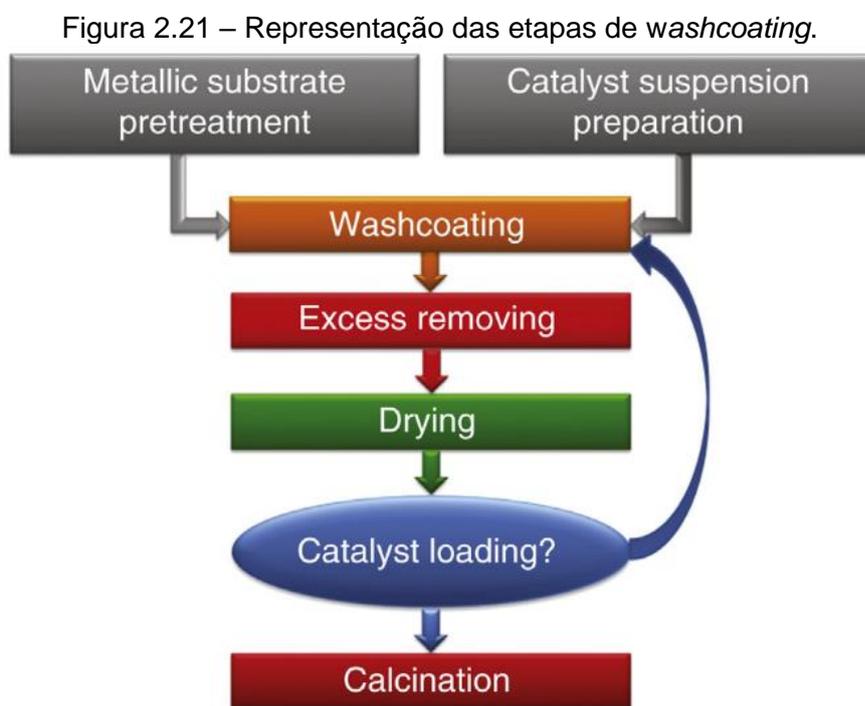
Após o ajuste e otimização das variáveis da suspensão, o próximo passo é realizar todas as etapas de recobrimento da estrutura.

#### 2.4.3.3 Metodologia utilizada na técnica de *washcoating*

O recobrimento via *washcoating* é de longe a técnica mais usada na construção dos catalisadores estruturados. Uma ideia simplificada do processo de recobrimento por imersão pode ser vista na Figura 2.21 (Banús *et al.*, 2014). Apesar da confusão de nomenclatura, o *washcoating* também é conhecido como *dipcoating*, ou seja, o recobrimento é feito a partir de sucessivos ciclos de mergulhos da estrutura na suspensão catalítica, formando camadas sobrepostas de catalisador, até que seja atingida a massa de catalisador desejada (Laguna *et al.*, 2016). Quando a massa é atingida, a estrutura pode ser finalizada, ou seja, passar pela última etapa, que é a calcinação ou redução da estrutura (Kato *et al.*, 1974; Koo *et al.*, 2017).

Para realizar a deposição com bastante eficiência, conforme já informado anteriormente, a capa catalítica deve ser depositada na quantidade desejada, mantendo uma alta aderência, onde as camadas sejam uniformes e se distribuam por toda a estrutura. Nesse processo, espera-se que não apareçam pontos sem

catalisador, a solução de recobrimento consiga atingir os espaços mais difíceis da estrutura, sem que ocorra aglomeração de material e excessos, e no final da construção, não apareçam rachaduras ou deformações na superfície (Balzarotti *et al.*, 2015b; Banús *et al.*, 2014; Barbero *et al.*, 2008; Belzunce; Cadús; Durán, 2019; Duyar *et al.*, 2014; Sidhu; Roy, 2019).



Fonte: Banús et al. (2014)

Para melhorar ainda mais a uniformidade do recobrimento, a velocidade que a estrutura é mergulhada na suspensão precisa ser controlada (Oliveira *et al.*, 2021). Pensando nesse controle, existem vários modelos de equipamentos para recobrimentos, também conhecidos como *Dip Coater*, que utilizam motores de passos precisos e que podem variar bastante essa velocidade. Um desses exemplos é observado na Figura 2.22 fabricado pela Ossila Ltd (2023), que permite o usuário escolher velocidades variando entre 0.01 mm/s até 50 mm/s, o tempo de permanência da estrutura na solução com o catalizador ou fora dela e o ajuste das posições onde a estrutura estará ou não submersa.

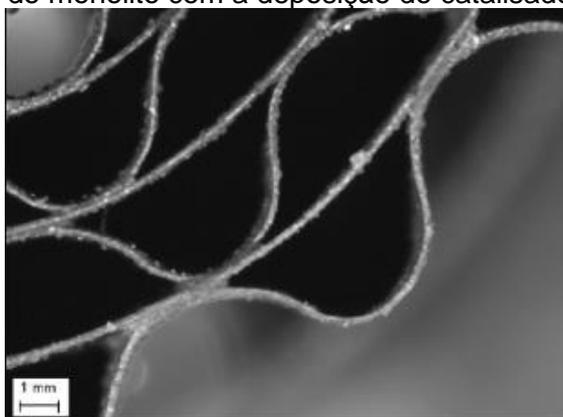
Figura 2.22 – Sistema para realização do *Washcoating*.



Fonte: Ossila Ltd (2023)

É importante perceber que as etapas intermediárias usadas para remover os excessos da suspensão e secagem são extremamente imprescindíveis no ciclo de construção do catalisador estruturado. Barbero et al. (2008) falam da importância das etapas de remover o excesso de catalisador e estabilizar a estrutura, inclusive, mostraram o recobrimento da estrutura que eles criaram (Figura 2.23), em que é possível observar uma deposição bastante uniforme e sem excessos.

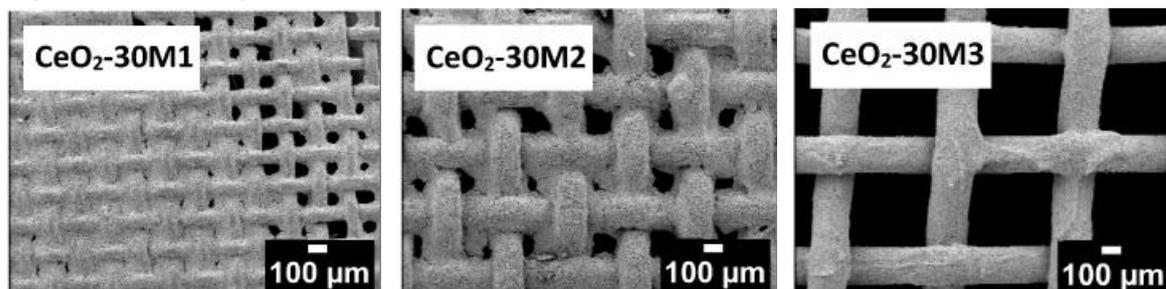
Figura 2.23 – Imagem do monolito com a deposição do catalisador para Fischer-Tropsch



Fonte: Barbero et al. (2008)

Por outro lado, Godoy et al. (2018) mostraram que dependendo da complexidade da estrutura, no caso deles foram diversas malhas metálicas empilhadas, apareceram um pouco mais de excesso em algumas das malhas mais internas, mostrando que o procedimento de remoção do excesso não foi eficiente, conforme pode ser visto na Figura 2.24.

Figura 2.24 – Imagem do monolito destacando o excesso de catalisador a base de  $\text{CeO}_2$



Fonte: Godoy et al. (2018)

Para evitar tal acúmulo, a depender do tipo de estrutura e de suspensão, as técnicas de centrifugação e de jateamento de ar são as mais usadas. No grupo liderado por Luciano Almeida, na Universidade Federal de Pernambuco, ambas as técnicas de remoção dos excessos são usadas. Pode-se observar que para os catalisadores estruturados monolíticos, o uso da centrifugação era suficiente para remover todo o excesso (da Silva *et al.*, 2022b; Ribeiro *et al.*, 2023, 2020). No entanto, em estruturas de espumas metálicas com densidade de poros mais altas, variando entre 40 e 60 poros por polegada (ppi), o uso de jateamento de ar comprimido se faz necessário para melhorar a eficiência na remoção dos excessos de suspensão.

Uma vez atingida a massa de catalisador desejada, o processo de calcinação é comumente utilizado. Em sua maioria, a calcinação visa melhorar ainda mais a aderência das camadas depositadas sobre a estrutura, além de remover o excesso dos surfactantes. A temperatura usada geralmente varia de 400 °C a 600 °C (Almeida *et al.*, 2013; Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2023). Outros estudos indicam que é possível pular a etapa de calcinação e ir diretamente para a redução do catalisador, principalmente, quando os testes de aderência mostram perdas muito pequenas após os testes (Chagas *et al.*, 2023; Kato *et al.*, 1974; Koo *et al.*, 2017).

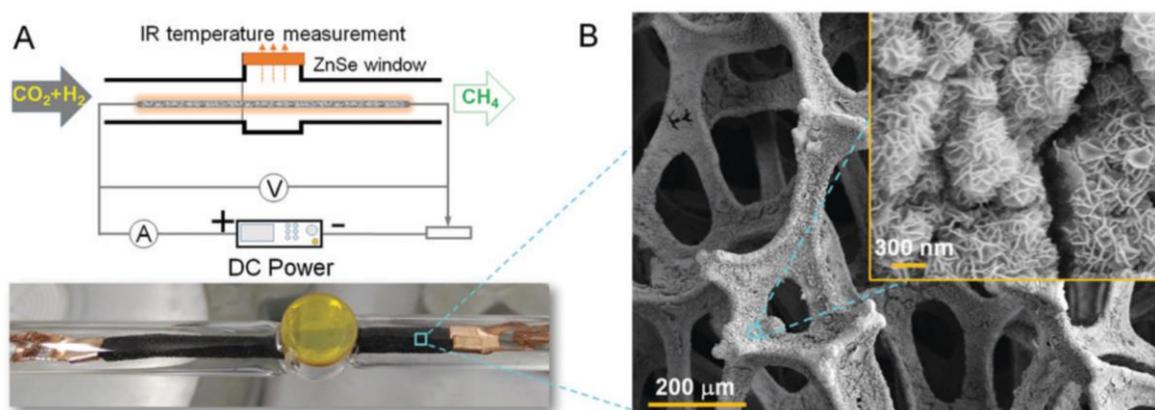
Completada a construção da estrutura catalítica, o processo reacional deve seguir de acordo com a sua aplicação. No caso da metanação, os testes ocorrem em meio gasoso e as estruturas são colocadas diretamente nos reatores com controle de temperatura e de fluxo (Bengauer *et al.*, 2018; Cimino *et al.*, 2020; Dou *et al.*, 2019).

#### 2.4.4 Exemplos de reatores estruturados para Metanação

Os catalisadores estruturados estão ganhando espaço nas reações de metanação já que mitigam algumas das dificuldades encontradas nos catalisadores convencionais, principalmente, melhorando o acesso dos reagentes à superfície catalítica, tornando esse contato mais uniforme, diminuindo o aparecimento de pontos quentes dentro do reator e melhorando a condução de calor excedente provenientes das reações exotérmicas (Huynh; Yu, 2020). Dentre os diversos modelos de catalisadores estruturados, apenas alguns se destacam por usarem dimensões reduzidas

Dou et al. (2019) utilizaram um reator estruturado com aquecimento elétrico interno (Figura 2.25), ou seja, o aumento da temperatura do leito ocorria quando o sistema era submetido a uma corrente elétrica que passava através do catalisador estruturado. Tal catalisador era composto por uma estrutura à base de espuma metálica (condutiva) e recoberta com catalisadores à base de níquel e outros metais. Para realizar o aquecimento, a espuma era conectada a uma fonte externa de corrente alternada de alta precisão e a temperatura do leito era monitorada por infravermelho. Os principais benefícios encontrados para o sistema são o aquecimento uniforme e eficiente dos sítios ativos do catalisador, aumento da atividade catalítica e uma redução no envenenamento do catalisador.

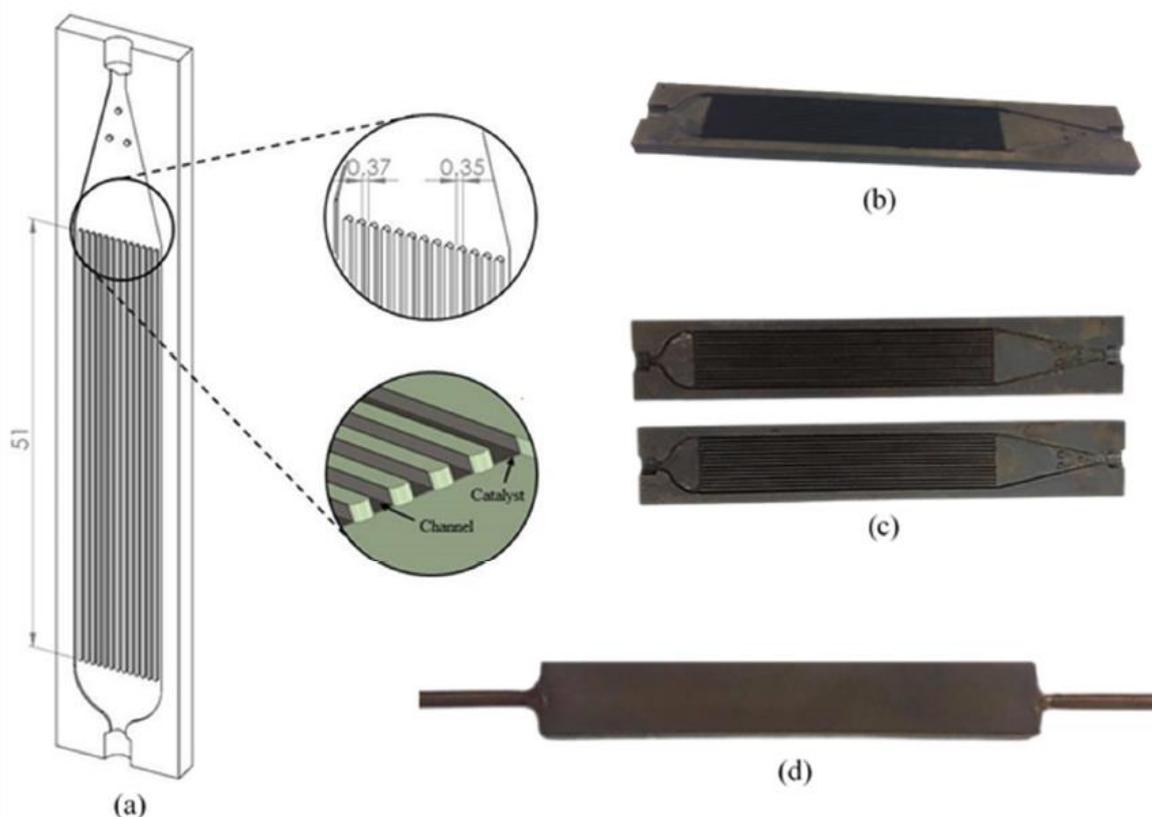
Figura 2.25 – Reator estruturado com aquecimento elétrico interno. (a) representação esquemática e foto do reator com o catalisador estruturado e (b) imagens MEV típicas do catalisador RuNi/NF



Fonte: Dou et al. (2019)

Tongnan et al. (2021) construíram um catalisador micro estruturado com canais paralelos, onde o catalisador de  $\text{Ni-CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi depositado usando a técnica de imersão. A Figura 2.26. mostra as dimensões usadas no metanador, além de todo o tratamento da superfície pré e pós a deposição catalítica. Os autores indicaram que a construção do metanador estruturado favoreceu altas conversões de  $\text{CO}_2$  e seletividades para  $\text{CH}_4$ , além de conseguir baixar a energia de ativação da reação em até 30 vezes, quando comparados à experimentos similares.

Figura 2.26 – Duas placas de aço inox 316 L com micro canais; a) Escala de desenho em milímetros, b) Após as imersões no revestimento, c) Após a calcinação à 500 °C e d) Montagem do reator usando solda a laser

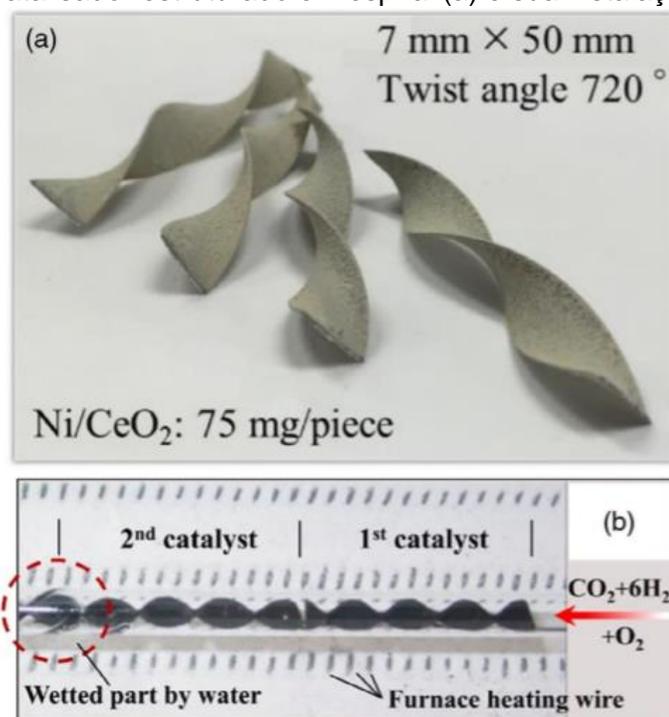


Fonte: Tongnan et al. (2021)

Outros modelos inovadores de metanadores estruturados foram detalhados por Huynh e Yu (2020). Nessa revisão, os autores mostraram desde os catalisadores estruturados mais convencionais, até alguns bastante inovadores. Dentre todos os apresentados, foi possível observar uma estrutura com dimensões bastante reduzidas e construída a partir de uma placa metálica retorcida em formato espiral. Tal catalisador pode ser usado em sistemas onde as dimensões do leito precisam respeitar diâmetros estreitos e com fluxos menores. Como benefícios para esse

sistema, além de apresentar conversões acima de 60% em temperaturas abaixo de 300 °C, se destacam a simplicidade na síntese do catalisador, uniformidade de recobrimento e fácil troca do leito.

Figura 2.27 – Catalisador estruturado em espiral (a) e sua instalação no reator (b).



Fonte: Tongnan et al. (2021)

## 2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA E OS ÓXIDOS DE CARBONO

Os fundamentos da cromatografia gasosa foram apresentados por James e Martin em 1952. A invenção consistia em usar um gás de arraste, também conhecido como fase móvel, para arrastar compostos voláteis através de uma coluna cromatográfica (ou fase estacionária). No geral, a interação entre os compostos dissolvidos no gás e o tipo de fase estacionária, favorece a separação eficiente e repetitiva dos compostos presentes na amostra (James; Martin, 1952). No princípio, os maiores gargalos encontrados pelos inventores eram a escassez das fases de colunas cromatográficas, os tipos de detectores disponíveis, já que eles eram bastante precários, e a obtenção dos dados era complexa (Bartle; Myers, 2002).

Apesar das dificuldades encontradas no desenvolvimento da tecnologia, o CG comercial começou a ser produzido nos anos seguintes, tendo uma das primeiras e mais importantes atualizações em 1957, quando foi introduzido o detector de

ionização de chama (FID) (Bartle; Myers, 2002). Seu uso permitiu a quantificação de compostos orgânicos em concentrações bem mais baixas que os detectores de condutividade térmica (TCD) poderiam “enxergar”. Alguns anos depois, juntamente com as primeiras colunas capilares revestidas com fase estacionária, o cromatógrafo gasoso ganhou uma imensa notoriedade e se disseminou em diversas áreas, se destacando nas de petróleo, química, ambiental, alimentícia, entre outras (Bartle; Myers, 2002; Environmental Protection Agency, 2000; Silva *et al.*, 2021).

A versatilidade do CG também permitiu a quantificação de compostos inorgânicos, especialmente, os óxidos de carbono. Por conta das suas respectivas naturezas químicas, a escolha do método de detecção vai depender da concentração de CO e CO<sub>2</sub> na amostra e a complexidade da própria amostra. No geral, a quantificação deles pode ocorrer no próprio TCD, em detectores de descarga de hélio, espectrômetros de massas ou acoplado um metanador ao FID (Ferraz-Almeida *et al.*, 2020; Luong *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2021; Swinnerton; Linnenbom; Cheek, 1968; Tesarik; Krejci, 1974).

### **2.5.1 Configurações mais usadas para quantificar CO e CO<sub>2</sub> via cromatografia gasosa**

A configuração final do cromatógrafo gasoso e o tipo de detector dependerá, diretamente, em qual aplicação o instrumento será usado, a composição química da amostra e as faixas de concentrações de cada um dos compostos presentes, incluindo os óxidos de carbono e dos outros componentes presentes na amostra (Zhou; Wang; Firor, 2003; Wang, 2007). Algumas das principais aplicações que quantificam os óxidos de carbono podem ser vistas na Tabela 2.4, incluindo, uma estimativa da faixa de concentração da aplicação e o tipo de detector preferido para as referidas análises. Segundos detalhamentos apresentados por (Wasson-ECE Instrumentation, 2019), é comum a utilização de detectores de condutividade térmica (TCD), em aplicações onde as concentrações dos óxidos de carbono estão acima de 100 ppm molar de monóxido ou dióxido de carbono. Contudo, em aplicações onde as concentrações desses óxidos atingem níveis de ppb, Van Der Laan, Neubert e Meijer (2009) mostraram que o uso do metanador seguido pela detecção feita pelo FID, representa uma configuração bastante confiável, estável e sensível.

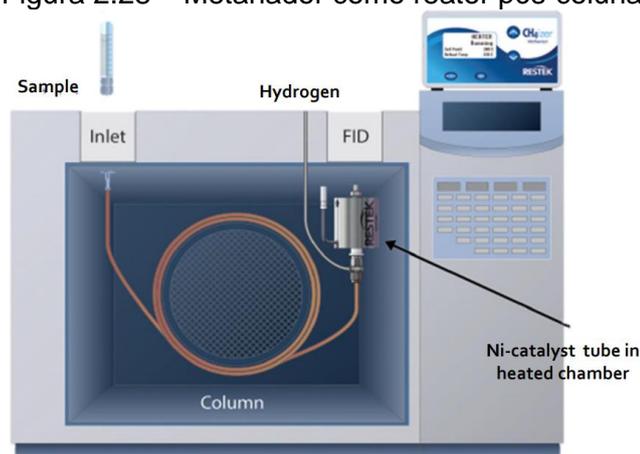
Tabela 2.4 – Principais matrizes para quantificação de CO e CO<sub>2</sub> via CG.

Aplicação	Deteccção	Concentração de CO e CO <sub>2</sub> . (molar)	Referências
Gás Natural	TCD	> 0.01%	Lee; Sohn (2022)
Gás de Refinaria	TCD	> 0.02% CO > 0.01% CO <sub>2</sub> .	Wasson - Ece Instrumentation (2019)
Traços de CO/CO <sub>2</sub>	Metanador FID	10 ppm	Van Der Laan; Neubert; Meijer (2009)
Gases Dissolvidos em Óleo de transformado	Metanador FID	> 100 ppb	ASTM International (2009)
Análise de gases produzidos por tecnologias de dióxido de carbono	TCD Metanador FID	> 100 ppb	Coleman; Beard (2022)

Fonte: O autor (2024)

O metanador, na cromatografia gasosa, é considerado um reator pós-coluna, já que ele recebe todo o efluente das colunas cromatográficas. Essa mistura gasosa é composta do gás de arraste, dos óxidos de carbono, de outros compostos que não serão convertidos no leito catalítico e o hidrogênio. A Figura 2.28 apresenta uma instalação convencional do metanador em um cromatógrafo gasoso (Restek Corporation, 2019; Watanabe *et al.*, 2007). É importante notar, que nas recomendações de todos os fabricantes cromatográficos, o fluxo de hidrogênio é alimentado sempre em excesso, uma vez que ele precisa garantir uma excelente conversão dos óxidos de carbono e manter a estabilidade da chama do FID (Agilent Technologies Inc., 2007; Restek Corporation, 2019; Shimadzu Europa, 2022)

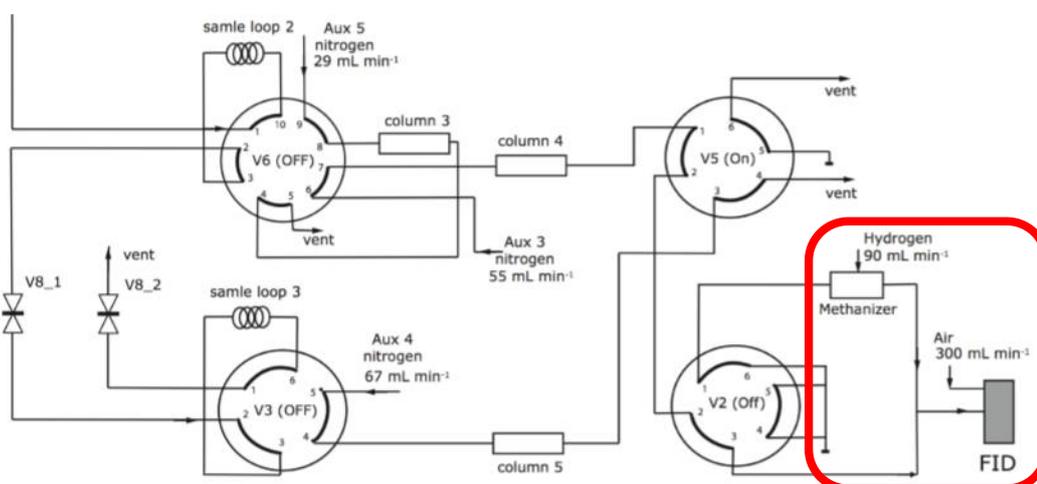
Figura 2.28 – Metanador como reator pós-coluna



Fonte: Restek Corporation (2019)

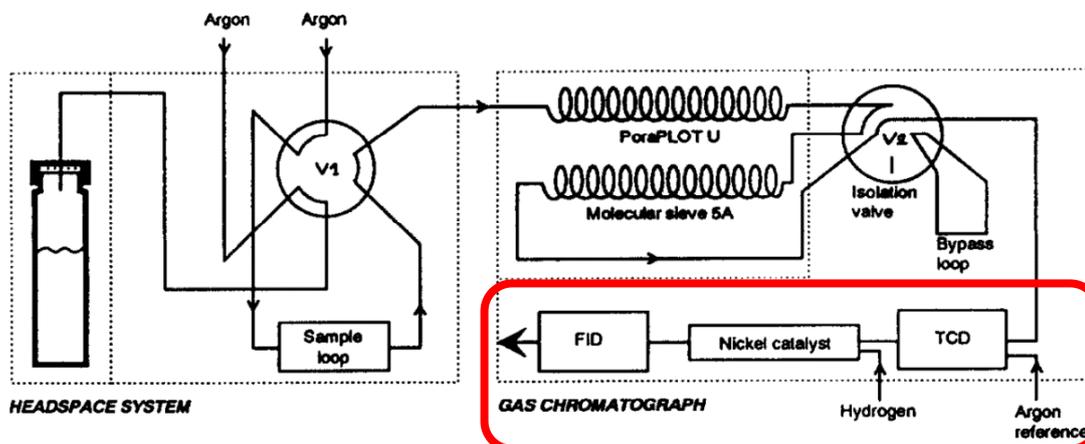
Em aplicações mais complexas, a posição onde o metanador é instalado no CG pode variar bastante, não existindo uma única opção de montagem. Isso se deve à enorme flexibilidade dos cromatógrafos gasosos para quantificar os compostos contidos na amostra. Van Der Laan, Neubert e Meijer (2009) detalharam a configuração que eles utilizaram para a quantificação dos óxidos de carbono em amostras de gases do efeito estufa (Figura 2.29 e Figura 2.30), onde as concentrações esperadas de CO e CO<sub>2</sub> devem estar na faixa de ppb a 10000 ppm. Para a quantificação dos gases dissolvidos em óleo de transformador, Leblanc et al. (1993) usaram uma faixa de concentração variando de ppb à percentual molar. Nesse caso, o efluente da coluna necessitou passar no TCD, inicialmente, para depois seguir para o metanador/FID.

Figura 2.29 – Análise de gases do efeito estufa – válvula/metanador/FID



Fonte: Van Der Laan; Neubert; Meijer (2009)

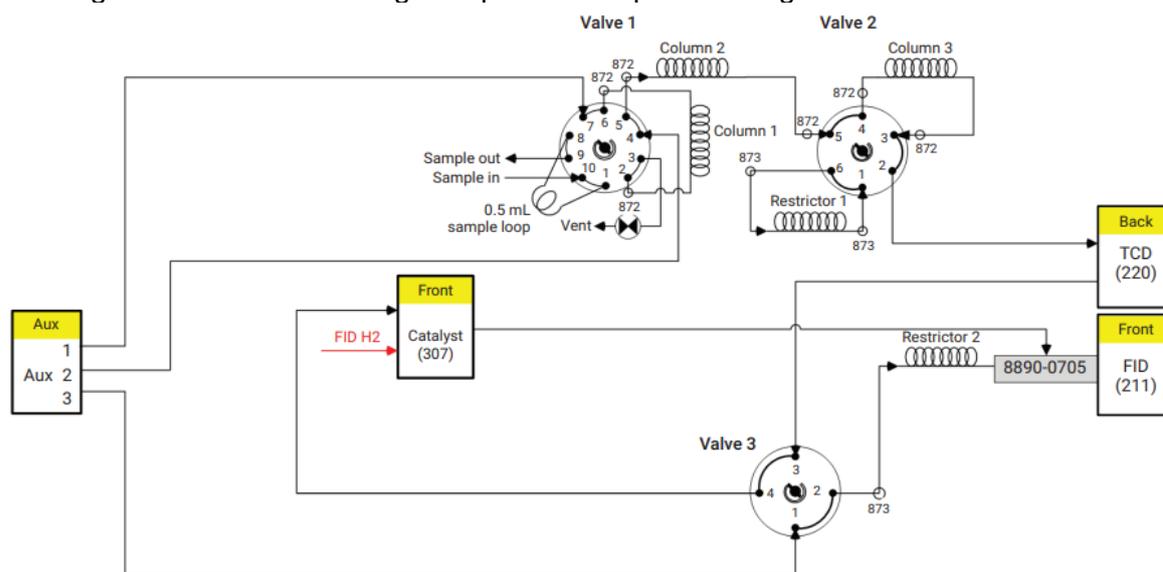
Figura 2.30 – Análise de gases dissolvidos em óleo de transformador TCD/metanador/FID



Fonte: Leblanc et al. (1993)

Em outras configurações ainda mais especiais, é possível desviar o caminho do fluxo na saída das colunas, para evitar que compostos indesejáveis entrem no metanador e reduza a atividade do catalisador (caso o catalisador não seja resistente aos outros compostos das amostras). Coleman e Beard (2022), na Figura 2.31, detalharam essa configuração, mostrando que imediatamente antes do metanador é instalada uma válvula de 4 vias com o objetivo de realizar tal desvio.

Figura 2.31 – Análise de gases produzidos por tecnologias de dióxido de carbono



Fonte: Coleman; Beard (2022)

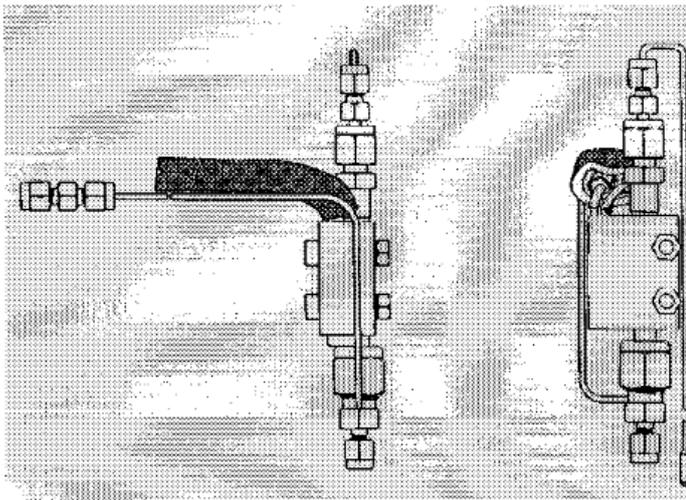
## 2.5.2 Principais modelos comerciais de metanadores acoplados ao CG

Além de observar que o esquema de fluxo é extremamente importante para a construção dos cromatógrafos gasosos, entender o design dos metanadores comerciais é imprescindível para propor uma melhoria viável na sua construção. Cada um dos fornecedores tem a sua própria tecnologia e uma lista de materiais requeridos para instalá-los nos CGs.

Em 1989, a nota de aplicação 228-92 da empresa Hewlett Packard, atualmente, Agilent Technologies Inc., mostrou a construção do metanador acoplado aos seus cromatógrafos gasosos, modelo HP 5890 Series II, como pode ser observado na Figura 2.32. Provavelmente, esse foi um dos primeiros metanadores instalador e controlados diretamente pelo CG. O sistema consistia em um tubo de 55 mm de comprimento preenchido com catalisador de níquel, de modo a ter um leito catalítico fixo de 25 mm. Externamente, existia um bloco de aquecimento de 32 mm para manter

a região do catalisador aquecida até 400 °C. Esse reator, provavelmente, era fabricado em aço inoxidável 316 com 1/4" de diâmetro externo. As suas extremidades eram reduzidas por conexões com o objetivo de ter um diâmetro de 1/16", tanto na entrada como na saída dos gases, com posterior conexão com válvulas ou detector FID. A entrada dos gases era ascendente e existia uma conexão redutora que dispunha de um tubo para entrada do hidrogênio na sua lateral. O próprio FID fornecia o hidrogênio para o metanador (Kruppa, 1989).

Figura 2.32 – Desenho do metanador da Hewlett Packard Inc.



Fonte: Kruppa (1989)

Com os anos, os modelos dos cromatógrafos da Agilent Technologies Inc. foram sendo atualizados com o objetivo de melhorar ainda mais a tecnologia e autonomia, porém, o corpo do metanador foi mantido o mesmo. Já as conexões dos gases, foram realizadas pouquíssimas modificações ao longo dos últimos 30 anos. Ao atualizar o modelo do cromatógrafo, basicamente, o adaptador conectado ao controlador de pressão era modificado de acordo com o tipo de instrumento usado. A Figura 2.33 mostra a alteração que é necessária para conectar os gases ao metanador e ao FID, já que é obrigatório o desvio do tubo de hidrogênio para alimentar à base do metanador. Essa alteração permite que o controle do make-up e hidrogênio sejam controlados exclusivamente pelos seus respectivos controladores eletrônicos de pressão (EPC), sem que haja a mistura do make-up e do H<sub>2</sub> (Agilent Technologies Inc., 2007).

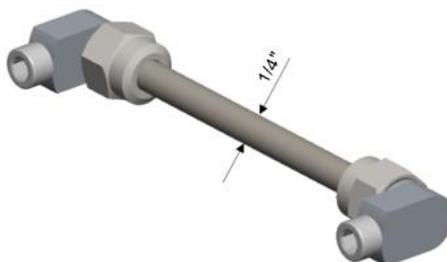
Figura 2.33 – Atualização nas conexões de gases entre as tubulações e EPC



Fonte: Agilent Technologies Inc. (2007)

A empresa Thermo Fisher Scientific Inc. (2014) publicou o guia de uso de seu metanador, cujo modelo é similar ao sistema da Agilent Technologies Inc. O sistema é composto por um tubo cilíndrico (Figura 2.34), aparentemente com 1/8", preenchido com o catalisador à base de níquel, que está fixado com lã de vidro. O sistema é mantido em um forno auxiliar horizontal, a uma temperatura de 380°C. A alimentação de hidrogênio é feita por um módulo auxiliar de gás e as conexões de baixo volume morto.

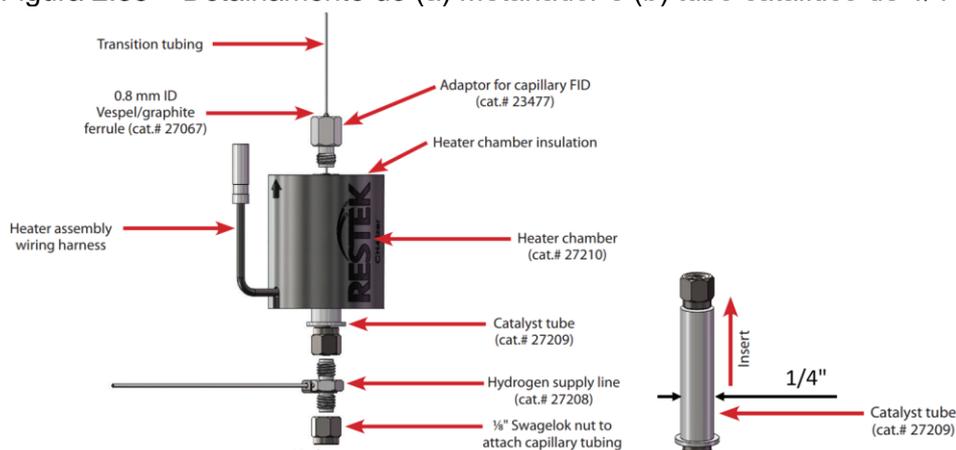
Figura 2.34 – Desenho do metanador da Thermo Fisher Scientific Inc



Fonte: Thermo Fisher Scientific Inc. (2014)

O catalisador da Restek Corporation (2019) apresenta configuração similar aos últimos metanadores apresentados, contudo o conjunto é instalado dentro do forno do cromatógrafo, sem qualquer relação com o CG. Ele dispõe de um tubo catalítico de 1/4" e adaptadores para a conexão com a alimentação e com o FID. O *transition tubing* permite que a instalação desse modelo seja feita no FID, sem complicações (Figura 2.35). Para a operação, a temperatura é mantida em 380°C, através da caixa de controle externa ao cromatógrafo. O fornecimento do hidrogênio é instalado diretamente da tubulação proveniente do cilindro de alimentação do gás, com auxílio de válvulas e reguladores.

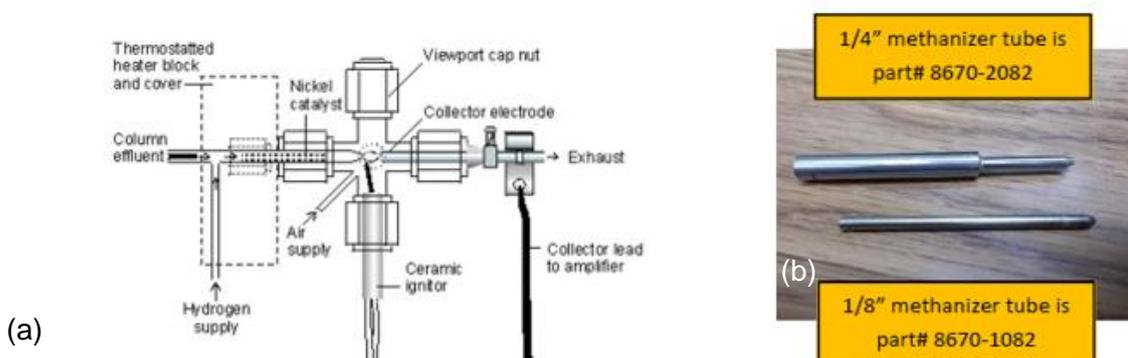
Figura 2.35 – Detalhamento do (a) Metanador e (b) tubo catalítico de 1/4"



Fonte: Restek Corporation (2019)

O modelo de metanador fornecido pela SRI Instruments (2019) é um tubo preenchido com uma lã de vidro impregnada com o catalisador de níquel e pode ter duas dimensões, um menor, com diâmetro de 1/8", e um maior, com diâmetro de 1/4", conforme apresentado na Figura 2.36. Esse sistema não é formado por um leito fixo de catalisador empacotado, similar aos outros modelos de metanador comerciais. Independentemente do tamanho dos metanadores, eles desempenham duas funções bem definidas nos equipamentos da SRI Instruments, sendo a primeira de um metanador propriamente dito, responsável pela conversão dos óxidos de carbono à metano. Já a segunda função é a de Jet do FID, ou seja, os efluentes das colunas e o hidrogênio sairão por essa extremidade, onde será mantida a chama do detector, a amostra será queimada e o sinal coletado. Segundo as instruções do fabricante, o controle de temperatura é feito por um módulo externo e a temperatura é mantida à 380°C (SRI Instruments, 2019).

Figura 2.36 – Desenho do (a) metanador da SRI Instruments e (b) os tipos de Jets comercializados



Fonte: SRI Instruments (2019, 2022)

Para todos os modelos de metanadores listados acima, é possível observar uma ou mais dificuldades na operação ou instalação do metanador. Se destacam a complexidade da troca da fase ativa (recheio) do metanador, demora na instalação ou reempacotamento do leito, controle de gás e temperatura manual, entre outros (Activated Research Company, 2018)

### 2.5.3 Novas tendências de metanadores cromatográficos

Segundo os trabalhos apresentados por Gras et al. (2019) e Luong et al. (2018a, 2018b), é possível perceber que o metanador desenvolvido pela empresa Activated Research Company (2018) tem um conceito similar ao apresentado pela empresa SRI Instruments (2019), pois, o leito catalítico fica inserido no *Jet* (Figura 2.37).

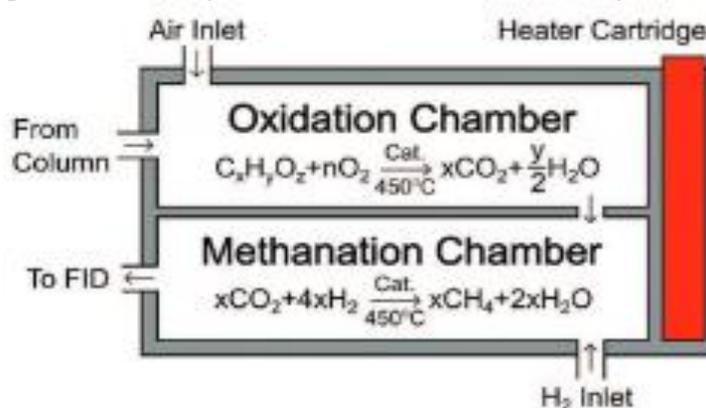
Tal metanador, conhecido comercialmente como *Jetanizer™*, foi construído com a tecnologia de impressão 3D, com objetivo das dimensões externas sejam idênticas aos *Jets* da Agilent Technologies ou Shimadzu. Ele pode ser considerado um dos poucos microreatores aplicados à cromatografia gasosa, já que o leito catalítico fica no espaço interno reduzido do *Jet*. A temperatura de operação foi 400°C e o fluxo de hidrogênio foi 30 mL/min, bastante próximo aos outros catalisadores (Shimadzu Europa, 2022). Percebe-se que o principal benefício dessa opção é a praticidade, já que ele pode ser montado diretamente no FID, além de utilizar a zona de aquecimento e os gases do próprio detector, sem demandar montagens específicas do leito. A sua principal desvantagem está associada às aplicações onde o metanador precisaria ser desviado, conforme apresentado na Figura 2.31.



Fonte: Activated Research Company (2018)

Beach et al. (2016) e Sidhu et al. (2023) apresentaram estudos usando um reator pós-coluna um pouco mais complexo, criado através da tecnologia de impressora 3D. Por conta das reações envolvidas, ele também é conhecido como um reator de detecção de carbono quantitativo. Sua montagem dispõe de duas câmaras de reação em série, conforme apresentado na Figura 2.38. A primeira realiza a oxidação total da amostra, convertendo os compostos da amostra em CO<sub>2</sub>. Ao entrar na segunda câmara, todo CO<sub>2</sub> reage com o hidrogênio, proporcionando uma metanação total do produto proveniente do primeiro reator. É por conta dessa segunda câmara que ele se torna uma opção para substituir o metanador convencional.

Figura 2.38 – Esquema do detector de carbono quantitativo



Fonte: Beach et al. (2016)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados em cada uma das etapas do trabalho, detalhando desde a escolha da técnica de síntese dos catalisadores, composição desejada de metais, as caracterizações dos catalisadores disponíveis, os resultados obtidos para tais catalisadores na conversão dos óxidos de carbono em metano, como realizar o recobrimento das estruturas e, principalmente, sua aplicação prática em instrumentos de cromatografia gasosa.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR METÁLICO POR CO-PRECIPITAÇÃO

O foco do presente trabalho é construir um catalisador estruturado eficiente e estável para evitar o uso de catalisadores em pó em cromatógrafos gasosos, que possam ser sintetizados facilmente e em quantidades maiores (*scale up*), apresente altas conversões e seletividades para os dois óxidos de carbono e, o mais importante, seja capaz de ser aderido na estrutura com eficiência.

Conforme visto no capítulo anterior, diversas técnicas podem ser usadas para preparar catalisadores para metanação. Por conta dos resultados encontrados por RAZZAQ et al. (2013a, 2013b), foi possível ver que catalisadores à base dos metais Ni, Co e Al traziam excelentes resultados para a metanação de óxidos de carbono. Tais estudos demonstraram que os melhores resultados obtidos na preparação de um catalisador advinham da composição 15% de níquel e 5% de cobalto como fase ativa (percentual mássico), em suportes diversos, entre eles,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Para o presente trabalho ficou definido o uso do catalisador à base de Ni, Co e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para a síntese, os sais utilizados para o níquel, o cobalto e o alumínio foram respectivamente, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. As soluções individuais foram preparadas para manter uma concentração de 0,2M de cada sal. Eles foram adicionados a um balão de fundo redondo, com capacidade de 1L, e mantidos em agitação contínua durante o gotejamento lento da solução de 0,2M de KOH, até a solução atingir um pH 10,0. Uma vez obtido o pH, a solução foi mantida nessa condição por duas horas, com ajustes de pH usando KOH ou HNO<sub>3</sub> diluídos.

Após esse período, a agitação foi desligada e a solução mantida por, pelo menos, 16 horas em repouso.

Após esse período, o sobrenadante foi descartado e o precipitado passou por uma primeira centrifugação de 10.000 rpm por 5 minutos, para remover o excesso de solução. Em seguida, foram realizados 5 ciclos de lavagem e centrifugação de 10.000 rpm por 5 minutos. Nessa etapa observou-se que após algumas lavagens com água, por causa da diminuição do pH, uma parte do particulado ainda permanência suspenso, havendo uma perda de eficiência dessa preparação. Mesmo com essa perda, esse catalisador foi seco à 120 °C por 12 horas e calcinado à 550 °C por 2 horas. Ao concluir a síntese, o catalisador foi chamado de CAT H<sub>2</sub>O e seguiu para os testes de metanação.

Pensando no aumento da eficiência da síntese, a metodologia proposta por Razzaq et al. (2013a, 2013b) foi modificado. A etapa de lavagem com água foi substituída por lavagens com solução de hidróxido de amônio com pH 10,0. O catalisador obtido a partir dessa metodologia foi nomeado como CAT A.

Após a última etapa de lavagem, constatou-se a estabilidade e dispersão da suspensão dos metais (Al, Co e Ni) empregados na síntese. Diante dessa observação, optou-se em separar a solução em duas frações. A primeira fração foi direcionada para as fases subsequentes de secagem e calcinação, conforme detalhado na síntese do catalisador CAT H<sub>2</sub>O. A segunda fração foi dedicada a uma tentativa de revestimento das placas de FeCrAlloy, utilizando uma modificação do método proposto por Aguiar et al. (2014) e Ribeiro et al. (2023).

### 3.2 RECOBRIMENTO USANDO O MÉTODO *ALL-IN-ONE*

O método *All-in-One*, patenteado por Aguiar et al. (2014), foi criado para simplificar o método de preparação convencional de catalisadores estruturados e diminuir a quantidade de tratamentos térmicos necessários para a finalização do catalisador. Para essa técnica, todos os componentes da suspensão, como precursor da fase ativa, promotor, suporte catalítico e aditivos são adicionados ao mesmo tempo. As principais vantagens dessa técnica estão associadas a uma boa homogeneidade e aderência da capa catalítica, trazendo uma economia de custos e tempo para a construção da estrutura.

Uma simplificação do método *All-in-One* foi proposto no presente trabalho, já que não requer a adição de suporte ou promotores para a fase ativa. Ou seja, o método consistiu em utilizar o precipitado da síntese (seção 3.1), sem qualquer tipo de secagem ou calcinação. Além de preparar a suspensão catalítica, as etapas de preparação e recobrimento das placas de FeCrAlloy são descritas a continuação.

### **3.2.1 Preparação das suspensões catalíticas via *All-in-One***

Antes de iniciar o uso da suspensão no método *All-in-One*, foi necessário determinar, por gravimetria, o percentual de sólido da suspensão sintetizada na seção 3.1. Para isso, 1,0 mL da suspensão foi adicionada a um cadinho previamente pesado e tarado. Após a pesagem inicial, a solução foi seca a 120 °C por duas horas e depois calcinada à 550 °C, por 6 horas. Ao atingir a temperatura ambiente, o cadinho foi, novamente, pesado e a massa final do catalisador determinada. A relação da massa final calcinada e do volume da solução determinam o percentual de sólido, em g/mL. Tal procedimento foi realizado em triplicata para ter uma melhor confiabilidade nos resultados.

Já dispondo do percentual de sólido da suspensão, a solução com o precipitado foi dividida em três partes. A primeira, chamada de Precipitado 1, não tinha qualquer tipo de aditivo. A segunda (Precipitado 2) e a terceira (Precipitado 3) usavam, respectivamente, 10% e 20% em massa do aditivo NYACOL® AL20 (Nyacol Nano Technologies Inc). A escolha desse aditivo foi baseada nos estudos de BARBERO et al. (2008), que usavam esse aditivo nas formulações das suspensões catalíticas. Essa metodologia consistiu em adicionar o aditivo NYACOL® AL20 a suspensão precipitada sob agitação magnética. Em seguida, a suspensão foi submetida a um banho ultrassônico com potência de 60 W e frequência de 45 Hz por 5 min. Posteriormente, a suspensão foi mantida sob agitação mecânica por 24 horas. Após esse intervalo, a suspensão estava pronta para ser utilizada nas fases subsequentes de recobrimento.

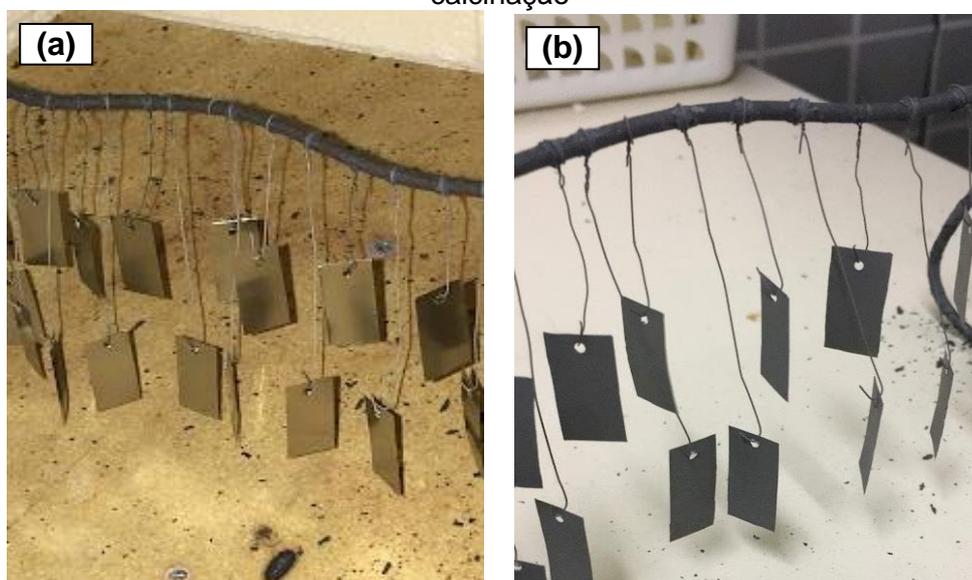
### **3.2.2 Preparação das placas de FeCrAlloy**

Para realizar os estudos de recobrimento e testes de aderência, foram utilizadas placas de FeCrAlloy de 2,0 cm de comprimento, por 1,0 cm de largura e com dois furos nas extremidades. Cada placa tem uma área útil aproximada de 3,93

cm<sup>2</sup>. As placas de FeCrAlloy são compostas de ferro, cromo e alumínio, com composição de 22% Cr, 5% de Al e o restante de Fe. Teores de outros metais contaminantes, como ítrio e zircônio podem chegar a 0.1% (Almeida *et al.*, 2010).

A primeira etapa da preparação dos substratos metálicos foi limpar as placas para remover qualquer resíduo químico indesejado na sua superfície. Elas foram lavadas com detergente neutro e água destilada, em seguida, secas ao ar livre (temperatura de 25 °C aproximadamente). Todas as placas foram calcinadas em mufla a uma temperatura de 900 °C por 22h, com uma taxa de aquecimento da mufla de 10 °C/min. Por fim, as placas foram pesadas. A Figura 3.1 mostra as placas antes e após o processo de calcinação.

Figura 3.1 – Etapas de preparação. (a) placas antes da calcinação, (b) placas após calcinação



Fonte: O autor (2024).

### 3.2.3 Recobrimento das placas de FeCrAlloy

As etapas de *Washcoating* seguiram os procedimentos largamente publicados pelo grupo do MRAIQ e detalhados a seguir (Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2023, 2020). Para os recobrimentos, dois formatos de recobrimento foram avaliados. O primeiro tinha o objetivo de determinar quantas imersões seriam necessárias para a placa obter uma massa nominal de 1 mg de catalisador depositada. Já o segundo, avaliou o perfil das curvas com 5 imersões das placas e posterior secagem.

Para o recobrimento das placas foi utilizado um aparato de imersão, cuja construção foi projetada para atender a demanda do grupo de pesquisa, dispondo da central lógica e controle, motor de passo e suportes para garras com presilha, conforme pode ser visto na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Aparato para washcoating

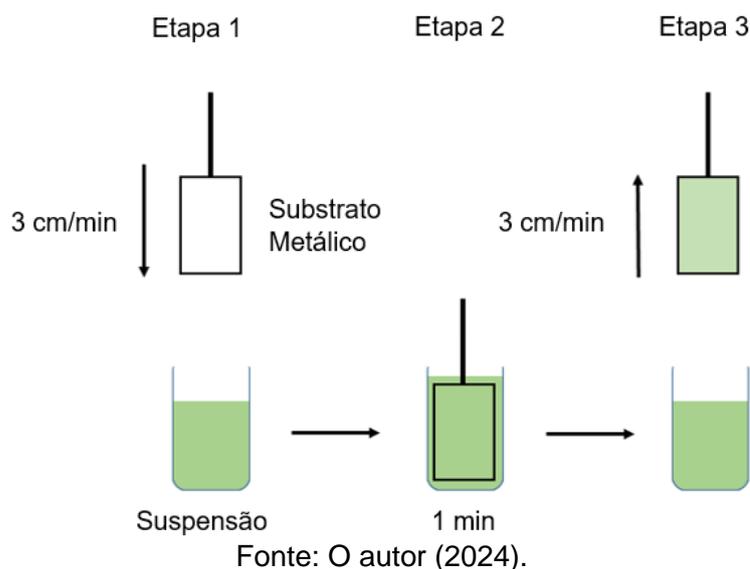


Fonte: O autor (2024).

Após 24 horas de agitação da suspensão, as placas foram recobertas usando etapas consecutivas de: imersão, emersão, centrifugação, secagem (por 30 min a 120 °C) e pesagem. No final do recobrimento, as placas foram calcinadas à 550 °C por 6 horas e pesada para determinar a massa final de catalisador depositada. Detalhes das etapas de imersão-emersão na suspensão estão descritas na Figura 3.3

Após a calcinação das placas, tornou-se imperativo avaliar a eficácia do recobrimento, verificando se a capa catalítica aderiu de maneira eficaz às superfícies do substrato. Com esse propósito, conduziram-se testes de aderência para determinar a perda de massa. Este procedimento expõe as placas a condições extremas, normalmente realizadas em um banho de acetona com auxílio de ultrassom, conforme descrito detalhadamente por da Silva et al. (2022b). Detalhes sobre o teste de aderência estão descritas na seção 3.5.

Figura 3.3 – Etapas de recobrimento das placas



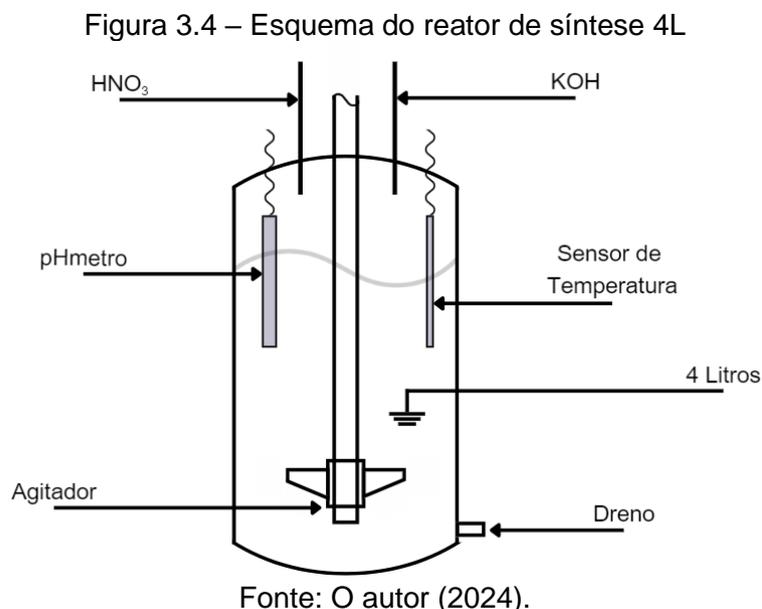
### 3.3 SCALE UP DA SÍNTESE DO CATALISADOR

A observação revela que a síntese do catalisador de metanação mediante o emprego do método de co-precipitação, conforme delineado na seção 3.1, demonstrou-se ser lenta e ineficiente para obtenção de quantidades significativas de catalisador, devido as soluções metálicas serem significativamente diluídas. Os períodos necessários para a manutenção do pH e a fase de cura são substancialmente prolongados. Ademais, após a conclusão da síntese, são exigidas laboriosas etapas subsequentes de lavagem, secagem e calcinação.

Visando aumentar a quantidade de catalisador à base de amônio, CAT A, foi montado um reator com volume útil de 4 litros de solução (Figura 3.4), podendo fornecer até 10 gramas de catalisador por batelada. Uma massa maior desse catalisador se faz necessária para os testes de recobrimento usando a técnica de *dipcoating*. Basicamente, o reator foi agitado por uma haste metálica acoplada a um rotor com velocidade máxima de 6000 rpm. Ao reator foi acoplado um medidor de pH e sensor de temperatura, além das tubulações de entrada para o gotejamento da solução de KOH (precipitante) e do HNO<sub>3</sub> (ajuste de pH).

Para manter a proporção dos reagentes na síntese do CAT A e diminuir os impactos desse *scale up*, os volumes das soluções dos precursores e da solução do agente precipitante foram recalculados para compatibilizar o novo volume do recipiente. A velocidade de agitação do reator foi mantida acima de 1000 rpm. Os

tempos de equilíbrio do pH e o tempo de cura permaneceram inalterados. Para simplificar a drenagem do sobrenadante, foram usados equipos de sorvo, sem agitar o precipitado e minimizando as perdas do precursor do catalisador.



### 3.4 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR ESTRUTURADO EM ESPUMAS

Conforme já divulgado no presente trabalho, reforçado por Almeida et al. (2010), o dimensionamento, tratamento térmico e a técnica de recobrimento das espumas são importantes para que a aderência da capa catalítica seja maximizada. O tratamento térmico das superfícies de FeCrAlloy, com o intuito de favorecer o aparecimento de *whiskers* de  $\alpha$ -Alumina, já foi testado largamente na literatura e está bem consolidado. Logo, as espumas passaram pelas etapas de mecanização, limpeza e tratamento térmico usando os procedimentos operacionais definidos pelo grupo de pesquisa do MRAIQ e detalhados posteriormente.

Para avaliar a eficiência dos recobrimentos, as variáveis descritas na Figura 3.5 foram estudadas. Tais variáveis foram escolhidas com o intuito de obter aderências acima de 90% com cargas específicas aderidas maiores que  $1 \text{ mg/cm}^2$ , conforme estudos realizados por LAGUNA et al. (2016, 2022) e BANÚS et al. (2014). Essas características visam maximizar o desempenho catalítico da metanação de óxidos de carbono.

Figura 3.5 – Variáveis usadas no recobrimento das espumas



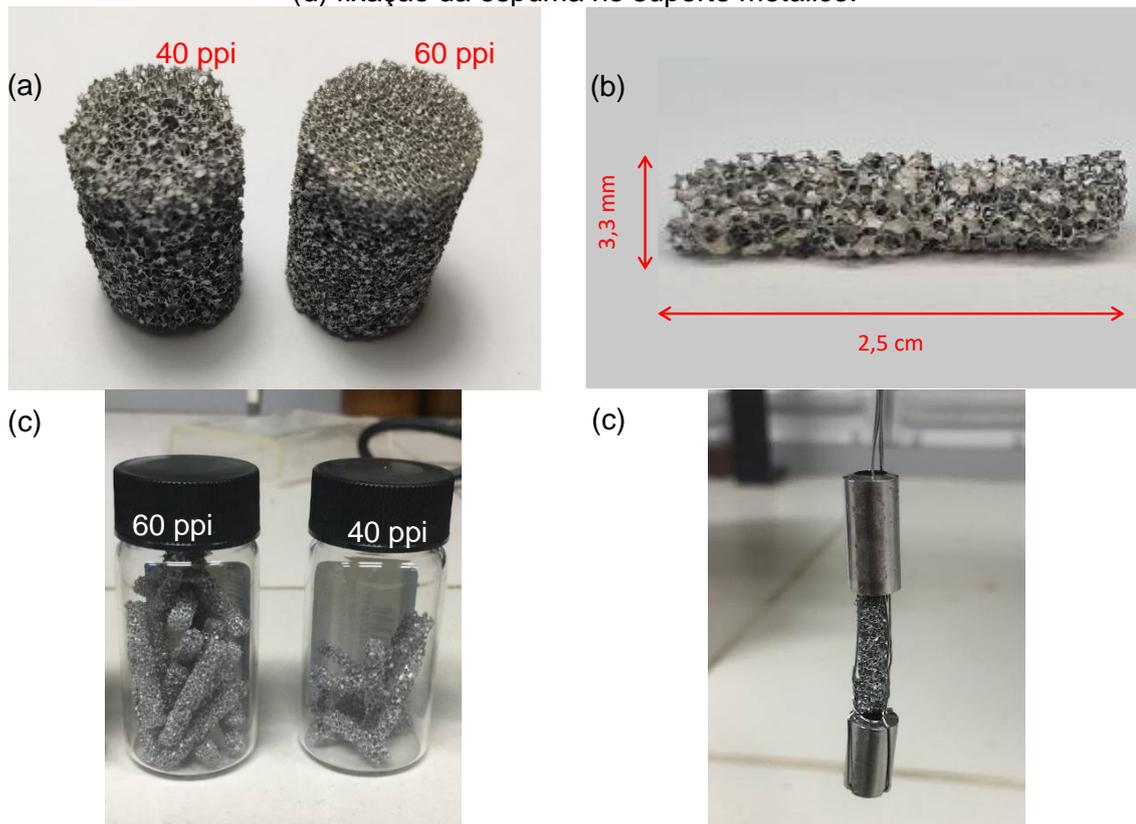
Fonte: O autor (2024).

### 3.4.1 Dimensionamento e tratamento das espumas

Foram testadas no recobrimento duas espumas de FeCrAlloy com densidade de poros de 40 e 60 poros por polegada (ppi), ou 15 e 25 poros/cm<sup>2</sup>, respectivamente. As espumas (empresa *Selee Corporation*) foram cortadas, usando uma broca de diamante, em cilindros com o diâmetro de 16 mm diâmetro e 30 mm de altura. Claramente, essas dimensões são bem maiores que o metanador cromatográfico, logo, foi necessária uma segunda mecanização, usando um micro retífica, para chegar às dimensões de 3,3 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento (Figura 3.6b).

As espumas (Figura 3.6c) foram lavadas com água e detergente por 30 min em ultrassom, seguido de lavagem com acetona por 30 min em ultrassom, para eliminação de impurezas. Após essa etapa, elas foram tratadas termicamente seguindo os mesmos procedimentos detalhados na sessão 0, a uma temperatura de 900 °C por 22h, com uma taxa de aquecimento da mufla de 10 °C/min. Devido às dimensões e o peso das espumas, foi necessário fixá-las um suporte metálico, garantindo que elas fiquem estáveis e afundem na suspensão durante as etapas de recobrimento (Figura 3.6d).

Figura 3.6 – Preparação de espumas metálicas. (a) Espumas de 40 e 60 ppi com 16 mm x 30 mm (b) espumas com 3,3 mm x 25 mm (c) separação após o dimensionamento final (d) fixação da espuma no suporte metálico.



Fonte: O autor (2024).

### 3.4.2 Suspensão catalítica para recobrir as espumas

A suspensão catalítica utilizada no revestimento de espuma foi preparada com base nos estudos de (Almeida *et al.*, 2010), com modificações quando comparadas com os recobrimentos realizados na seção 3.2.3, onde foram usadas as placas de FeCrAlloy e o método *All-in-One* simplificado. Para esse novo recobrimento, foi adotado um método mais eficiente, melhorando a aderência do catalisador, e otimizando o tempo necessário de preparação do catalisador estruturado. Para isso, foi estudado o comportamento que o efeito do percentual de sólido tem no recobrimento, onde foram formuladas três suspensões cujos respectivos teores de sólidos totais foram de 5%, 10% ou 20% em massa.

Uma outra modificação no preparo das suspensões foi a adição do álcool polivinílico (PVA) na proporção de 15% da massa do catalisador. Para isso, 50% da massa de água utilizada na solução foi aquecida a 70°C e o PVA foi adicionado lentamente. Após a total solubilização do PVA, o sistema foi mantido em repouso até

a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, onde a quantidade final de água foi adicionada.

Para garantir a uniformidade no diâmetro das partículas do catalisador e uma boa dispersão na suspensão catalítica, o CAT A foi macerado, usando almofariz e pistilo, seguido por um peneiramento para obter partículas com tamanho inferiores à 270 mesh (menor que 53 µm). Em seguida, a massa de catalisador foi adicionada lentamente à água com PVA, que já estava sob agitação moderada. Para melhorar a dispersão do catalisador, a cada 25% de massa adicionada à suspensão, o recipiente foi submetido a um banho ultrassônico por 5 min, e permanecendo sob agitação por mais 5 min.

O aditivo NYACOL® AL20 (Nyacol Nano Technologies Inc.) foi adicionado à suspensão, numa proporção fixa de 20% em massa do percentual de sólido, sendo agitado por 5 min e, então, levado ao ultrassom por mais 5 min. Por fim, a suspensão foi deixada sob agitação magnética por 24 h para total estabilidade da suspensão. Durante esse tempo, o pH da suspensão foi monitorado e ajustado entre 3 e 5 com solução de HNO<sub>3</sub> 0,1M.

Após estabilizar a suspensão catalítica, para determinar se o percentual de sólido desejado foi atingido, 3 alíquotas de 1 mL da suspensão, de cada uma das suspensões, foram depositadas em cadinhos, previamente pesados e tarados. O cadinho com a solução foi seco a 120 °C por 12 h e, finalmente, calcinado em mufla à 550 °C por 6 horas. O cálculo do percentual de sólido (%) pode ser verificado na Equação 41. Além disso, com a Equação 42 é possível determinar qual a perda de massa entre o material seco e o material calcinado, em %.

$$\text{percentual de sólido}(\%) = \frac{m_{\text{Calcificada}}}{m_{\text{Suspensão}}} \times 100 \quad (41)$$

$$\text{Perda}(\%) = \frac{m_{\text{Calcificada}}}{m_{\text{Seca}}} \times 100 \quad (42)$$

### 3.4.3 Recobrimento das espumas para avaliar as suspensões

Os primeiros testes de recobrimento visaram entender o comportamento do percentual de sólido (5%, 10% ou 20%) no recobrimento das espumas de 40 e 60 ppi

seguindo a metodologia descrita na seção 3.2.3. Em seguida, o excesso de suspensão foi eliminado, a estrutura foi seca a 120 °C por 10 min e pesada para determinar a massa de catalisador aderida. Tais etapas foram repetidas várias vezes com o objetivo de atingir a massa final de catalisador de 50 mg.

Para a remoção do excesso de suspensão, foram usadas três técnicas distintas e já detalhadas por Almeida et al. (2010). A primeira opção usou a centrifugação das estruturas à uma velocidade de 300 rpm por 1 min. A segunda retirava o excesso de suspensão apenas agitando um pouco a estrutura. Por fim, a terceira removia o excesso usando o jateamento de ar comprimido, 5 min após o início da secagem em estufa. Segundo Govender e Friedrich (2017), essa opção é recomendada para estruturas em canais muito finos e longos, podendo ser adaptado para as espumas.

Para diferenciar a porosidade da espuma, o percentual de sólido da solução e o tipo de técnica usada para retirar o excesso de suspensão, as estruturas foram nomeadas usando a seguinte codificação: CAT A Px SCy z, onde, x é a porosidade (40 ppi ou 60 ppi), y é o percentual de sólido (5%, 10% ou 20%) e z é o tipo de retirada de excesso do sólido, podendo ser centrifugado (C), não centrifugado (NC) ou jateado após 5 minutos de secagem na estufa (J5). Detalhes de cada um dos materiais que foram produzidos podem ser encontrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Nomenclatura das estruturas após o recobrimento das espumas com 50 mg do CAT A

Nome da Estrutura	Porosidade (ppi)	Percentual de sólido (%)	Tipo de retirada de excesso
CAT A P40 SC5 C	40	5	centrifugado
CAT A P40 SC5 NC	40	5	não centrifugado
CAT A P40 SC10 NC	40	10	não centrifugado
CAT A P40 SC10 J5	40	10	jateado
CAT A P60 SC10 NC	60	10	não centrifugado
CAT A P60 SC10 J5	60	10	jateado
CAT A P40 SC20 NC	40	20	não centrifugado
CAT A P40 SC20 J5	40	20	jateado
CAT A P60 SC20 NC	60	20	não centrifugado
CAT A P60 SC20 J5	60	20	jateado

Fonte: O autor (2024)

#### 3.4.4 Recobrimento das espumas para os testes catalíticos

Após a conclusão dos ensaios destinados a avaliar qual suspensão proporcionava um recobrimento adequado nas espumas contendo 50 mg, foi possível identificar as suspensões mais eficazes, juntamente com o método otimizado para remover o excesso, a fim de fabricar as espumas destinadas aos ensaios de metanação (essas estruturas revestidas podem ser referidas como cartuchos de metanação). Nesta fase, optou-se pelo uso das suspensões de 10% e 20%, seguido pelo método de jateamento após 5 minutos.

As massas finais escolhidas para os testes de metanação foram de 50 mg, 75 mg e 100 mg, aderidas às espumas de 40 ppi e 60 ppi. Para compensar a perda de massa durante os processos de calcinação e/ou redução, foi usado um excedente de massa de catalisador seca de 20%. Para avaliar a repetibilidade do recobrimento, foi sorteada a espuma de 60 ppi para ser recoberta em triplicata com 100 mg de catalisador seco.

Ao atingir as massas desejadas, as estruturas foram secas por 12 h à 120 °C, para depois serem separadas em dois grupos. O primeiro foi calcinado à 550 °C por 6 horas. Já o segundo grupo não passou por qualquer outro tratamento térmico, sendo reduzido diretamente no reator e testado como catalisador da metanação. Para garantir que a capa catalítica esteja bem aderida à espuma, um novo teste de aderência foi realizado.

### 3.5 TESTE DE ADERÊNCIA

Os testes de aderência têm como principais objetivos avaliar a eficiência do recobrimento, determinando quão forte é a fixação da capa catalítica ao substrato, e medir a perda de massa quando as placas são expostas a um tratamento severo (da Silva *et al.*, 2022b). Para tal tratamento, as estruturas, previamente secas e pesadas, são imersas em um solvente e colocadas no ultrassom por cerca de 30 minutos a 1 hora. Após esse tempo, as estruturas são secas em estufa à 120 °C (alguns poucos casos calcinam de novo a estrutura) e pesadas para determinar a perda final de massa. Os solventes podem variar de acordo com a aplicação, onde se destacam o éter de petróleo, a acetona ou outros solventes que tenham uma alta volatilização (Chagas *et al.*, 2023; Ribeiro *et al.*, 2023).

A aderência dos catalisadores estruturados foi calculada pela Equação 43, onde  $m_D$  representa a massa de catalisador depositada antes do teste de aderência e  $m_R$  representa a massa remanescente de catalisador após o teste de aderência. Os resultados são expressos em percentual da massa residual na superfície da placa (da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Ribeiro *et al.*, 2020).

$$\text{Aderência (\%)} = \frac{m_R}{m_D} \times 100 \quad (43)$$

Para o presente trabalho, os testes de aderência foram adaptados da metodologia de da Silva *et al.* (2022b). As placas e espumas foram previamente secas a 120°C por 30 min e pesadas. Em seguida, os catalisadores estruturados foram imersos em um recipiente contendo acetona PA e mantidos sobre vibrações ultrassônicas por 30 min na potência máxima do equipamento (650 W- 60 Hz). Após o ensaio, as placas foram aquecidas a 120°C por 30 min. Já as espumas foram jateadas com ar comprimido, para retirar o excesso, e aquecidas a 120°C por 30 min. Ao final do aquecimento, ambas as estruturas foram pesadas para determinar a massa do catalisador aderido à estrutura metálica.

Para as placas recobertas, a aderência foi realizada, em triplicata, logo após a etapa de calcinação. Já para as espumas, as estruturas foram escolhidas de forma aleatória, sendo uma calcinada e outra sem calcinar. Isso se faz necessário para determinar se a aderência do filme catalítico é influenciada pela etapa de calcinação, ou se essa calcinação extra poderia ser desconsiderada.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores usou técnicas convencionais para definir detalhes da síntese e se o recobrimento dos catalisadores foi eficiente. Nessa etapa foram utilizadas as técnicas disponíveis no laboratório e em alguns laboratórios parceiros da própria Universidade. Um outro ponto foi a quantidade reduzida do catalisador comercial, o que limitou, significativamente, o uso de técnicas destrutivas e que consumissem uma quantidade grande de massa.

As técnicas escolhidas foram a espectroscopia de absorção atômica (AA), difração de raios-X (DRX), adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### **3.6.1 Espectrofotometria de absorção atômica**

A espectrofotometria de absorção atômica é usada na quantificação de metais em diversos catalisadores, utilizando transições eletrônicas dos metais contidos na solução. Para que isso aconteça, os metais dispersos na solução são atomizados após serem introduzidos à chama do espectrofotômetro e, posteriormente, os átomos dos metais são excitados por uma fonte luminosa (conhecida como lâmpada de cátodo oco). A diferença de absorção desse feixe ao excitar o metal é proporcional à sua concentração em solução (Beaty; Kerber, 1993).

As concentrações de Ni e Co dos catalisadores CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A foram obtidas utilizando um AA da marca Shimadzu, modelo AA6300, do Laboratório de Análises Mineraias, Solos e Água (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### **3.6.2 Difração de raios-X**

A difração de raios-X (DRX) é a ferramenta mais utilizada para investigar a estrutura cristalina de sólidos, já que utiliza a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes. A técnica parte do princípio de que os cristais são formados por átomos regularmente espaçados, que atuam como centros de difração para os raios X, que são ondas eletromagnéticas com comprimento da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais. Para registrar a difração dos raios-X é utilizado um dispositivo de Bragg-Brentano, onde o material em pó é colocado em um prato, a fonte monocromática de raios-X e o detector são movidos sobre o plano da amostra para que toda faixa de  $2\theta$  graus seja varrida. Um feixe de raios-X, com um comprimento de onda conhecido, é aplicado em um conjunto de planos paralelos, com distância interplanar conhecida, criando um ângulo de difração  $\theta$ . Dependendo da cristalinidade do sólido, é possível que apareçam outros ângulos de difração com intensidades diferentes (Borchardt-Ott, 2012).

O difratograma também permite obter o diâmetro de cristal do óxido metálico, calculado pela equação de *Scherrer* (Equação 44), onde  $k$  é o fator de forma adimensional (0,9, supondo partículas esféricas),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm),  $\beta$  é a largura à meia altura do pico com maior intensidade e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em radianos (Borchardt-Ott, 2012). O diâmetro do cristal metálico ( $d_{Ni^0}$ ) foi calculado pela Equação 45 (Damaskinos *et al.*, 2021).

$$d_{NiO,DRX} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (44)$$

$$d_{Ni^0} = d_{NiO,DRX} \times 0,847 \quad (45)$$

Para a obtenção dos difratogramas dos catalisadores CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, foi usado o equipamento Bruker D8 Advanced com radiação monocromática de CuK $\alpha$ , com  $\lambda = 0,154$  nm, 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas no intervalo  $2\theta$  de 10° a 80°, com passo de 0,05° e tempo de 5 s por passo.

### 3.6.3 Adsorção de nitrogênio

A adsorção de N<sub>2</sub> permite avaliar parâmetros importantes dos catalisadores, dentre estes a área específica, o volume de poros e a distribuição do diâmetro de poro, através da análise de isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de 77,35 K (-195,8 °C). O uso de temperaturas baixas aumenta as fracas forças de adsorção, o que facilita as medidas experimentais (Condon, 2006).

A quantidade de gás adsorvido é medida a pressões diferentes e a volume constante. São adicionados volumes exatos de gás a um tubo de amostra que é imerso em nitrogênio líquido com uma quantidade conhecida de amostra. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada a partir da diferença de pressão medida no tubo de amostra após a adição de um volume conhecido. A isoterma criada por esse procedimento é obtida a partir da quantidade de gás adsorvido versus a pressão relativa do ponto. O volume de gás adsorvido é expresso em cm<sup>3</sup> por grama de material adsorvente. A pressão é exibida como pressão relativa  $P/P_0$ , onde  $P$  é a pressão no tubo de amostra e  $P_0$  é a pressão de saturação do adsorvente a temperatura da medida. (Lüchinger, 2004).

Os testes de Adsorção de N<sub>2</sub> foram realizados no próprio laboratório do MRAIQ, usando o equipamento Autosorb-iQ (Quantachrome Instruments). Inicialmente, cerca de 0,15 g das amostras foi pré-tratada a 300°C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa à remoção de umidade e limpeza da superfície do sólido. Após o tratamento, as amostras foram encaminhadas para análise.

#### 3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura, cada vez mais frequentemente associada à microanálise eletrônica, tendo um papel fundamental na catálise pelas possibilidades de analisar microestruturas e identificar fases e segregações químicas, que frequentemente são associados a interface ou defeitos da estrutura. (Zhou *et al.*, 2006). Com capacidade de obter imagens em escala micrométrica (dependendo do instrumento, é possível chegar até a escala nanométrica), o MEV é uma técnica na qual um feixe de elétrons colimado e monocromático interage com a superfície da amostra e, desta interação, é possível obter informações sobre a forma das partículas, tamanho dos grãos e estado de aglomeração das fases. A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura está relacionada com a captação e medição das diversas radiações provenientes das interações eletrônica da amostra. Estas interações podem revelar informações, incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra. (Maliska, 2004).

Na construção de catalisadores estruturados, o MEV pode auxiliar em todas as etapas de preparação, desde os detalhes do catalisador em pó, se existe aglomeração do pó catalítico, da estrutura dos poros (forma e diâmetros), a preparação do substrato (destacando o aparecimento do *whiskers* de alumina para a fixação da capa catalítica), características do recobrimento (espessura e uniformidade do catalisador depositado), entre outros (Dumesic; Huber; Boudart, 2008; Niemantsverdriet, 2007).

O equipamento utilizado na leitura da amostra foi o Microscópio Eletrônico de Varredura com Tecnologia de Feixe Principal de Elétrons (MEV-FEG), acoplado com um espectrofotômetro de energia dispersiva de Raios-X (EDS), modelo MIRA3 da Tescan, localizado no Departamento de Física da UFPE.

### 3.7 INFRAESTRUTURA PARA OS TESTES CATALÍTICOS

Na cromatografia gasosa, a composição dos padrões de calibração e das amostras contendo os óxidos de carbono variam muito e estão diretamente relacionadas com a aplicação a que se destina. Conforme apresentado anteriormente, é comum utilizar metanadores cromatográficos quando as concentrações de CO e CO<sub>2</sub> são bem inferiores à 1% molar (ou 10.000 ppm molar), respectivamente. No entanto, para entender o comportamento dos catalisadores frente às reações de metanação, se fez necessário levá-los ao extremo, extrapolando as concentrações que comumente seriam usadas nos metanadores cromatográficos.

Outro ponto bastante interessante está relacionado à própria injeção desses compostos, ou seja, eles são injetados através de seringas próprias para injeção de gás (seringas *gastight*) ou por válvulas de injeção. Observando esse conceito, os catalisadores usam o formato de pulso, ou seja, a introdução da amostra não é contínua, como em muitos reatores convencionais.

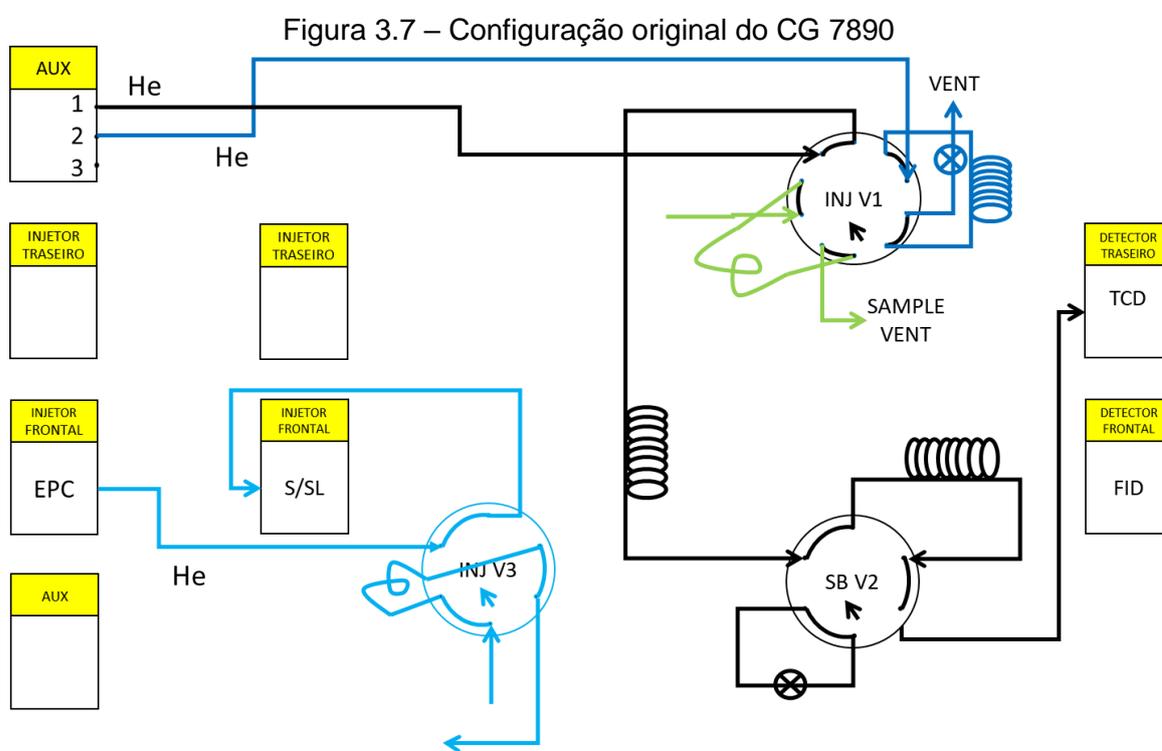
Além de conhecer a dinâmica de quantificação dos óxidos de carbono, entender a dinâmica do hidrogênio na operação do cromatógrafo é superimportante, já que ele é usado diretamente no metanador e usado para compor a chama do FID. Segundo os principais fabricantes cromatográficos, é possível observar que o fluxo de H<sub>2</sub> usado no metanador varia numa faixa de 20 mL/min a 60 mL/min, enquanto o volume mais convencional de amostra é cerca de 1 mL (Agilent Technologies Inc., 2007; Shimadzu Europa, 2022; Thermo Fisher Scientific Inc., 2014). Considerando que os óxidos de carbono estão em diluições de 1%, ou 0.01 mL para cada um, é possível verificar que a relação molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> (sendo x=1 para CO e x=2 para CO<sub>2</sub>) é bem alta, reforçando que o hidrogênio sempre é alimentado em grande excesso, para que esse excedente auxilie na operação do FID.

#### 3.7.1 Cromatógrafo gasoso modificado para reações em fluxo contínuo

Inicialmente, o cromatógrafo gasoso 7890A (Agilent Technologies Inc.), instalado no laboratório MRAIQ do DEQ/UFPE, apresentava uma configuração adequada para injeções gasosas com quantificação por FID e TCD, no entanto, não dispunha de um metanador (Figura 3.7). Após uma doação feita pela própria fabricante, foram adicionados um metanador e um módulo de controle de pressão

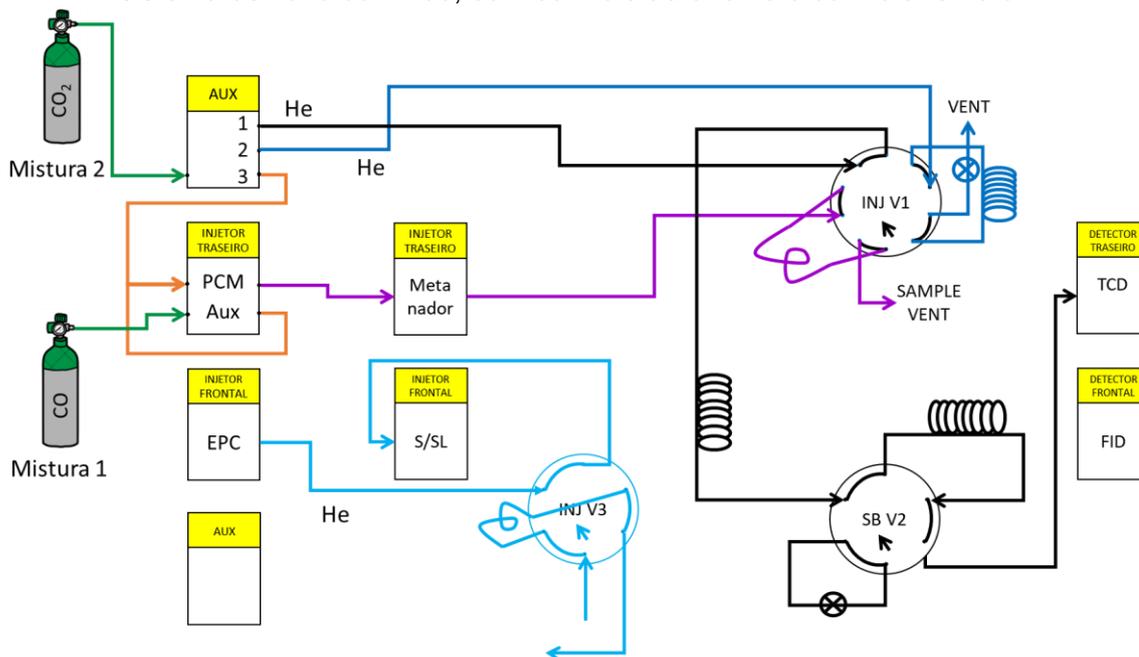
(PCM). Com essa adição, o sistema que já dispunha de um controlador de pressão auxiliar, que se encontrava sem uso, acabara de ganhar mais dois pontos de controle de pressão, sendo um deles, também, capaz de controlar o fluxo com uma precisão de 0.001 mL/min.

Após instalar o metanador e o PCM, foi necessário mudar o esquema de fluxos do CG (Figura 3.8) para realizar os testes em uma condição mais extrema. Em vez de usar pulsos de injeção, as alterações permitiram a passagem dos gases de reação pelo leito catalítico de forma contínua. O CG mantinha o controle da temperatura do reator e dos gases de mistura, contudo, todas as conexões de gases de entrada e saída do metanador foram modificadas. O fluxo de entrada do metanador estava sendo controlado através do PCM, usando a opção em fluxo contínuo, e a saída foi desviada para a válvula de injeção do cromatógrafo, sendo acionada periodicamente, com posterior quantificação via TCD.



Fonte: O autor (2024).

Figura 3.8 – Modificação do CG 7890 para usar o metanador como reator de leito fixo em sistema de fluxo contínuo, com controle autônomo e controle remoto



Fonte: O autor (2024).

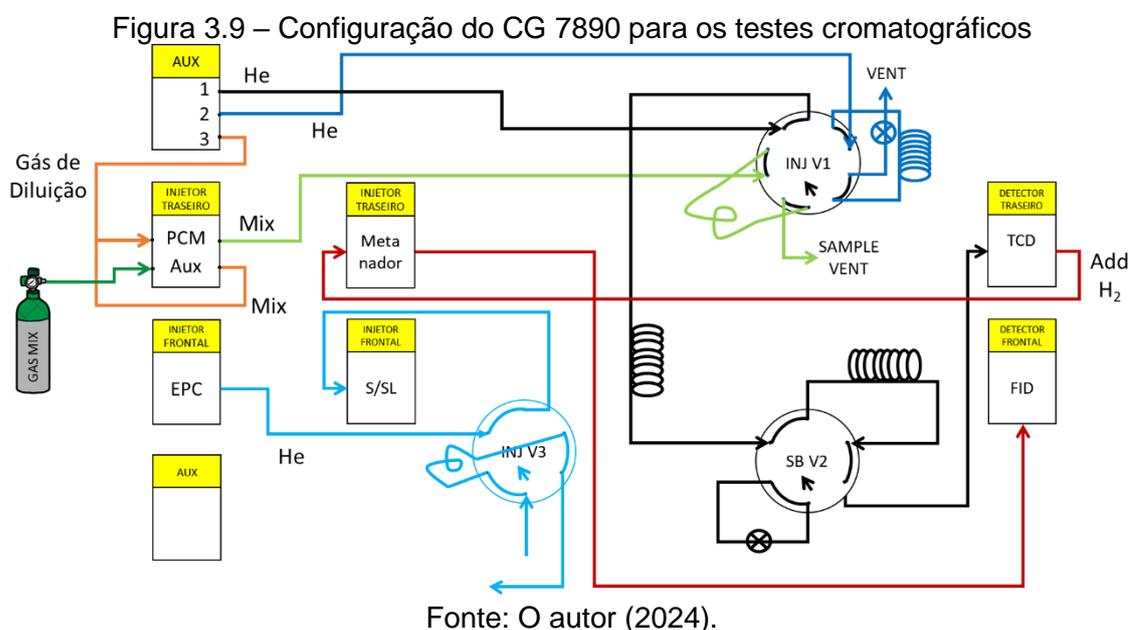
Nas configurações de fábrica, o PCM é calibrado e ajustado para controlar gases mais usados em cromatografia gasosa, como  $N_2$ , ar sintético,  $H_2$ , He e Ar/ $CH_4$ . Como as misturas não aparecem na lista disponível na configuração do instrumento, foi realizada uma calibração alternativa do PCM para que ele controlasse com confiabilidade as misturas usadas nos testes catalíticos. Para essa nova calibração, foi necessário usar um fluxímetro digital, Modelo ADM 1000 (Agilent Technologies Inc).

Finalizando as modificações e conhecendo os fluxos reais das misturas, o CG estava pronto para ser usado como reator em leito fixo contínuo e iniciar os testes catalíticos com os pós e com os catalisadores estruturados.

### 3.7.2 Cromatógrafo gasoso para injeções de TCD/metanador/FID em série

Após a realização de todos os testes em sistema contínuo, o cromatógrafo gasoso 7890A (Agilent Technologies Inc.) foi novamente modificado para que os testes cromatográficos com o melhor catalisador estruturado pudessem ser realizados. As tubulações que mantinham o metanador em fluxo contínuo foram removidas e o metanador foi instalado em série, entre o TCD e o FID, conforme descrito no manual do metanador (Agilent Technologies Inc., 2007) e detalhado na

Figura 3.9. Além disso, o PCM e outro controle de pressão auxiliar (já disponível no sistema antes das modificações) foram conectados para que pudessem ser feitas diluições dos padrões de calibração, antes da injeção pela válvula de gás.



### 3.7.3 Preparação das misturas gasosas

Pensando na diversidade das amostras que podem ser usadas em um metanador, a melhor opção seria usar misturas gasosas com concentrações definidas do óxido. Por conta do alto custo dessas misturas e por precisar de vários cilindros para os testes catalíticos, optou-se por produzir as diversas misturas no próprio laboratório do MRAIQ. Para isso, foram criadas 3 misturas gasosas, conforme detalhado na Tabela 3.2, com base na técnica de pressões parciais dos gases e posterior certificação pelo próprio CG. Para garantir a confiabilidade dessas misturas, o CG foi previamente calibrado com o uso de um padrão gasoso fornecido pela Praxair Inc.

Para evitar a perda de precisão na concentração final, a técnica de pressões parciais requer muita cautela durante seu uso, necessitando de vários materiais, como válvulas, reguladores de cilindro, tubulações e conexões, que resistam às pressões aplicadas e, se possível, usar manômetros com mais precisão ou até eletrônicos.

Tabela 3.2 – Composição final das misturas usadas nos testes catalíticos

Componentes dos gases	Mistura 1 (mol/m <sup>3</sup> ou ppm)	Mistura 2 (mol/m <sup>3</sup> ou ppm)	Mistura 3 (mol/m <sup>3</sup> ou ppm)
CO	62000	0	77000
CO <sub>2</sub>	0	64000	59000
CH <sub>4</sub>	0	0	158000
O <sub>2</sub>	0	0	101000
N <sub>2</sub>	14000	0	13000
H <sub>2</sub>	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: O autor (2024)

Basicamente, para preparar cada uma das misturas por essa técnica, é obrigatório saber quais as concentrações iniciais das misturas estoques contendo CO e/ou CO<sub>2</sub> (que serão diluídas até atingir as concentrações desejadas dos reagentes) e pressão final da mistura. Com ela é possível definir a pressão de H<sub>2</sub> ou da respectiva mistura estoque que precisa ser adicionada ao cilindro para atingir a concentração final desejada.

Para preparar as misturas, inicialmente, cada cilindro foi evacuado para tirar todo e qualquer resíduo de ar ou outros gases. Uma bomba à vácuo estava conectada à unidade e evacuando o cilindro a 25 Pol/Hg por 15 min. Ao atingir esse tempo, para limpar o cilindro e garantir a mínima concentração de contaminantes, as válvulas foram alinhadas para injetar 5 psi de H<sub>2</sub> no cilindro sendo evacuado novamente por 15 min. Esse processo de limpeza foi repetido por 3 vezes. Após a limpeza, 20 psi de H<sub>2</sub> foi adicionado ao cilindro, seguido da adição da pressão parcial do gás concentrado de CO e/ou CO<sub>2</sub>, e a devida finalização da mistura com H<sub>2</sub> até atingir a pressão total desejada. Para manter a máxima homogeneidade da concentração dos gases, cada cilindro preparado foi deixado em repouso por, no mínimo, 7 dias para melhorar a homogeneidade da mistura. Ao final desse tempo, as misturas foram injetadas no CG para determinar as concentrações finais dos componentes.

### 3.8 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ

A utilização do próprio metanador como reator para os testes catalíticos traz uma eficiência bastante significativa para o presente trabalho, se tornando uma aplicação, possivelmente, comercial. Além de ter um ajuste eficiente de temperatura e de vazão, pode ser totalmente controlado e automatizado por software. Os testes

realizados para os pós serviram como base de comparação para os catalisadores estruturados e a aplicação final na metanação cromatográfica.

### **3.8.1 Montagem do leito catalítico de pós no metanador do CG**

Conforme informado anteriormente, os testes catalíticos usaram o metanador cromatográfico completo da Agilent Technologies Inc., embarcado no cromatógrafo gasoso 7890A. Através da Figura 3.10, é possível observar detalhes do metanador usado nos testes (Figura 3.10a), que o empacotamento do leito usa lã de vidro para fixá-lo internamente (Figura 3.10b), além de um desenho esquemático detalhando as suas dimensões internas, a resistência, o sensor, o bloco de aquecimento e as respectivas entradas e saídas dos gases de reação (Figura 3.10c).

O metanador foi fornecido com um kit de instalação, que além dos itens necessários para realizar uma montagem segura e eficiente, incluía o metanador já empacotado com o catalisador em pó e pronto para uso. Além disso, foram fornecidas mais 2g do catalisador em pó, usadas para novos empacotamentos e as caracterizações do catalisador comercial, identificado como CAT C. Depois de esgotado os testes com esse primeiro recheio, o metanador foi desmontado para saber a correta forma de montagem posteriormente. A partir desse momento, para todos os testes com catalisadores em pó, o leito catalítico foi montado para ter cerca de 25 mm de extensão, sendo fixado com lãs de vidro em ambos os lados do metanador.

Após o uso do catalisador comercial, o metanador foi desmontado e o recheio removido. Um novo empacotamento foi realizado com as instruções de empacotamento fornecidas através do manual do metanador, seguidos à risca durante o novo empacotamento (Agilent Technologies Inc., 2007). O esquema mostrando o procedimento de empacotamento do leito pode ser visto na Figura 3.11.

Figura 3.10 – Detalhes do metanador cromatográfico. (a) metanador usado nos testes, (b) detalhamento do empacotamento interno do metanador e (c) desenho esquemático do metanador.

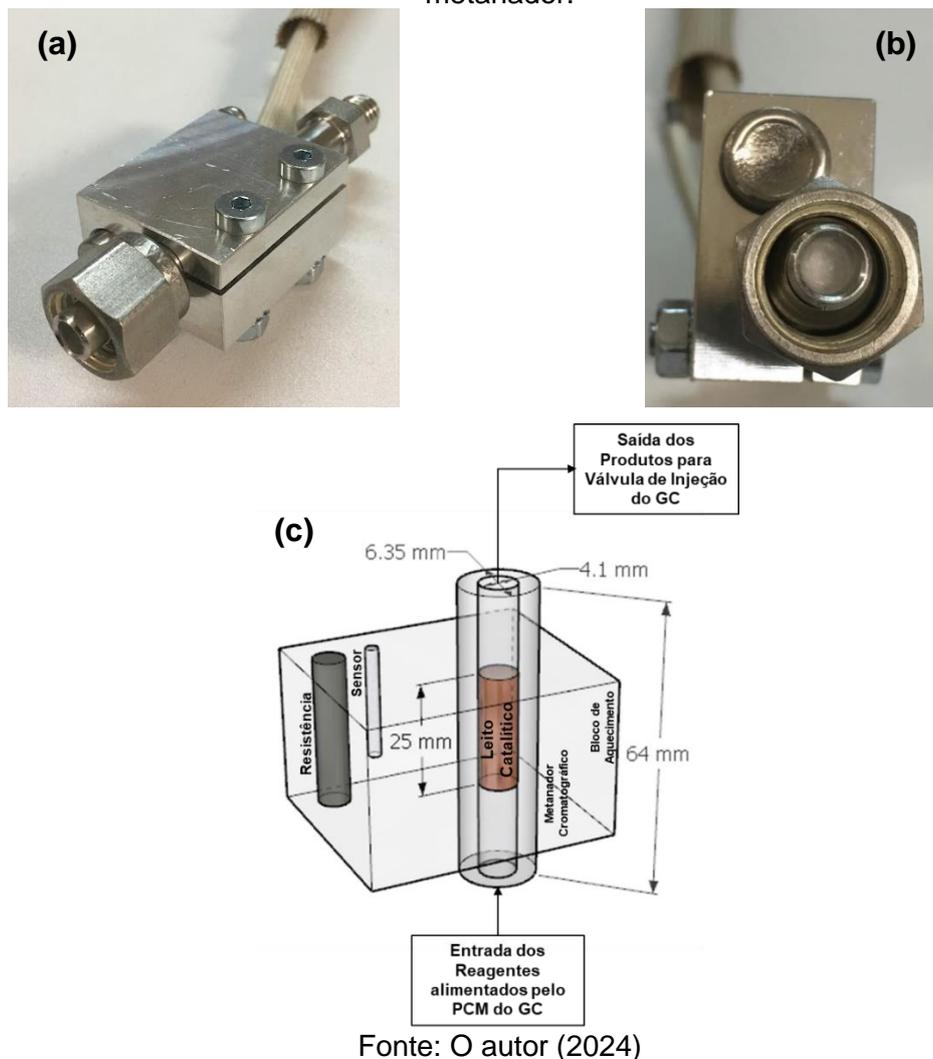


Figura 3.11 – Sequência de atividades para a troca do leito catalítico



Como não foi informada a massa no manual do fornecedor, apenas as dimensões do leito catalítico, foi possível medir a massa necessária para preencher o leito com o catalisador comercial durante a primeira remontagem. A partir desse momento, a massa de 200 mg de catalisador foi adotada para empacotar o leito e fazer as comparações necessárias com os catalisadores sintetizados no presente trabalho.

### **3.8.2 Condições operacionais para os catalisadores em pó**

Imediatamente após a reinstalação do metanador, ainda em temperatura ambiente, foi realizada uma purga com 40 mL/min de Nitrogênio por 5 min. Essa ação foi adotada para remover qualquer resíduo de oxigênio do sistema antes do seu aquecimento. Após a purga, o nitrogênio foi substituído por um fluxo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> e o sistema foi aquecido até a temperatura de redução. De acordo com as instruções da própria Agilent Technologies Inc., antes de realizar as primeiras injeções, se faz necessário deixar o sistema estabilizando com os gases ligados por 1 hora à 375 °C, com o objetivo de condicionar o catalisador comercial. Para garantir uma melhor redução no presente trabalho, todos os catalisadores foram reduzidos por 4 horas à 400 °C em hidrogênio.

Concluída a etapa de redução do catalisador, a mistura 1 foi alimentada ao reator e as análises cromatográficas para coletar os pontos cinéticos da reação foram iniciadas. Conforme informado anteriormente, o cromatógrafo controlava o tipo de mistura, o fluxo de gás, a temperatura do metanador e injetava uma amostra da reação a cada 20 min, aproximadamente. Para os testes comparativos entre o CAT C, o CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, o fluxo foi mantido constante à 50 mL/min, as temperaturas foram alteradas conforme o ciclo apresentado na Tabela 3.3 e, em cada temperatura, as condições reacionais foram mantidas por 4 horas, no mínimo. Uma vez concluída a reação na temperatura de 200 °C, o sistema retornava à temperatura inicial de 400 °C, para saber se houve perda de eficiência. Caso a conversão desse retorno se mantivesse nos patamares da primeira cinética, a mistura 2 era alimentada imediatamente e uma nova sequência de reação, com a mesma vazão e temperaturas usadas com a mistura 1, era iniciada. No entanto, se houvesse perda de eficiência, o leito catalítico era trocado.

Tabela 3.3 – Temperaturas utilizadas nas reações com os pós.

Número da reação	Temperatura (°C)
T1	400
T2	375
T3	350
T4	325
T5	300
T6	275
T7	250
T8	225
T9	200

Fonte: O autor (2024)

Para avaliar o desempenho cinético e desativação catalítica de cada um dos catalisadores estudados, a massa de 200 mg foi escolhida para ser avaliada. Vale ressaltar que cada reação foi mantida por, no mínimo, 4 horas, com amostragem e quantificação a cada 20 min.

### 3.8.3 Influência da vazão no desempenho catalítica

Para avaliar os três catalisadores, CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, em condições mais extremas, foi proposto um teste onde a massa do catalisador foi reduzida para 1 mg e as vazões de alimentação das misturas foram modificadas, conforme apresentado na Tabela 3.4. Essas vazões foram indicadas por serem compatíveis com as vazões utilizadas nos próprios cromatógrafos gasosos (Agilent Technologies Inc., 2007).

Tabela 3.4 – Identificação das vazões estudadas no teste catalítico

Número da Reação	Vazão (mL/min)
V1	10
V2	20
V3	30
V4	50
V5	70

Fonte: O autor (2024)

Para os testes citados acima, além das mudanças das vazões e a diminuição da massa do catalisador, foram testadas apenas três temperaturas, sendo elas 325

°C, 375 °C e 400 °C. Essas três temperaturas também auxiliaram na obtenção das taxas de reação de cada um dos catalisadores estudado.

Considerando a aplicação prática do metanador, que é sua utilização como acessório do CG, é imperativo que esteja apto a se adequar a uma variedade de colunas instaladas, abrangendo desde aquelas empacotadas e micro empacotadas até capilares. Dada a diversidade de aplicações, configurações de CG e dimensões das colunas, é certo que distintos fluxos de gases percorrerão o metanador. Portanto, é importantíssimo que ele seja capaz de operar sem restrições diante dessas variações.

### 3.9 TESTES CATALÍTICOS COM ESPUMAS

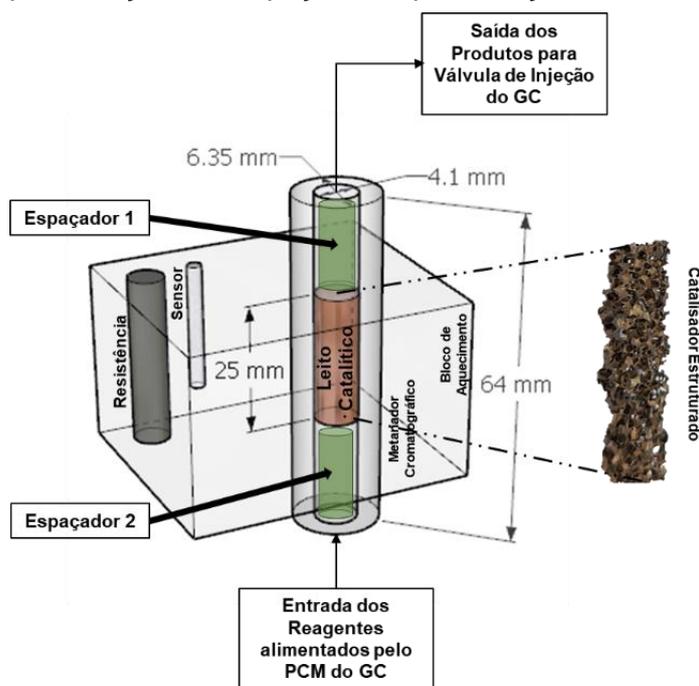
Após as etapas de recobrimento das espumas com o CAT A e todos os testes catalíticos dos pós, os experimentos continuaram apenas com as espumas, visando determinar qual dos catalisadores estruturados (também conhecidos como cartucho de metanação) apresentam melhores desempenhos, sendo um deles escolhidos para seguir com os testes cromatográficos.

#### 3.9.1 Alterações na unidade de metanação para catalisadores estruturados

Conforme mencionado anteriormente, a ideia de usar os cartuchos de metanação era simplificar a troca do recheio do metanador, evitando o uso de lã de vidro e pós. Nesse caso, o reator foi esvaziado e limpo, conforme procedimentos já adotados na seção 3.8.1. Ao invés de colocar a lã de vidro no reator, inicialmente, o cartucho de metanação foi inserido no leito sem nada para mantê-lo na posição de interesse. Após o fechamento e a tentativa de realizar uma reação, percebeu-se que ele tinha se movido internamente e saído da região de aquecimento.

Para evitar tal deslocamento do cartucho de metanação, foram inseridos dois espaçadores cilíndricos, um acima e outro abaixo do cartucho, conforme indicado na Figura 3.12. Esses espaçadores são pedaços de tubos de aço inox de 1/8" cortados para manter a estrutura fixa na região de aquecimento do leito.

Figura 3.12 – Representação dos espaçadores para fixação do catalisador estruturado.



Fonte: O autor (2024)

### 3.9.2 Condições operacionais para os catalisadores estruturados

As reações dos catalisadores estruturados ocorreram de forma similar às dos pós. Após a instalação a estrutura, foi realizada uma purga com 40 mL/min de Nitrogênio por 5 min, seguida pela alimentação do sistema com um fluxo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> e aquecimento à 400 °C por 4 horas. Finalizadas as etapas de purga e redução do catalisador, a mistura 1 foi alimentada com um fluxo constante de 50 mL/min, e as análises cromatográficas para coletar os pontos cinéticos da reação foram iniciadas.

As temperaturas foram alteradas conforme o ciclo apresentado na Tabela 3.5, com posterior retorno à temperatura a inicial, para avaliar se houve desativação do catalisador. Uma vez terminados os testes com a mistura 1, ela foi substituída, imediatamente, pela mistura 2 e um novo ciclo reacional foi iniciado. Em cada temperatura, o sistema permaneceu por 4 horas ou mais.

Finalizados os ciclos de reações com as misturas 1 e 2, o sistema foi esfriado, o cartucho de metanação (juntamente com os espaçadores) foi removido do reator e o sistema foi limpo usando etanol. Após secar e evaporar o solvente, um novo cartucho de metanação foi instalado e os testes foram reiniciados.

Tabela 3.5 – Temperaturas usadas nas reações dos catalisadores estruturados

Número da reação	Temperatura (°C)
T1	400
T2	375
T3	350
T4	325
T5	300

Fonte: O autor (2024)

### 3.9.3 Efeito da massa no desempenho Catalítico do CAT A em pó

Como o leito catalítico tem dimensões bem reduzidas e o tamanho da estrutura pode ser um limitador à massa, é superimportante entender quanto de massa é necessária para o recobrimento, ou seja, é fundamental entender qual a massa mínima do catalisador requerida para manter uma alta conversão da reação.

Para essa avaliação, apenas o CAT A foi usado, onde a sua massa foi alterada conforme apresentado na Tabela 3.6. Já a montagem do leito e as condições reacionais foram mantidas, conforme o item 3.8.2.

Tabela 3.6 – Massas avaliadas do CAT A

Número da reação	Massa do leito (mg)
m1	5
m2	50
m3	100
m4	150
m5	200

Fonte: O autor (2024)

### 3.9.4 Impacto do *scale up* na *performance* do CAT A

Conforme informado no item 3.3, a síntese do CAT A foi transferida para um reator maior e havia uma preocupação se esse novo catalisador manteria o desempenho catalítico daquele sintetizado em bateladas menores. Para garantir que o *scale up* não interferiu na *performance* catalítica do CAT A, permitindo seu recobrimento, o CAT A *scale up* foram submetidos aos testes catalíticos de pós, conforme descrito no item 3.8.2.

### 3.9.5 Influência do recobrimento no desempenho dos catalisadores estruturados

Para determinar a influência das variáveis de recobrimento dos catalisadores estruturados, as estruturas recobertas foram testadas uma a uma, usando os procedimentos detalhados na seção 3.9.2. As variáveis usadas nessa etapa foram a porosidade da espuma (40 ppi e 60 ppi), o percentual de sólido (10% e 20%), a massa final aderida à estrutura (50 mg, 75 mg e 100 mg) e se houve ou não a calcinação após o recobrimento. Para simplificar a discussão dos dados obtidos, os resultados foram divididos em grupos, conforme informado nas Tabela 3.7

Tabela 3.7 – Temperaturas usadas nas reações dos catalisadores estruturados

Grupos dos resultados	Amostras utilizadas
Percentual de sólido	CAT A P40 SC10
	CAT A P40 SC20
	CAT A P60 SC10
	CAT A P60 SC20
Efeito da massa e da porosidade, sem calcinação	CAT A P40 M50 R
	CAT A P40 M75 R
	CAT A P40 M100 R
	CAT A P60 M50 R
	CAT A P60 M75 R
	CAT A P60 M100 R
Efeito da massa e da porosidade, com calcinação	CAT A P40 M50 C
	CAT A P40 M75 C
	CAT A P40 M100 C
	CAT A P60 M50 C
	CAT A P60 M75 C
	CAT A P60 M100 C
Efeito da calcinação	CAT A P40 M100 C
	CAT A P40 M100 R
	CAT A P60 M100 C
	CAT A P60 M100 R

Fonte: O autor (2024)

### 3.9.6 Reações de Reuso

Os resultados apresentados por Ahn, Chung e Chang (2021) e Méndez-Mateos et al. (2020) detalham as etapas de desativação e regeneração dos catalisadores à base de Ni, inclusive, os catalisadores sintetizados por eles foram reusados algumas vezes para avaliar cada ciclo. Observando o uso dos cromatógrafos gasosos, eles podem ser desligados e religados diversas vezes, além de poder ter injeções diversas. Com base nesses dois pontos, é bastante sensato testar o melhor cartucho de metanação (CAT A P60 SC10 M100 R) em reações de reuso do mesmo catalisador.

Para os testes de reuso, o cartucho escolhido foi instalado no CG e submetido aos mesmos procedimentos indicados no item 3.9.2. Após seu primeiro uso, todo o sistema foi resfriado e desligado. Mais 6 reações de reuso foram realizadas em dias distintos, sendo o CG novamente desligado, inclusive os gases de alimentação do CG e as misturas reacionais. Para o reuso, o sistema foi religado e não houve novas reduções. A mistura 1 foi alimentada ainda com o sistema frio e o sistema aquecido até a temperatura de 400 °C, onde os ciclos de reação com as misturas 1 e 2 foram reiniciadas.

### 3.9.7 Reações competitivas entre CO e CO<sub>2</sub>

Para avaliar a metanação simultânea de CO e CO<sub>2</sub>, Razzaq et al. (2013a, 2013b) alimentaram o reator com uma mistura sintética com concentrações similares às encontradas nos gases efluentes de unidades de coqueamento. Essa mistura foi preparada com CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em quantidades estequiométricas. Esse teste foi importante para conhecer os efeitos de competição entre os óxidos de carbono e o catalisador.

O CG tem como principal objetivo separar os óxidos de carbono em diferentes tempos de retenção, antes mesmo da conversão do metanador e detecção. Apesar de não ser uma realidade ver picos de CO e CO<sub>2</sub> coeluinto no CG, avaliar a co-metanação pode ser importante para instrumentos com configurações mais simples e que podem expressar a quantidade total de óxidos de carbono. Além disso, é um excelente teste para checar o desempenho de catalisadores.

Os testes de co-metanação usaram a mistura 3 e o CAT A P60 SC10 M100 R foi o escolhido para essa etapa. As condições experimentais foram as mesmas

detalhadas no item 3.9.2. No entanto, só uma mistura gasosa foi usada. Após todas as alterações de temperatura requeridas para a avaliação da co-metanação, a mistura 3 continuou sendo alimentada no sistema e o cartucho foi aquecido à 375 °C, com o objetivo de realizar um teste de estabilidade. O sistema foi mantido nessas condições de metanação durante 50 horas, com análise dos gases efluentes a cada 20 min.

### 3.10 AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO METANADOR ESTRUTURADO

Para ser um excelente substituto para o catalisador em pó, o cartucho de metanação, proposta principal desta tese, além de apresentar melhor desempenho catalítico, deve demonstrar resultados cromatográficos consistentes. Portanto, o sistema foi remontado seguindo os procedimentos detalhados no Guia de Instalação do Kit Catalisador de Níquel (Agilent Technologies Inc., 2007), trazendo o TCD, metanador e FID em série, conforme descrito no item 3.7.2.

Os testes cromatográficos foram realizados com injeções do mesmo padrão usado para calibrar o sistema, onde a sua composição é detalhada na Tabela 3.8. Os parâmetros cromatográficos avaliados durante as injeções de CO e CO<sub>2</sub> foram estabilidade no tempo de retenção, estabilidade de área, limites de detecção, largura do pico a meia altura e simetria do pico (Gras et al., 2019; Kamiński et al., 2003; Luong et al., 2018). Todos os dados foram obtidos e calculados diretamente pelo *software* do instrumento, cujo nome é OpenLab CDS EZChrom Edition, versão A.04.07.

O padrão apresentado na Tabela 3.8 também foi misturado dinamicamente com nitrogênio para gerar novos padrões, mais diluídos, para estudos de calibração e limites de detecção. Controladores de pressão do CG foram usados para obter fluxos desejados do padrão e do diluente para atingir concentrações de até 10 ppm de CO e CO<sub>2</sub>. Amostras gasosas foram injetadas diretamente através da válvula de injeção de gás do CG 7890A usando um loop 0,5 mL, e o C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> foi enviado para o *backflush* para uma execução cromatográfica mais rápida. Dez injeções consecutivas foram realizadas em cada temperatura testada, de 300°C a 400°C, com intervalos de 25°C. O tempo em cada temperatura foi de cerca de 3h. Ao final da sequência, o metanador foi aquecido novamente a 400 °C, e mais 10 análises foram realizadas para determinar se houve queda no desempenho após os ciclos de injeção.

Os parâmetros cromatográficos avaliados durante as injeções de CO e CO<sub>2</sub> foram estabilidade no tempo de retenção, estabilidade de área, limites de detecção,

largura do pico a meia altura e simetria do pico (Gras et al., 2019; Kamiński et al., 2003; Luong et al., 2018). Todos os dados foram obtidos e calculados diretamente pelo software do instrumento, cujo nome é OpenLab CDS EZChrom Edition, versão A.04.07.

Tabela 3.8 – Composição final das misturas usadas nos testes catalíticos

Componentes dos gases	Padrão gasoso (%mol)
CO	0,984
CO <sub>2</sub>	3,080
CH <sub>4</sub>	40,500
H <sub>2</sub>	7,89
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,534
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,020
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,030
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,050
Argônio	Balanço

Fonte: O autor (2024)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo irá detalhar os resultados encontrados provenientes do uso de catalisadores estruturados como potenciais substitutos para um catalisador comercial de metanação, largamente usado em cromatógrafos gasosos, para a quantificação de óxidos de carbono em baixas concentrações.

### 4.1 CATALISADORES EM PÓ PARA METANAÇÃO

Os catalisadores em pó preparados neste trabalho (CAT H<sub>2</sub>O e CAT A) foram comparados com o catalisador comercial (CAT C). Para tanto, estes catalisadores foram caracterizados e testados na reação de metanação em diferentes condições.

#### 4.1.1 Análise química da composição metálica dos catalisadores em pó

Os resultados da análise química da composição metálica para os catalisadores CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, obtidos por absorção atômica (AA), estão detalhados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas para o CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A.

Metal	Esperado (%)	CAT C (%)	Esperado (%)	CAT H <sub>2</sub> O (%)	CAT A (%)
Co	-	-	5,0	3,8	5,8
Ni	10% a 25%	7,0	15,0	13,6	14,0

Fonte: O autor (2024).

Com bases nas informações contidas na Ficha de Segurança de Produtos Químicos e emitida pela Agilent Technologies Inc. (2021), o catalisador comercial contém uma mistura de níquel e terra diatomácea, com concentrações de Ni variando de 10% a 25% m/m. Essa faixa é tão grande por conta da necessidade de proteger a propriedade intelectual do produto ou garantir, com flexibilidade, a quantidade de metal no produto final. É possível notar que a quantidade de níquel esperada não foi atingida, tendo uma diminuição de cerca de 30% da concentração mínima especificada pelo fabricante, que é 10% de níquel. Por ser um produto comercial com

limitadas informações, não é possível investigar a fundo a preparação e a caracterização desse catalisador.

A quantidade nominal esperada dos metais Co e Ni, para o CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, foi de 5% m/m e 15% m/m, respectivamente. Os valores obtidos a partir da análise química da composição metálica indicaram que os teores de Ni e Co estiveram próximos dos valores teóricos desejados. Contudo, para o CAT H<sub>2</sub>O, observou-se que ambos os valores foram inferiores ao esperado, sugerindo uma possível perda desses metais durante a síntese. Este fenômeno pode estar relacionado à baixa adsorção dos íons metálicos, que, posteriormente, foram lixiviados durante a etapa de lavagem com água. Para contornar esse problema, a substituição da água por hidróxido de amônio, com pH 10, foi proposta como medida para evitar a perda de metais. Em relação ao CAT A, destaca-se que o valor de Co aproximou-se significativamente do alvo desejado de 5%, enquanto o teor de Ni apresentou uma ligeira redução em relação ao desejado, embora ainda fosse superior ao encontrado no CAT H<sub>2</sub>O.

Segundo os estudos realizados por Razzaq et al. (2013b), o teor de níquel nos seus catalisadores, seguindo a técnica de co-precipitação, também apresentaram valores levemente menores que o teórico, sendo bastante parecidos com os valores obtidos nos CAT H<sub>2</sub>O e CAT A. Em seu trabalho, para os três catalisadores preparados com 15% de Ni, os autores obtiveram, respectivamente, 13,7%, 13,4% e 13,6% de Ni. Eles observaram que essa leve redução não impactou na alta conversão de CO e CO<sub>2</sub>, deixando uma excelente expectativa para o desempenho dos catalisadores sintetizados no presente trabalho.

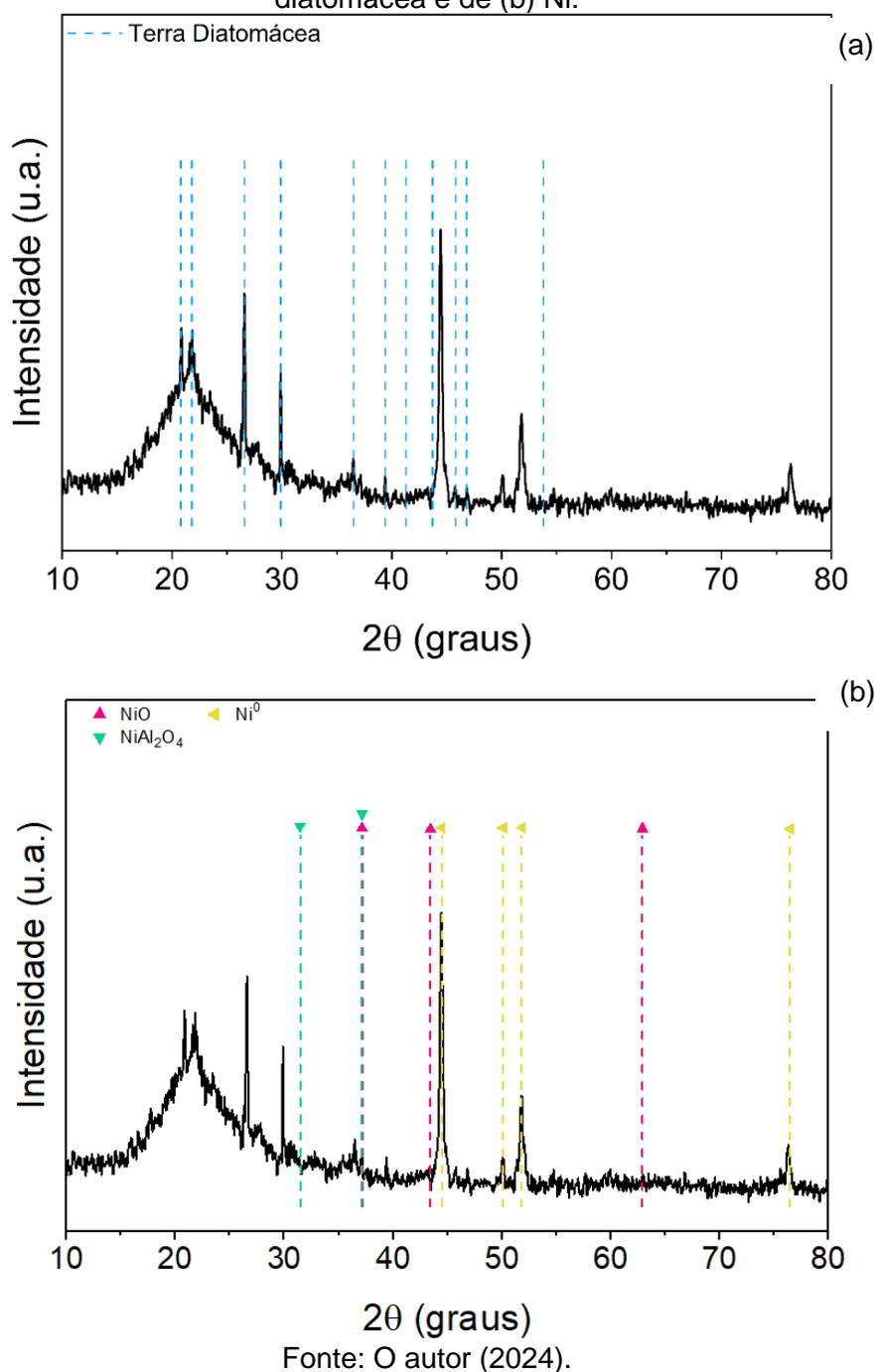
Por outro lado, em ambos os trabalhos publicados por RAZZAQ et al. (2013a, 2013b), destacaram que valores abaixo de 10% de Ni apresentaram conversões reduzidas e pouco expressivas para CO e CO<sub>2</sub>. Isso pode ser um grande limitante para o CAT C, que apresentou teores de Ni baixos, podendo ser impactado negativamente nas suas conversões de CO e CO<sub>2</sub>.

#### **4.1.2 Difração de raios-X**

O difratograma de raios-x para o CAT C é apresentado na Figura 4.1 e nele é possível observar os picos que identificam o suporte (Figura 4.1a) são  $2\theta = 20,8^\circ$ ,  $21,8^\circ$ ,  $26,6^\circ$ ,  $29,9^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $41,3^\circ$ ,  $43,7^\circ$ ,  $45,8^\circ$ ,  $46,8^\circ$  e  $53,8^\circ$ . Com base nas observações de Benkacem et al. (2016) e Mabidi et al. (2023), é possível identificar,

também, uma fase de sílica amorfa significativa na região entre 16° e 26°, e picos mais intensos de quartzo, espalhados na região variando entre 20° a 30°.

Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X do CAT C, detalhando os picos de (a) terra diatomácea e de (b) Ni.



Segundo Aziz et al. (2023), Benkacem et al. (2016) e Tohdee et al. (2023), as terras diatomáceas são rochas sedimentárias leves e com alta porosidade, formadas, majoritariamente, por sílica amorfa hidratada ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e alguns outros

contaminantes, como óxidos metálicos, argilas minerais, quartzo, sais (principalmente carbonatos) e matéria orgânica.

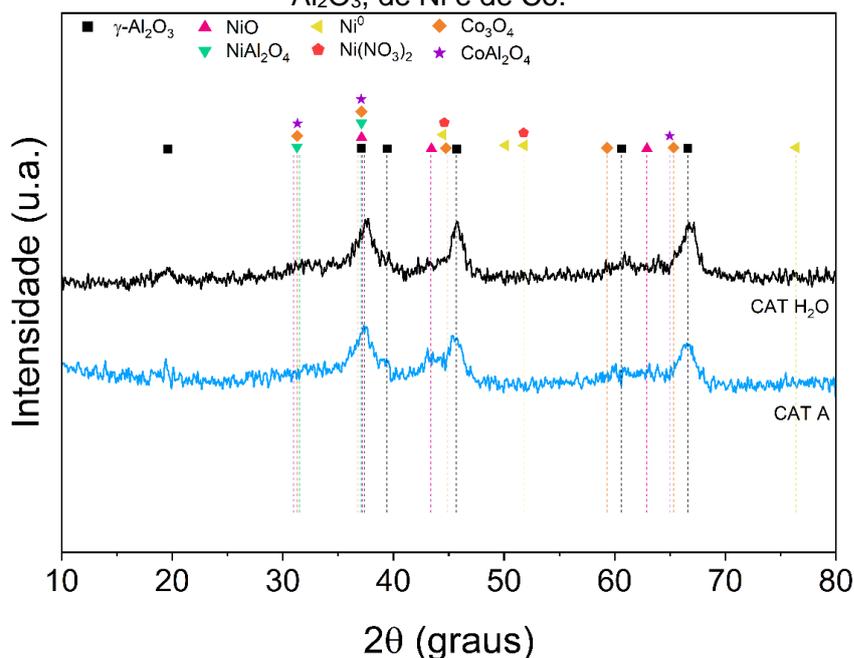
Além da confirmação dos picos de terra diatomácea, com a ajuda das cartas cristalográficas ICSD 92127, ICSD 8415 e JCPDS 04-0850, na Figura 4.1b, é possível notar que existem 4 picos identificados como níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ). Um outro ponto interessante nesses dados é a ausência de picos característicos de  $\text{NiO}$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , mostrando que o catalisador permaneceu reduzido mesmo sendo exposto ao ar.

Como se trata de um catalisador comercial, é plausível que o processo de síntese realizado pelo fabricante compreenda a etapa antecipada de redução do catalisador, o que reduziria a necessidade de realizar tal processo diretamente nos cromatógrafos gasosos. Esta pode ser a razão pela qual a redução desse catalisador não é minuciosamente descrita no manual do instrumento, havendo apenas a orientação de manter os gases conectados por 1 hora a  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , com o propósito de condicionar o catalisador. Outro ponto não mencionado pelo fabricante, é o impacto da exposição do catalisador ao ar por um longo período. Isso é um forte indicativo que o catalisador apresente uma alta estabilidade em atmosferas oxidativas e que precise de uma reativação quando instalado no GC (AGILENT TECHNOLOGIES INC., 2007).

A Figura 4.2 apresenta os resultados de DRX para o CAT  $\text{H}_2\text{O}$  e CAT A. É possível observar que a intensidade dos picos mostrados no difratograma do CAT  $\text{H}_2\text{O}$  apresenta intensidades muito baixas, característica encontrada em materiais com baixa cristalinidade, ou amorfos. Mesmo em baixa sensibilidade, foram encontrados picos definidos em  $2\theta = 19,6^\circ$  (1 1 1),  $37,4^\circ$  (1 1 3),  $45,7^\circ$  (4 0 0),  $60,6^\circ$  (2 4 2) e  $66,6^\circ$  (4 0 4). Segundo a carta cristalográfica ICSD 291495, esses picos são compatíveis com a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Para o Ni e Co, os resultados de DRX mostraram baixíssimas, ou nenhuma, intensidades para as fases cristalinas desses metais, segundo a cartas cristalográficas ICSD 92127, ICSD 8415, JCPDS 04-0850. Picos bem pequenos e dispersos de  $\text{NiO}$  podem ser vistos em  $2\theta = 37,2^\circ$  (1 0 1),  $43,4^\circ$  (1 -1 2) e  $62,9^\circ$  (2 1 0). Pequenas quantidades de  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  podem estar sendo sobrepostos por outros picos próximos à  $31,5^\circ$  e  $37,4^\circ$ , já que são regiões bem características da alumina. Para o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  não existem evidências que ele esteja presente na amostra, o que era de se esperar após o extenso processo de lavagem e calcinação. De forma similar, não se espera o aparecimento do  $\text{Ni}^0$ , uma vez que o catalisador não passou por nenhum processo de redução.

Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X do CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, detalhando os picos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de Ni e de Co.



Fonte: O autor (2024).

Resultados similares ao dos obtidos para o CAT H<sub>2</sub>O foram, novamente, encontrados para o CAT A, ou seja, uma baixa cristalinidade do catalisador, com picos característicos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com baixas intensidades e ausência de quase todos os picos de Ni e Co, exceto para o pico de NiO, que se apresentou bem pequeno em 43,4°.

Os DRXs dos catalisadores sintetizados são bastante compatíveis com estudos já publicados para metanação, onde picos característicos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são observados na síntese do catalisador ou após etapas de tratamento da superfície. Inclusive, a cristalinidade do material varia muito a depender do método de preparação e, caso seja um produto comercial, de seu fabricante. Também é importante destacar que o tratamento térmico aplicado ao catalisador pode aumentar ou diminuir a cristalinidade desse suporte, especialmente quando esse tratamento tem o objetivo de reduzir o catalisador (Lin *et al.*, 2019; Rahmani; Meshkani; Rezaei, 2019; Ribeiro *et al.*, 2023; Zarei-Jelyani *et al.*, 2022).

Segundo Kok *et al.* (2011), ao utilizar mais de um metal na síntese da fase ativa, a sinergia entre eles pode reduzir a interação entre o metal e o suporte, nesse caso a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favorecendo a interação entre os metais, principalmente em pHs diferentes do neutro, e auxiliar na dispersão metálica do catalisador com facilidade nas etapas de redução do catalisador. Um contraponto a isso foi apresentado por Razzaq *et al.*

(2013b), defendendo que a cristalinidade desses metais também pode ser reduzida por conta da forte interação entre os metais e o suporte, trazendo dificuldades na redutibilidade do metal ou que uma parte dos metais se tornem quimicamente inativos quando reduzidos, influenciando assim a atividade global do catalisador.

Tabela 4.2 – Diâmetros de cristais de Ni<sup>0</sup> para o CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A calculados pela equação de Scherrer.

Amostras	CAT C Ni <sup>0</sup> (nm)	CAT H <sub>2</sub> O Ni <sup>0</sup> (nm)	CAT H <sub>2</sub> O Ni <sup>0</sup> (nm)
Diâmetro do Cristais	33,3	12,6	9,5

Fonte: O autor (2024).

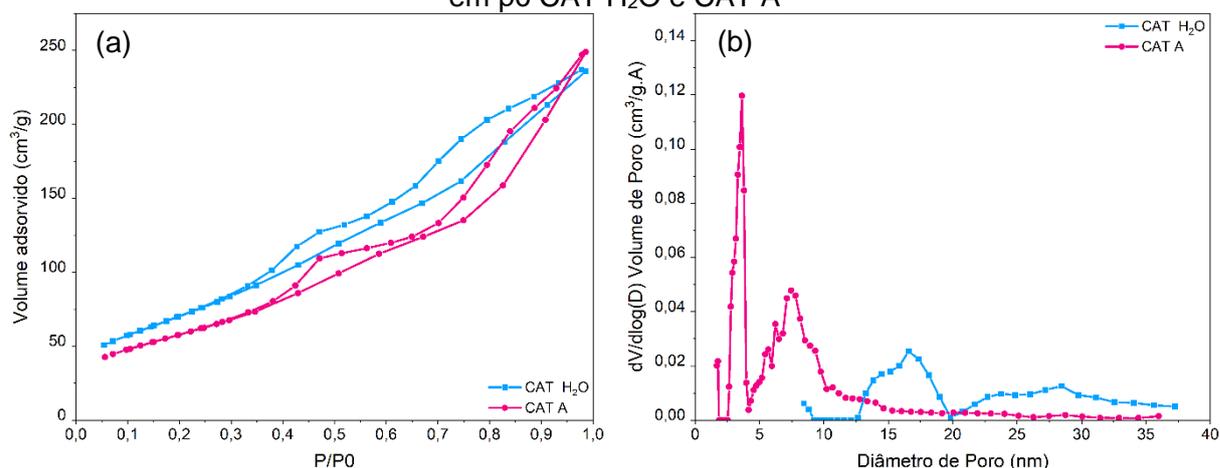
Por fim, foi possível calcular, com auxílio da Equação de Scherrer, os diâmetros de cristais do Ni<sup>0</sup> para o CAT C (usando o pico de 50,1°) e para CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, (usando o pico de 44,5°). Os resultados obtidos estão detalhados na Tabela 4.2, onde é possível ver que o diâmetro dos cristais de Ni<sup>0</sup> no catalisador comercial é 2 a 4 vezes maior que os cristais obtidos para o CAT H<sub>2</sub>O e CAT A. Por sua vez, os catalisadores sintetizados apresentam diâmetros de cristais maiores que o encontrado por Ribeiro et al. (2023), indicando que os maiores diâmetros podem estar relacionados com uma menor interação entre a fase metálica e o suporte, conforme já mencionado anteriormente.

#### 4.1.3 Adsorção de nitrogênio

Na Figura 4.3, é possível avaliar as isotermas de adsorção, juntamente com os gráficos de distribuição de poros dos catalisadores sintetizados, apenas. O CAT C não foi adicionado nos gráficos, uma vez que a ideia das isotermas é identificar as mudanças provocadas pelas duas sínteses, lavando com água e com hidróxido de amônio.

A Tabela 4.3 mostra os resultados das propriedades texturais obtidas a partir da adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para o catalisador comercial e os dois sintetizados no presente trabalho.

Figura 4.3 – Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (a) e distribuição de poros (b) dos catalisadores em pó CAT H<sub>2</sub>O e CAT A



Fonte: O autor (2024).

Tabela 4.3 – Propriedades texturais do CAT A e das espumas recobertas.

Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
CAT C	150	0,258	1,531
CAT H <sub>2</sub> O	270	0,313	1,624
CAT A	220	0,464	1,783

Fonte: O autor (2024).

A área superficial ( $S_{BET}$ ) foi obtida pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Ao mesmo tempo, o diâmetro dos poros ( $D_p$ ) e o volume dos poros ( $V_p$ ) foram determinados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Os três sólidos apresentam altas áreas superficiais. No entanto, para o CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, os valores são, no mínimo, 20% superiores aos apresentados nos estudos de Razzaq et al. (2013a), indicando que as modificações propostas neste trabalho favoreceram melhorias no catalisador. Além disso, uma melhor dispersão do metal em poros localizados na superfície do sólido pode resultar em uma grande área superficial do catalisador (Alrafi et al., 2020; Fan et al., 2021; Hasrack et al., 2022; Sing et al., 1985; Navarro et al., 2018; Rahmani; Meshkani; Rezaei, 2019; Teh et al., 2019; Yao et al., 2020)

Os resultados da Figura 4.3a, segundo a classificação da IUPAC, mostram que ambos os catalisadores apresentam isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H3 (Keluo et al., 2018). Observando os dados de distribuição de poros (Figura 4.3b), é

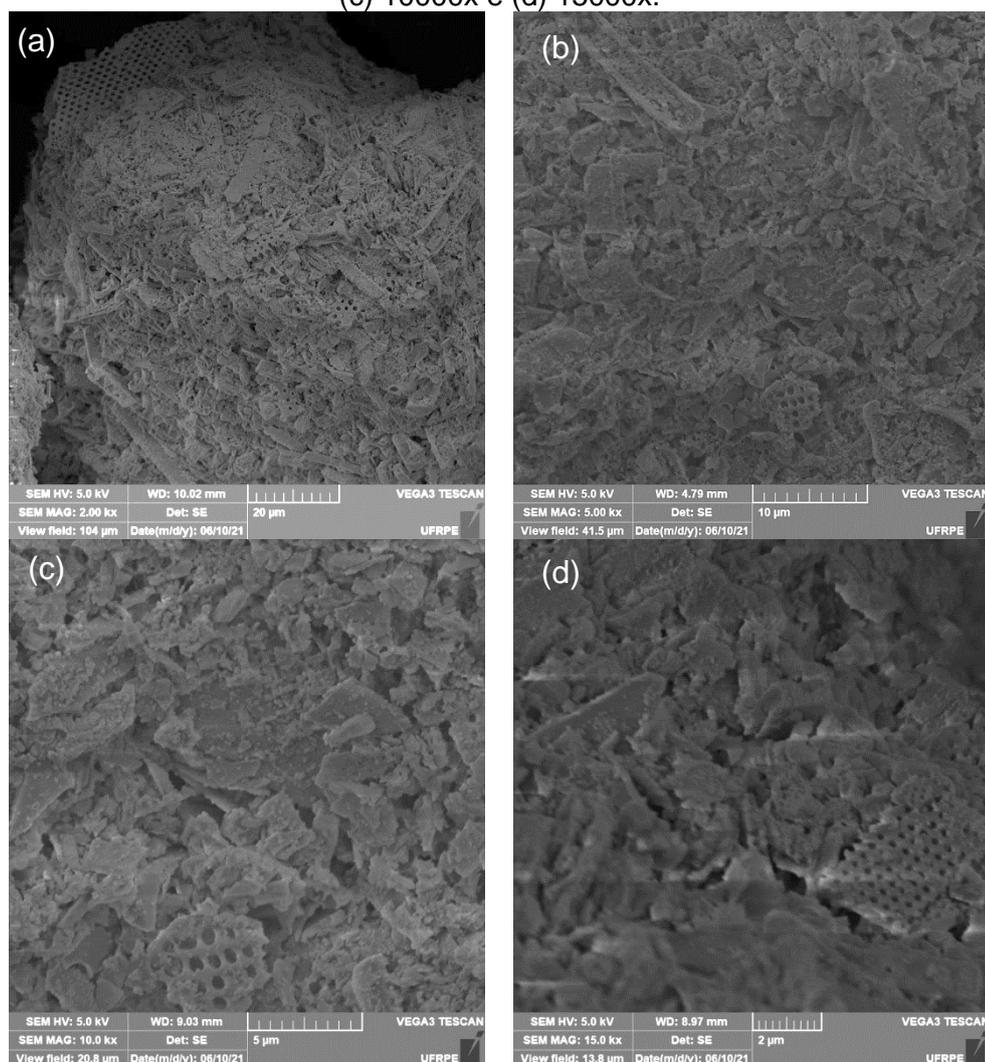
possível que o CAT H<sub>2</sub>O apresenta uma faixa de poros maiores, variando de 10 nm a 35 nm, aproximadamente. O CAT A tem uma distribuição de poros mais estreita, com duas faixas bem definidas. A primeira varia de próximo a 1 nm até 5 nm e a segunda vai de 5 a 15 nm, aproximadamente.

Esses materiais apresentam características de estruturas mesoporosas, devido a uma possível agregação não rígida de partículas. Essas informações são um forte indicativo que o tipo de lavagem usada nos catalisadores pode ter produzido estruturas morfologicamente distintas, nas quais o CAT A apresenta áreas superficiais menores que o CAT H<sub>2</sub>O e a distribuição de poros mostra poros com diâmetros maiores para o CAT H<sub>2</sub>O. Meng et al. (2022) observou diferentes morfologias nos catalisadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados por várias rotas. Eles observaram que as isotermas eram todas do tipo IV, contudo, a rota de síntese modificou os tipos de poros, a sua distribuição e o tipo de histerese do material.

#### **4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores em pó**

As micrografias do catalisador comercial (CAT C) mostram que as partículas presentes na superfície do pó são compostas por vários tipos de morfologias (Figura 4.4), com destaque ao aparecimento das frústulas, estruturas com aspecto similar a uma colmeia e com poros apresentando diâmetros abaixo de 200 nm. Na Figura 4.4a, também é possível perceber que o material passou por algum tipo de moagem durante o processo de preparação do catalisador, já que há indícios de fraturas nas frústulas. A fase amorfa (destacadas nas Figura 4.4c e d) tem formatos irregulares e de tamanhos bem variados, podendo ser provenientes da própria sílica amorfa da terra diatomácea. Tais propriedades são bastante similares às encontrados por outros autores quando analisaram a fundo a superfície de algumas dessas terras (Aziz *et al.*, 2023; Benkacem *et al.*, 2016; Mabidi *et al.*, 2023; Tohdee *et al.*, 2023). Além disso, foi possível identificar uma fase cristalina na superfície do sólido e entremeada em outras partículas. Essa fase pode estar relacionada com o quartzo presente na terra diatomácea e identificado nos testes de DRX (seção 4.1.2). Os cristais observados têm formatos de prismas cristalinos longos, bem parecidos com os formatos dos cristais de quartzo encontrados por Santos e Sígolo (2019).

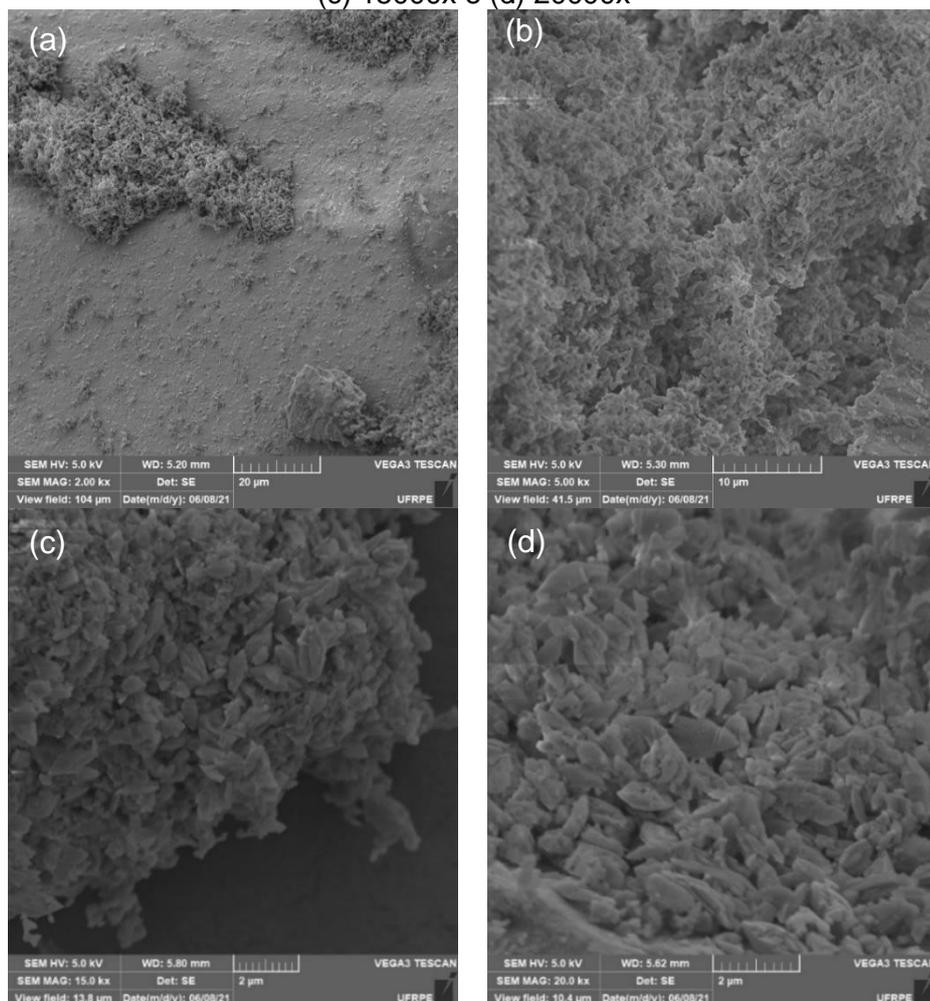
Figura 4.4 – Imagens de MEV do CAT C em pó com aumentos de (a) 2000xx, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 15000x.



Fonte: O autor (2024).

As imagens de MEV obtidas para os catalisadores CAT H<sub>2</sub>O e CAT A (Figura 4.5 e Figura 4.6, respectivamente) mostram uma grande quantidade de material amorfo distribuído na superfície dos catalisadores sintetizados. Inclusive, é possível distinguir a estrutura da alumina e, em menor escala, os precipitados em forma de grãos de níquel e cobalto. Em ambas as micrografias, fica evidente que existe uma quantidade bastante significativa de materiais em dimensões nanométricas e com fases metálicas bastante dispersas.

Figura 4.5 – Imagens de MEV do CAT H<sub>2</sub>O em pó com aumentos de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 15000x e (d) 20000x



Fonte: O autor (2024).

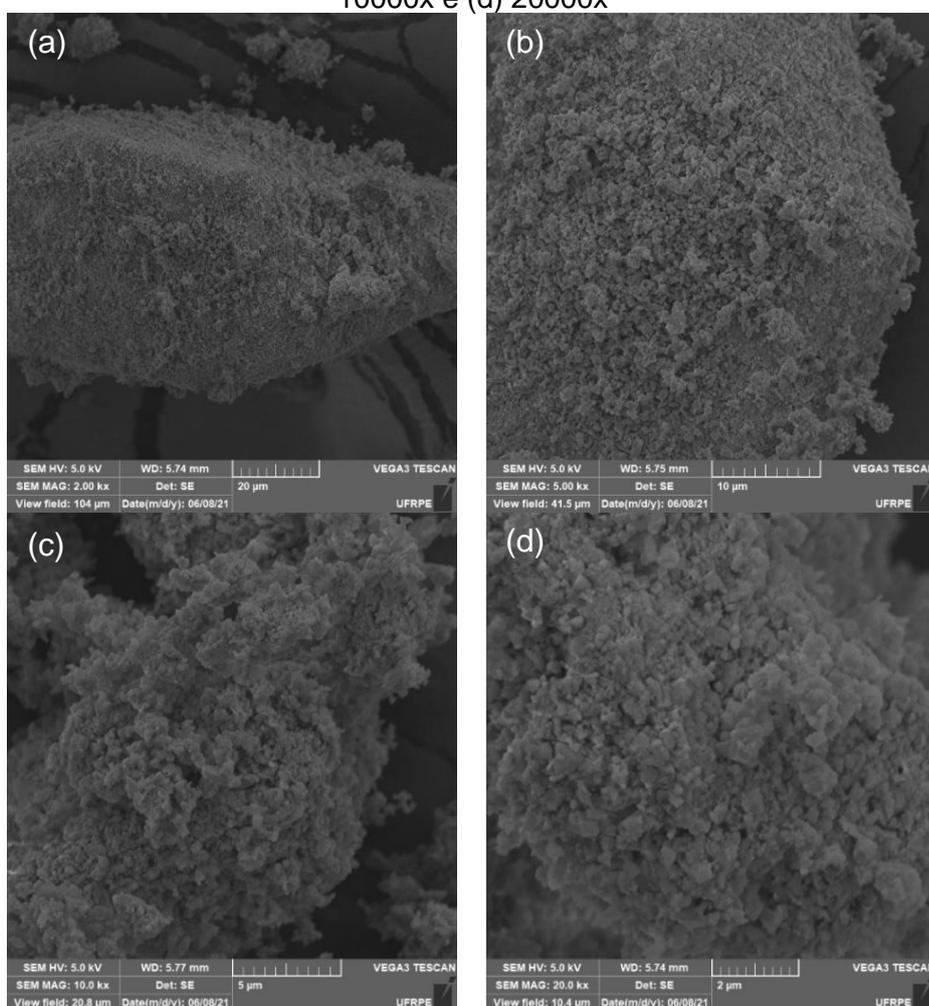
Mudanças na morfologia dos catalisadores também foram observadas nos estudos publicados por Zarei-Jelyani et al. (2022). Os autores prepararam catalisadores de Ni, Co e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através das técnicas hidrotérmica e co-precipitação. Na co-precipitação, utilizaram o hidróxido de amônio como agente precipitante, lavagem com água/etanol e calcinação à 700 °C. Por essa rota, os resultados de MEV evidenciaram o aparecimento estruturas esféricas, amorfas, e com os metais de Ni e Co bem dispersos em sua superfície. Tal formação pode ter sido influenciada pelo uso do hidróxido de amônio no processo de síntese, favorecendo a formação de partículas mais esféricas. Já para a síntese hidrotérmica, as partículas apresentaram um formato tetraédrico, mantendo uma alta dispersão de Ni e Co. A diferença de morfologia entre as rotas de síntese reforça que a mudança da metodologia, ou até a alteração de parâmetros específicos na síntese pode trazer diferentes morfologias para o catalisador. Tais observações reforçam que, no presente trabalho, o uso do hidróxido

de amônio como solvente de lavagem pode ter influenciado nos formatos das partículas encontradas para o CAT A e o CAT C.

As imagens de MEV também revelaram que CAT H<sub>2</sub>O apresenta um tamanho de grão levemente maior em comparação com CAT A. O CAT H<sub>2</sub>O (Figura 4.5d) apresenta uma morfologia mais parecida com *whisker* de alumina, levemente mais alongadas, e sem representar um formato geométrico muito bem definido.

A Figura 4.6 mostra as micrografias do CAT A (Figura 4.6c ou d) apresenta partículas, em sua maioria, com formatos circulares e amorfos, sendo possível observar os *whiskers* de alumina bem espalhados e misturados com as demais. Mesmo com essa pequena diferença, a boa dispersão e metais corrobora com os tamanhos de cristalitos de NiO obtidos por DRX, que é de 14,9 nm e 11,2 nm, respectivamente para o CAT H<sub>2</sub>O e CAT A.

Figura 4.6 – Imagens de MEV do CAT A em pó com aumentos de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x



Fonte: O autor (2024).

Os resultados obtidos pela técnica de EDS, para os catalisadores sem uso podem ser observados na Tabela 4.4.

Mesmo sendo uma técnica semiquantitativa, o EDS pode dar indícios da dispersão dos metais estrutura. Para o CAT C, a quantidade de Ni trouxe valores similares entre o AA e o EDS, com uma diferença menor de 5%. No entanto, para o CAT H<sub>2</sub>O e o CAT A, as diferenças nos teores de Ni e Co foram maiores que 12% para o EDS. LI et al. (2018) também presenciaram diferenças entre AA e EDS, devido a uma maior mobilidade dos metais para a superfície do catalisador. Essa mobilidade da fase ativa para a superfície, pode facilitar o acesso dos reagentes aos sítios ativos, melhorando a conversão dos catalisadores e diminuindo efeitos difusivos.

Tabela 4.4 – Comparação dos resultados obtidos por AA e EDS

Metal	CAT C			CAT H <sub>2</sub> O			CAT A		
	AA	EDS	Diferença (%)	AA	EDS	Diferença (%)	AA	EDS	Diferença (%)
Co	-	-	-	3,8	4,2	14,1	5,8	6,6	13,0
Ni	7,0	7,3	4,3	13,6	15,0	13,7	14,0	15,8	12,5

Fonte: O autor (2024).

## 4.2 RECOBRIMENTO DE PLACAS USANDO O MÉTODO *ALL-IN-ONE*

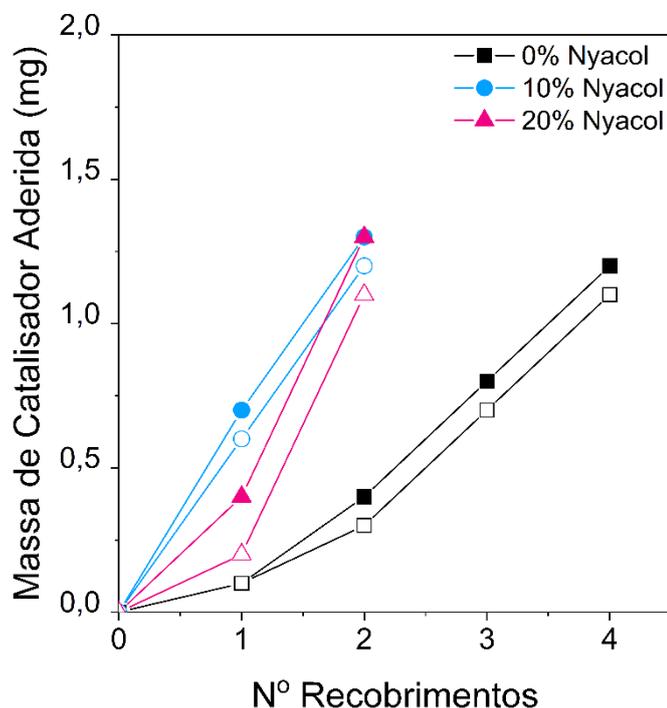
Após a preparação das placas de FeCrAlloy, os estudos de recobrimento foram realizados com o objetivo descobrir a quantidade de repetições necessárias para depositar 1,0 mg de catalisador em cada placa. Além disso, foi determinada a aderência dos catalisadores nas placas, após o processo de recobrimento.

### 4.2.1 Recobrimentos de 1,0 mg de catalisador nas placas de FeCrAlloy

Com base nos testes iniciais de recobrimento (Figura 4.7), foi possível acompanhar a evolução da massa até atingir valores próximos a 1,0 mg de suspensão aderida às placas de FeCrAlloy. Observou-se que a primeira suspensão (PS0%), sem qualquer quantidade de aditivo, demandou mais etapas de recobrimento em comparação com as demais formulações, totalizando 4 recobrimentos. Para as outras duas suspensões, preparadas com 10% (PS10%) e 20% (PS20%) de NYACOL®

AL20, respectivamente, a massa desejada foi alcançada com apenas dois ciclos de recobrimento.

Figura 4.7 – Número de recobrimentos necessários para atingir 1mg de catalisador, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20



Fonte: O autor (2024).

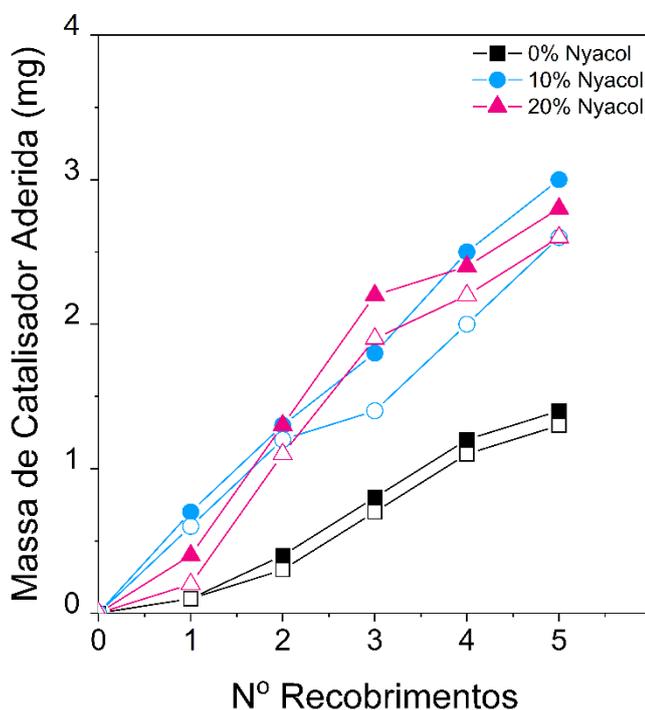
Ao comparar a evolução da massa, observou-se que o PS10% apresentou uma massa inicial mais elevada no primeiro recobrimento em comparação com o PS20%. No segundo recobrimento, o PS20% aderiu uma maior massa do catalisador à estrutura, atingindo a massa desejada. Os testes de recobrimento, conduzidos em duplicata, revelaram uma repetição no processo de ganho de massa nas placas.

Em estudos similares de recobrimento, a inclusão de NYACOL® AL20 demonstrou vantagens, como o aumento da viscosidade da solução, conferindo maior estabilidade à suspensão formada. Além disso, o NYACOL® AL20 aprimora a qualidade geral do filme catalítico, resultando em menor número de etapas necessárias para atingir a massa nominal requerida, camadas mais uniformes e homogêneas, redução de sobreposição de camadas de catalisador e melhor aderência (Almeida et al., 2010, 2011; Barbero et al., 2008).

#### 4.2.2 Massa aderida após 5 recobrimentos

Os resultados referentes à evolução da massa aderida nominal após as 5 etapas de recobrimento são apresentados na Figura 4.8. Observa-se que, para a suspensão sem aditivo, a massa final aderida nas placas é de 1,4 mg. Em contraste, as massas finais aderidas nas placas para as suspensões com 10% e 20% de NYACOL® AL20 são, respectivamente, 2,8 mg e 2,7 mg. Esse aumento de massa é diretamente influenciado pelo aditivo utilizado, permitindo dobrar a quantidade de massa aderida na superfície com o mesmo número de ciclos de recobrimento.

Figura 4.8 – Evolução da massa de catalisador aderida após 5 recobrimentos, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20



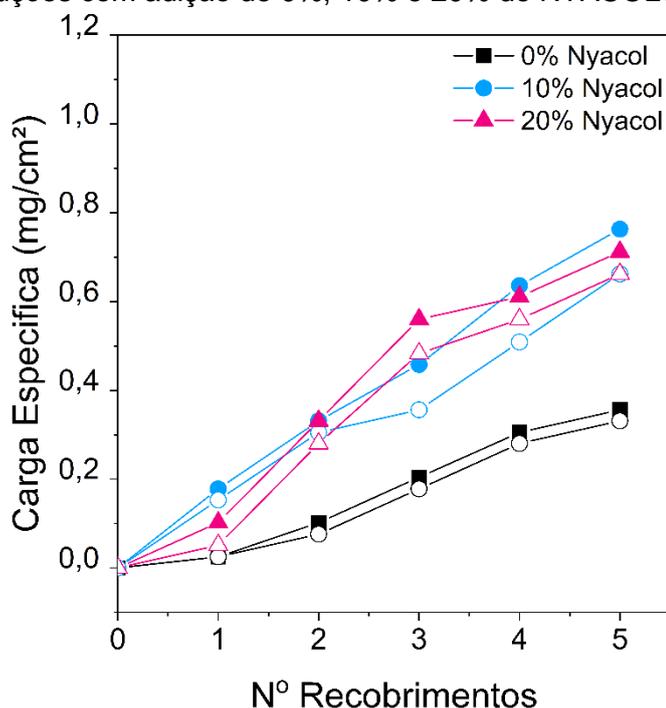
Fonte: O autor (2024).

Além de compreender a evolução da massa, é importante observar o comportamento da carga específica de catalisador na estrutura ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), ou seja, quanto de massa de catalisador fica aderida por área útil (ou lateral) da superfície recoberta. É uma forma de padronizar os resultados, podendo ser usado para comparar a eficiência de cobertura de qualquer suspensão, independentemente do tipo de estrutura (Banús *et al.*, 2014; Laguna *et al.*, 2016).

Com auxílio da Figura 4.9, é possível observar que as cargas específicas para 5 recobrimentos foram  $0,344 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ,  $0,712 \text{ mg}/\text{cm}^2$  e  $0,687 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , para os teores

de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20, respectivamente. Com base nesses dados, as cargas específicas médias para um recobrimento são  $0,069 \text{ mg/cm}^2$ ,  $0,142 \text{ mg/cm}^2$  e  $0,137 \text{ mg/cm}^2$ , respectivamente. Os valores encontrados das cargas específicas para os recobrimentos com PS10% e PS20% são compatíveis com os resultados encontrados na literatura. Laguna et al. (2016, 2022) e Banús et al. (2014) usaram diversos modelos de estruturas para depositar cargas específicas totais variando de  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  a  $1,0 \text{ mg/cm}^2$ . Especificamente, eles usaram cargas específicas para um recobrimento variando de  $0,06 \text{ mg/cm}^2$  a  $0,2 \text{ mg/cm}^2$ , com filmes catalíticos com altas aderências, acima de 90%, e uniformes.

Figura 4.9 – Evolução da carga específica ( $\text{mg/cm}^2$ ) do recobrimento de placas, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20



Fonte: O autor (2024).

Banús et al. (2014) tentou aumentar a carga no recobrimento de malhas metálicas para aproximadamente  $2 \text{ mg/cm}^2$ , resultando em prejuízos para a deposição eficiente do catalisador na superfície da estrutura. Este aumento de carga provocou algumas rachaduras, o entupimento de alguns orifícios das malhas e o excesso de material depositado em pontos indesejados da estrutura. Outras variáveis, como a técnica de remoção do excesso de suspensão da superfície da estrutura ou a falta de surfactantes específicos para melhorar a capilaridade da suspensão nos poros/malhas, podem ter influenciado esse comportamento.

### 4.2.3 Calcinação da estrutura e aderência

No final do processo de recobrimento, alguns autores indicam que a calcinação do catalisador é requerida para criar a fase ativa final de interesse, para remover os surfactantes e melhorar a fixação do sólido na superfície da estrutura. Dependendo do tipo de suspensão, a perda de massa após a calcinação é mais ou menos acentuada (Almeida *et al.*, 2010; Belzunce; Cadús; Durán, 2019). Com base nessas informações, os dados da perda de massa após calcinação estão apresentados na Tabela 4.5

Tabela 4.5 – Resultados do recobrimento e calcinação das placas

% Aditivo	Massa nominal seca (g)	Massa nominal calcinada (g)	% de perda na Calcinação	% de perda na calcinação média
0	1,4	0,7	50,0	44,2
	1,3	0,8	38,5	
10	3,0	2,1	30,0	32,3
	2,6	1,7	34,6	
20	2,8	2,3	17,9	20,5
	2,6	2,0	23,1	

Fonte: O autor (2024).

Como observado anteriormente, o catalisador sem aditivos acumulou menos massa nominal durante os recobrimentos e teve a maior perda de massa após o processo de calcinação, com uma média de 44,2%. Em contraste, os catalisadores com 10% e 20% de aditivo apresentaram massas de 2 a 3 vezes maiores que o catalisador sem aditivo. A perda de massa após a calcinação foi menor no catalisador contendo 20% de aditivo (20,5% de perda) em comparação com o catalisador contendo 10% de aditivo (32,3% de perda).

Conforme já mencionado, os testes *All-in-One* usaram o precipitado da síntese, logo, se espera uma perda de massa mais acentuada durante a calcinação. A calcinação do precipitado visa realizar uma decomposição térmica dos hidróxidos metálicos de Al, Ni e Co, conforme demonstrado nas Equações 46 a 48.



Com base nessas equações, estima-se que a perda de massa após a calcinação é proporcional à água produzida pela reação, representando uma perda teórica de 33% em massa do catalisador sem aditivo e perdas de 26% e 29%, respectivamente, para os catalisadores com 10% e 20% de NYACOL® AL20. Segundo Vrbková et al. (2018), a perda de massa dos catalisadores preparados pela co-precipitação podem chegar à 45% reforçando que as perdas são compatíveis com os resultados encontrado para o catalisador preparado.

Mesmo com a perda durante a calcinação, o ineditismo de fazer o recobrimento diretamente do precursor do catalisador auxilia na simplificação das suas etapas de preparação. No caso dos recobrimentos realizados por Agüero et al., (2011), Almeida et al., (2010) e Barbero et al. (2008), os autores sempre realizavam uma primeira calcinação, uma moagem do catalisador seguida de peneiramento (no moinho de bolas até ter um diâmetro de partícula baixo), a preparação da suspensão e a calcinação final, para fixar o catalisador no suporte estruturado. Com a utilização do método *All-in-One*, pelo menos, duas etapas da preparação convencional poderiam ser evitadas.

Os resultados dos testes de aderência foram detalhados na Tabela 4.6 e Figura 4.10. Dada a natureza rigorosa do experimento, que visa avaliar o impacto mecânico sobre a integridade do recobrimento por vibrações, os testes foram conduzidos em duplicata.

Tabela 4.6 – % Médio de massa retida após teste de aderência

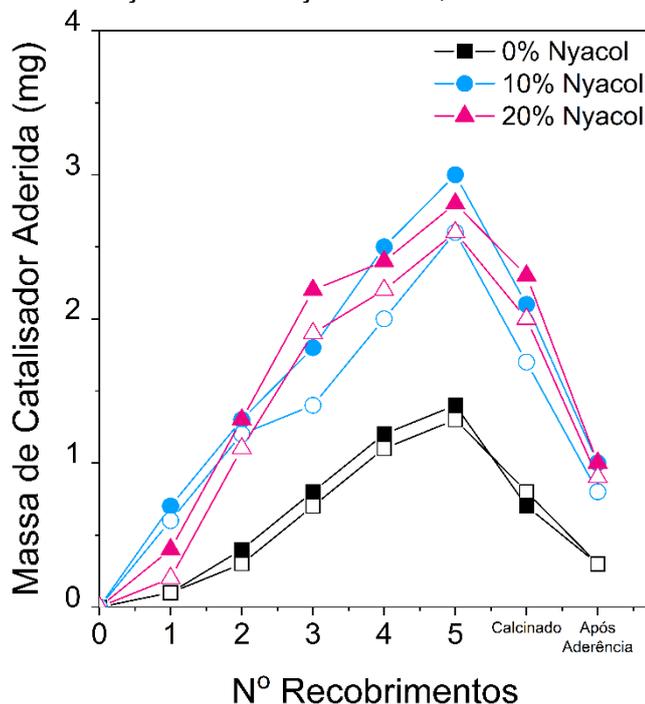
% sólidos totais	0%	10%	20%
Aderência	40%	48%	43%

Fonte: O autor (2024).

Para o catalisador sem aditivo, os resultados indicam que 40% do material permaneceu aderido à superfície da placa. Quando adicionado o aditivo, o valor subiu um pouco, para 48% e 43%, respectivamente. Tais perdas durante os testes de aderência são bem maiores de que as encontradas em outros trabalhos, onde as piores aderências chegaram à 70%, sendo bastante comum números acima de 90%.

Inclusive, tais estudos demonstraram que a adição dos aditivos e surfactantes deveriam melhorar a qualidade do recobrimento e auxiliar na fixação das partículas do catalisador, algo não encontrado no método All-in-One proposto (da Silva *et al.*, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2020).

Figura 4.10 – Evolução da massa de catalisador aderida após calcinação e teste de aderência, usando as soluções com adição de 0%, 10% e 20% de NYACOL® AL20



Fonte: O autor (2024).

Por conta da alta perda de massa durante a calcinação, da baixa aderência e as limitações de recursos para a confecção e recobrimento das estruturas, o método *All-in-One* foi substituído pelo método que usa o catalisador já calcinado, preparação mais convencional e já consolidada pelo grupo de pesquisa, inclusive aplicado em diversas publicações durante os últimos anos (Aguiar *et al.*, 2014; Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022b, 2022a; Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2023, 2020).

#### 4.3 TESTES CINÉTICOS DOS CATALISADORES EM PÓ

Para os estudos de metanação com os catalisadores em pó, foram avaliadas as conversões para CO e CO<sub>2</sub>, as seletividades para os produtos, com especial atenção ao CH<sub>4</sub>, a estabilidade cinética dos catalisadores, o comportamento da reação com alterações nos parâmetros reacionais, entre outros.

#### 4.3.1 Uso de catalisadores em pó na metanação de óxidos de carbono

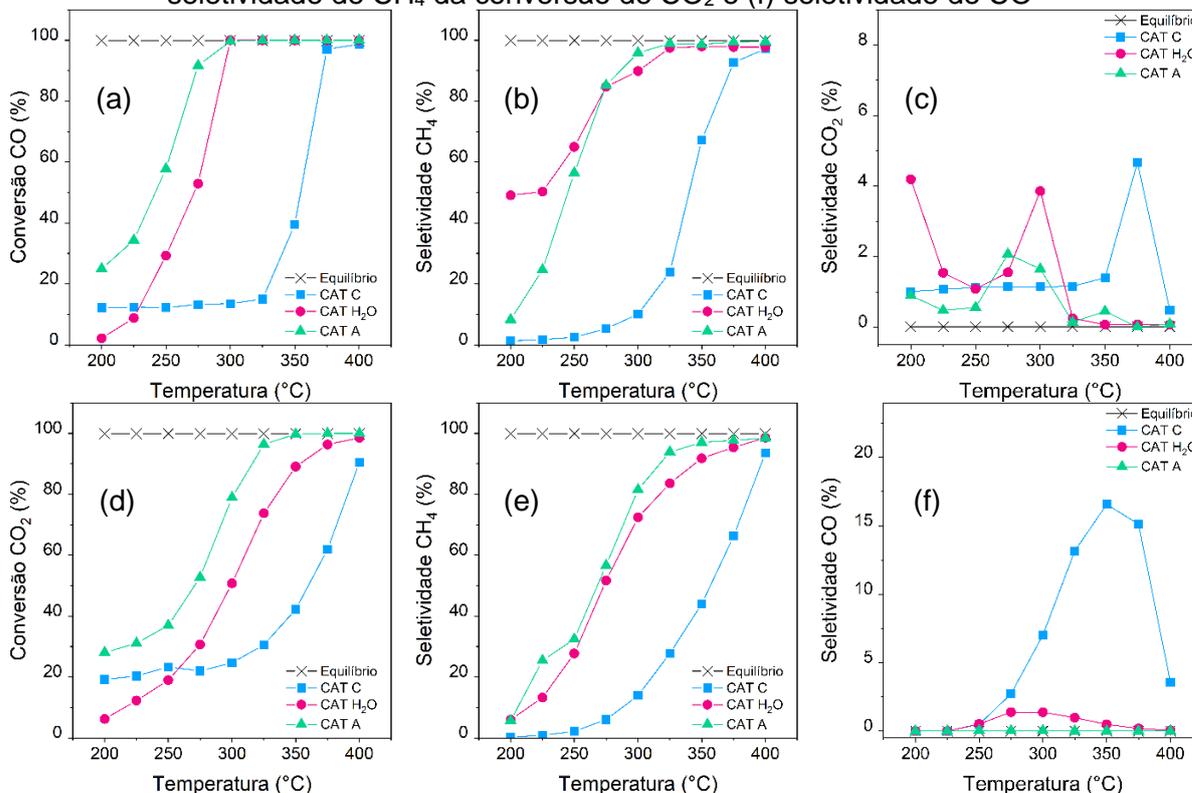
Os resultados encontrados para a metanação de CO e CO<sub>2</sub>, usando os catalisadores CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, podem ser observados na Figura 4.11. É possível notar que os catalisadores sintetizados, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, apresentam resultados superiores em termos de conversão de óxidos de carbono, seletividade à metano (CH<sub>4</sub>) e monóxido de carbono (CO) (na reação de metanação de CO<sub>2</sub>) quando comparados ao catalisador comercial (CAT C). Observando as seletividades de produção de CO<sub>2</sub>, para todos os catalisadores na hidrogenação de CO, os valores obtidos foram baixos, menores que 5%, indicando uma produção muito pequena de CO<sub>2</sub>.

O CAT C demonstra elevadas taxas de conversão de CO, aproximando-se de 100%, e uma seletividade superior a 90% para metano, mas apenas nas temperaturas de 375 °C e 400 °C. Em contrapartida, sua eficiência é consideravelmente inferior em reações envolvendo CO<sub>2</sub>, alcançando uma conversão máxima e seletividade para CH<sub>4</sub> em torno de 90% a 400 °C. Em ambas as reações, a atividade e seletividade da CAT C sofrem impactos significativos com a redução da temperatura. A cada diminuição de 25°C na temperatura do metanador, observa-se uma queda de, no mínimo, 20% na atividade e seletividade para metano, atingindo níveis baixos em temperaturas ainda menores. A seletividade para CO<sub>2</sub> é praticamente insignificante, chegando a cerca de 4% a 375 °C. Já a seletividade para CO atinge seu ponto máximo, alcançando 15% a 350 °C, evidenciando que esse catalisador não é ideal para operações em temperaturas mais baixas. Esse comportamento pode resultar em desproporcionalidades nos resultados cromatográficos ao quantificar CO<sub>2</sub>, gerando picos com áreas e alturas discrepantes para concentrações idênticas de CO e CO<sub>2</sub>, sendo recomendável evitar essa condição.

Os catalisadores sintetizados neste trabalho, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, atingiram altas conversões de CO e seletividade de CH<sub>4</sub> (acima de 95%) na faixa de temperatura variando de 300 °C a 400 °C, aproximando-se do equilíbrio termodinâmico. Embora o monóxido permaneça com alto desempenho até 300 °C, uma queda acentuada na conversão e seletividade é observada em temperaturas mais baixas. Tal comportamento também pode ser observado na metanação de dióxido de carbono, onde a conversão e seletividade de CH<sub>4</sub> diminuiriam significativamente em temperaturas menores. Em todas as temperaturas, os resultados de conversão e

seletividade mostram um desempenho catalítico superior do CAT A quando comparado ao CAT C, indicando que eles permitem um ganho significativo em termos de energia e, conseqüentemente, permite sua utilização como substituto do comercial e uma excelente opção na construção de metanadores estruturados.

Figura 4.11 –Metanação usando CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A. (a) conversão de CO, (b) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (c) seletividade de, (d) conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



Fonte: O autor (2024).

Os resultados mostraram que as atividades catalíticas do CAT H<sub>2</sub>O e do CAT A são muito semelhantes quando comparadas com outros catalisadores sintetizados em publicações similares, quando são usados níquel e cobalto como fase metálica. Tal comportamento pode estar associado à formação de partículas metálicas dispersas com menores dimensões na superfície do catalisador, favorecendo a taxa de conversão dos óxidos de carbono (Hasrack *et al.*, 2022; Lin *et al.*, 2019; Rahmani; Meshkani; Rezaei, 2019; Razzaq *et al.*, 2013a, 2013b).

Alguns estudos indicam que o mecanismo de reação do CO ocorre após a dissociação do óxido na superfície do catalisador, criando espécies de C(ads), que por sua vez sofrem sucessivas hidrogenações, produzindo CH<sub>4</sub> e água, que são finalmente dessorvidos da superfície do catalisador (Navarro *et al.*, 2020). Um

segundo mecanismo indica que a metanação do CO cria intermediários CHO(ads), que sofrem sucessivas hidrogenações ao metano e emergem da superfície do catalisador (Strucks; Failing; Kaluza, 2021; Wang; Gong, 2011). Essas duas rotas não detalham a produção de CO<sub>2</sub>, encontrado em baixas quantidades nos resultados de seletividade de CO<sub>2</sub>. Miguel et al. (2015) detalharam que é possível produzir pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> nas reações paralelas de produção de coque (Equação 23).

De forma similar, o CO<sub>2</sub> pode ser convertido em metano por alguns mecanismos de reação (Baraj et al., 2016; Mansour; Iglesia, 2021; Choe et al., 2005; Strucks; Failing; Kaluza, 2021; Weatherbee; Bartholomew, 1982). A primeira rota é a hidrogenação direta sem a formação de um intermediário CO. A segunda rota, também conhecida como rota do CO, sofre a dissociação do CO<sub>2</sub> em CO(ads) e O(ads), e segue o mesmo caminho da hidrogenação do CO. A última rota, conhecida como rota da forma, utiliza espécies de forma como intermediário, onde o CO<sub>2</sub> adsorvido se associa a H(ads), formando oxigenados intermediários antes de formar metano (Fan; Tahir, 2021; Mansour; Iglesia, 2021; Navarro *et al.*, 2018, 2020; Yao *et al.*, 2020). Uma quantidade mais elevada de CO nos produtos, usando o CAT C, pode ser justificada pela preferência desse catalisador em seguir a rota do CO e não concluir a reação de metanação em temperaturas iguais ou menores à 375 °C, favorecendo uma dessorção rápida do CO dos sítios ativos, antes mesmo de concluir a metanação.

Nesse sentido, esses mecanismos e as reações têm mostrado limitações cinéticas significativas, especialmente para a metanação de CO<sub>2</sub>. Entretanto, com base nos princípios de *Le Chatelier*, as reações de metanação podem ser favorecidas termodinamicamente em temperaturas mais baixas e pressões mais elevadas, dependendo do catalisador utilizado e de sua eficiência (Fan; Tahir, 2021). Estudos recentes têm demonstrado esforços para criar catalisadores mais eficientes e que operem em temperaturas mais baixas (Hasrack *et al.*, 2022; Rahmani; Meshkani; Rezaei, 2019; Razzaq *et al.*, 2013a, 2013b; Strucks; Failing; Kaluza, 2021). Como benefício dessa diminuição de temperatura, estima-se aumentar a vida útil dos catalisadores, evitando que sejam degradados por sinterização ou aglomeração, além de auxiliar na integridade do material presente nas peças dos CGs (Fan; Tahir, 2021; Hasrack *et al.*, 2022; Lin *et al.*, 2019; Strucks; Failing; Kaluza, 2021; Yao *et al.*, 2020).

Novos catalisadores à base de níquel têm sido o centro de estudos para melhorar altas conversões em temperaturas mais baixas, uma vez que são

amplamente utilizados em catalisadores devido ao menor custo em comparação aos metais do Grupo VIII e seu alto desempenho em reações de hidrogenação (Chagas *et al.*, 2023). Para melhorar ainda mais sua atividade, o níquel pode ser suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ou combinações deles. As deficiências no uso do Ni como fase ativa é a sua desativação acelerada devido à sinterização do metal e à deposição de coque na estrutura do catalisador (Frontera *et al.*, 2017; Lee, W. J. *et al.*, 2021). Para remediar esse comportamento, é possível modificar as rotas de síntese dos catalisadores, aumentar a dispersão do metal na superfície do catalisador, reduzir ao máximo os diâmetros das partículas, além de utilizar alguns promotores (Mn, Rh, Co, Fe, Mg,) que melhoram o desempenho global do catalisador. Com base nisso, pode-se observar que a atividade catalítica e a seletividade do CAT A seguem essa tendência de melhoria, uma vez que ele pode operar em temperaturas de reação mais baixas, tanto para os óxidos de carbono (Bartholomew; Weatherbee; Jarvi, 1979; Hatta *et al.*, 2022; Ishihara; Eguchi; Arai, 1987; Li, S. *et al.*, 2018; Tsiotsias *et al.*, 2020).

#### 4.3.2 Estabilidade dos catalisadores em pó

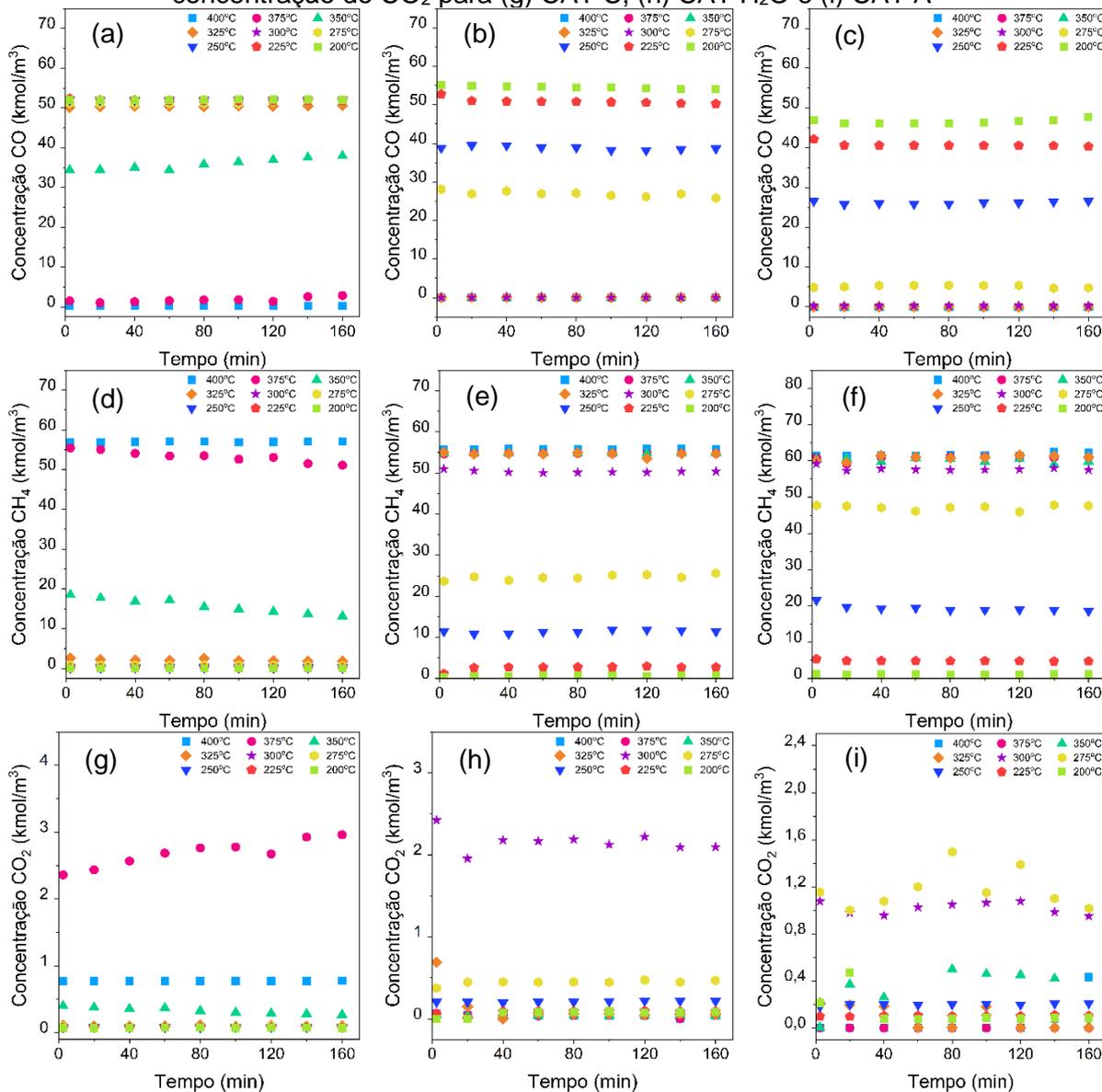
Para avaliar o comportamento dos catalisadores durante a metanação, em cada condição operacional exposta na Tabela 3.3, o metanador foi mantido por, no mínimo, 4 horas. Em intervalos de 20 min, um ponto foi coletado do efluente do reator e analisado usando o cromatógrafo gasoso.

Os resultados da metanação de CO (Figura 4.12) apontam para uma notável estabilidade nas temperaturas de 400 °C, evidenciada desde a primeira injeção dos produtos, mantendo elevadas conversões e seletividades para metano. Nas temperaturas de 355 °C e 375 °C, o CAT C revelou um discreto aumento na concentração de CO (Figura 4.12a), com uma taxa de 1,12 kmol/m<sup>3</sup> por hora, e uma redução na concentração de CH<sub>4</sub> (Figura 4.12d) com uma taxa de 1,85 kmol/m<sup>3</sup> por hora durante os 160 minutos de reação. Notavelmente, as duas taxas, tanto para o aumento da concentração de CO quanto para a diminuição de CH<sub>4</sub>. Isso sugere a possibilidade de uma reação paralela ou mesmo favorecimento do coqueamento do leito. Essa última hipótese ganha suporte ao observar as concentrações mais elevadas de CO<sub>2</sub> (Figura 4.12g) entre todos os catalisadores estudados a 375 °C, aproximando-se de 3,0 kmol/m<sup>3</sup>. Esses resultados indicam a ocorrência de reações

competitivas no catalisador, possivelmente resultando em uma perda gradual de atividade.

Para os catalisadores CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, a estabilidade nas concentrações de CO é evidenciada em todas as reações, mesmo em temperaturas mais baixas, demonstrando um consistente desempenho catalítico ao longo do tempo. Os resultados indicam que o estado estacionário é praticamente alcançado imediatamente após a introdução da mistura reacional (Figura 4.12b e c). Esses catalisadores exibem produções elevadas de CH<sub>4</sub> (Figura 15e e f) e concentrações mais baixas de CO<sub>2</sub> (Figura 4.12h e i) em comparação com o CAT C. É notável que o CAT A apresenta uma produção nominal de metano superior (Figura 4.12f) aos demais catalisadores (CAT C e CAT H<sub>2</sub>O), atingindo 60 kmol/m<sup>3</sup> em temperaturas superiores a 300 °C. Ao analisar as concentrações de CO<sub>2</sub>, o CAT A (Figura 4.12i) apresenta quantidades inferiores, atingindo no máximo 1,6 kmol/m<sup>3</sup> nas temperaturas de 275 °C e 300 °C, enquanto permanece abaixo de 0,6 kmol/m<sup>3</sup> em outras temperaturas. Já as concentrações de CO<sub>2</sub> mostraram valores baixos, chegando a uma produção máxima 2,0 kmol/m<sup>3</sup> para o CAT H<sub>2</sub>O a 300 °C. Zhang et al. (2013) obtiveram resultados bastante similares nos testes de estabilidade, indicando que os catalisadores bimetálicos com a composição correta de promotor, mantinham por mais tempo o desempenho catalítico e resistência à desativação. Ao comparar com os catalisadores monometálicos, os catalisadores bimetálicos apresentavam conversões e seletividades a metano maiores, com uma pequena produção de CO<sub>2</sub>. Eles também avaliaram diferentes temperaturas de reação, encontrando conversões e seletividades a metano mais altas nas temperaturas de 400 °C.

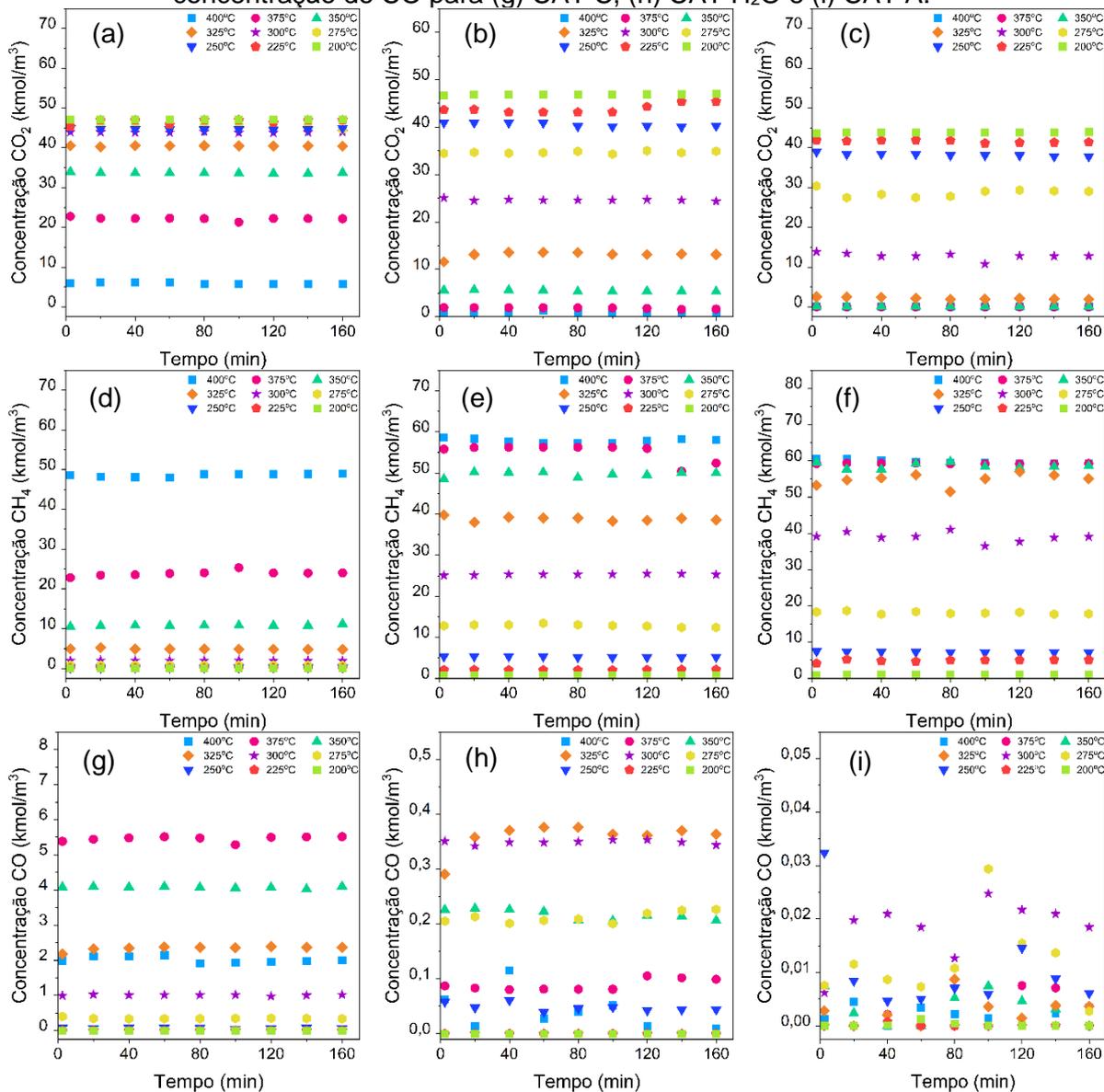
Figura 4.12 – Estabilidade da concentração de CO para (a) CAT C, (b) CAT H<sub>2</sub>O e (c) CAT A, a concentração do CH<sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H<sub>2</sub>O e (f) CAT A e a concentração do CO<sub>2</sub> para (g) CAT C, (h) CAT H<sub>2</sub>O e (i) CAT A



Fonte: O autor (2024).

Com base nos resultados da Figura 4.13, é evidente que os catalisadores avaliados na metanação de CO<sub>2</sub> demonstraram comportamentos de estabilidade bastante semelhantes entre si. Além disso, não foram identificadas desativações significativas em nenhum dos três catalisadores, no entanto, os desempenhos catalíticos apresentaram variações substanciais.

Figura 4.13 – Estabilidade da concentração de CO<sub>2</sub> para (a) CAT C, (b) CAT H<sub>2</sub>O e (c) CAT A, da concentração do CH<sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H<sub>2</sub>O e (f) CAT A e da concentração do CO para (g) CAT C, (h) CAT H<sub>2</sub>O e (i) CAT A.



Fonte: O autor (2024).

O CAT C (Figura 4.13a) não alcançou uma redução significativa da concentração para valores próximos de zero em nenhuma das temperaturas testadas. Já o CAT H<sub>2</sub>O (Figura 4.13b) alcançou uma redução quase completa da concentração, especialmente nas temperaturas de 375 °C e 400 °C. Por sua vez, o CAT A (Figura 4.13c) demonstrou uma faixa de temperatura mais ampla, mostrando eficácia na redução da concentração de CO<sub>2</sub> entre 325 °C e 400 °C. Esse comportamento destaca não apenas a estabilidade do CAT A, mas também confirma sua notável capacidade de converter CO<sub>2</sub> em metano.

As curvas de concentração de  $\text{CH}_4$  (Figura 4.13e e f) mostraram altas concentrações finais de metano para os CAT  $\text{H}_2\text{O}$  e CAT A, mantendo excelentes estabilidades e garantindo uma alta produção na faixa de temperaturas de 375 °C a 400 °C (CAT  $\text{H}_2\text{O}$ ) e 300 °C a 400 °C (CAT A). Para a produção de CO, é possível notar que o CAT C manteve a concentração máxima próximo à 5,5  $\text{kmol/m}^3$ . Por sua vez, as concentrações máximas de CO no CAT  $\text{H}_2\text{O}$  e CAT A foram, respectivamente, 0,4  $\text{kmol/m}^3$  e 0,03  $\text{kmol/m}^3$ . Quando comparados, o CAT C produz uma quantidade maior, cerca de 15 vezes mais concentrado que o CAT  $\text{H}_2\text{O}$  e 185 vezes maior que o CAT A, sendo uma diferença bastante significativa entre eles e mostrando mais uma vez a melhor desempenho do CAT A na conversão dos óxidos de carbono.

Esses resultados estão em consonância com o tipo de catalisador estudado e, especialmente, com a composição da fase ativa do catalisador. Dada a conversão mais complexa da metanação de  $\text{CO}_2$  em comparação com a do CO, esse processo não apenas exige mais energia, mas também requer uma quantidade maior e uma distribuição mais eficiente dos sítios ativos no catalisador.

Quando o níquel (Ni) é empregado na fase ativa, a concentração ideal pode variar entre 10% e 30% do metal, com benefícios adicionais ao incorporar promotores como Co, Mo, Mn, entre outros, em até 5%. Com base nessas considerações, é plausível sugerir que o CAT C pode apresentar desempenhos inferiores na conversão de  $\text{CO}_2$ , contribuindo para uma produção mais elevada de CO, possivelmente devido à baixa concentração de níquel, conforme constatado por meio da técnica de absorção atômica (AA). (Frontera et al., 2017; Hasrack et al., 2022; Kuznecova; Gusca, 2017; Liu et al., 2018; Stangeland et al., 2017; Strucks; Failing; Kaluza, 2021)

### **4.3.3 Efeito da vazão na metanação dos catalisadores em pó**

Nos experimentos de metanação em diferentes vazões, uma modificação significativa na quantidade de catalisador foi realizada, reduzindo de 200 mg para apenas 1 mg. O propósito foi provocar uma diminuição na conversão e alterar as seletividades dos compostos, permitindo compreender as contribuições das diferentes condições de conversão.

Analisando a conversão de CO (Figura 14a, b e c), verifica-se que as conversões máximas para CAT C, CAT  $\text{H}_2\text{O}$  e CAT A foram, respectivamente, 20%, 40% e 55%, alcançadas a uma vazão de 10 mL/min e temperatura de 400 °C. A

conversão mínima foi observada a 325 °C, com uma vazão de 70 mL/min, resultando em valores de 10%, 15% e 20%, respectivamente. Esses dados revelam que os catalisadores sintetizados converteram de 200% a 250% mais CO em comparação com o catalisador comercial. Na seletividade para metano (Figura 14d, e e f), o comportamento foi consistentemente compatível com os valores de conversão. As seletividades máximas para metano foram de 20%, 60% e 70%, e as mínimas foram de 5%, 5% e 20% para CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A, respectivamente. Finalmente, observando a seletividade para CO<sub>2</sub> (Figura 14g, h e i), notamos que o CAT C permaneceu próximo a 1%, o CAT H<sub>2</sub>O variou de 0,5% a 6%, e o CAT A de 1% para 8%, aproximadamente.

Os catalisadores sintetizados converteram mais CO<sub>2</sub> que o catalisador comercial (Figura 15), com conversões máximas de 25%, 45% e 50%, respectivamente, para os catalisadores CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A. As conversões mínimas foram de 15% para todos os catalisadores, a 325 °C e 70 mL/min. A seletividade de CO foi maior que a seletividade de metano para todos os catalisadores, com valores variando de 0,5% a 20% para o CAT C, de 5% a 40% para o CAT H<sub>2</sub>O e de 5% a 25% para o CAT A.

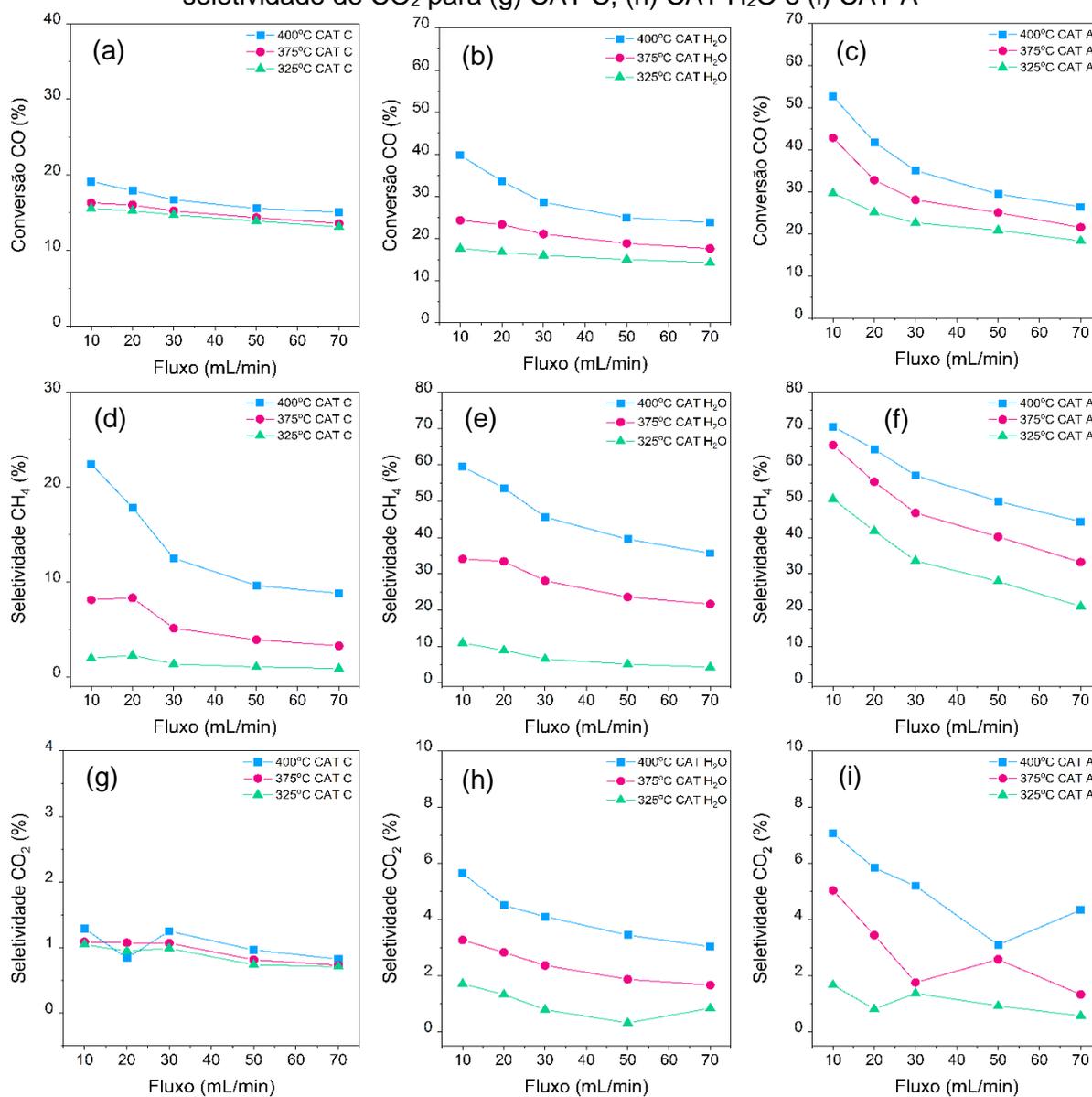
A Figura 4.16 mostra as frações molares dos produtos das reações usando as temperaturas de 325 °C, 375 °C e 400 °C, e as vazões de 10 mL/min a 70 mL/min. Em todos os catalisadores testados, para que o balanço de massa atinja os 100%, existe uma alta concentração de compostos não quantificados, identificados como “outros”. Além disso, as baixas massas dos catalisadores impedem que eles atinjam elevadas conversões nas duas reações de metanação.

Esses altos níveis de compostos não quantificados, variando de 11% a 22%, trazem fortes indícios que os catalisadores recebem uma alta influência de reações competitivas, onde o próprio coque deve ser o principal subproduto produzido (Hasrack *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2018; Teoh *et al.*, 2015; Therdthianwong; Siangchin; Therdthianwong, 2008; You *et al.*, 2014).

Observa-se que a produção de CH<sub>4</sub> é maximizada nas temperaturas de 400 °C, especialmente quando empregado o catalisador CAT A, e a uma vazão de 10 mL/min. Nas temperaturas de 375 °C e 400 °C, o aumento da vazão (de 10 mL/min para 70 mL/min) provoca uma redução significativa na produção de metano, resultando em uma diminuição de 1/3 na fração molar de metano. Na temperatura de 325 °C, essa queda não é tão acentuada, uma vez que as conversões também não são elevadas.

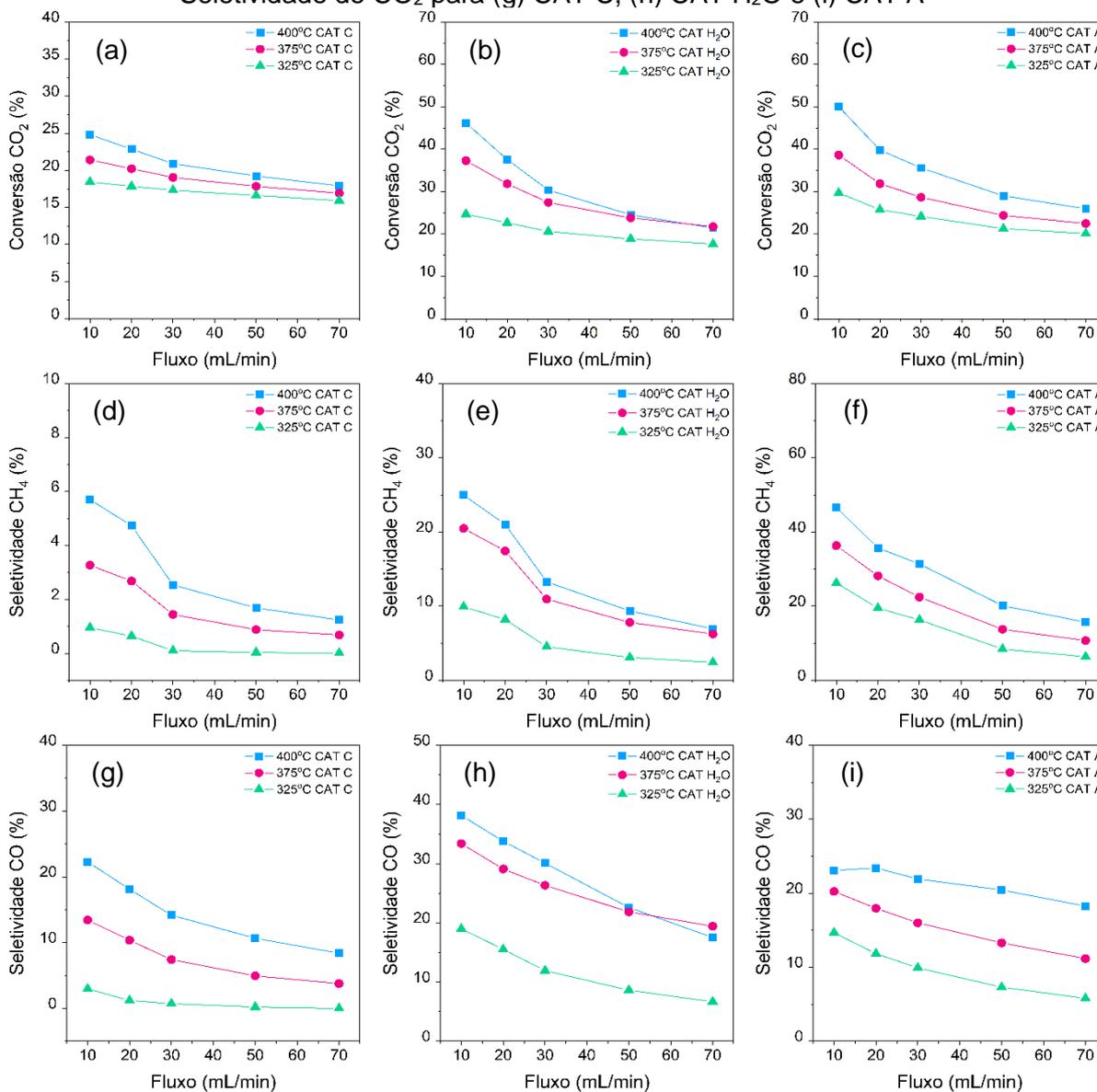
Os resultados para o CAT C revelam um desempenho modesto nas metanações de CO e CO<sub>2</sub>, reiterando, mais uma vez, a maior atividade dos catalisadores sintetizados para essas reações.

Figura 4.14 – Efeito da vazão na metanação de CO. Conversão de CO para (a) CAT C, (b) CAT H<sub>2</sub>O e (c) CAT A, seletividade de CH<sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H<sub>2</sub>O e (f) CAT A, e seletividade de CO<sub>2</sub> para (g) CAT C, (h) CAT H<sub>2</sub>O e (i) CAT A



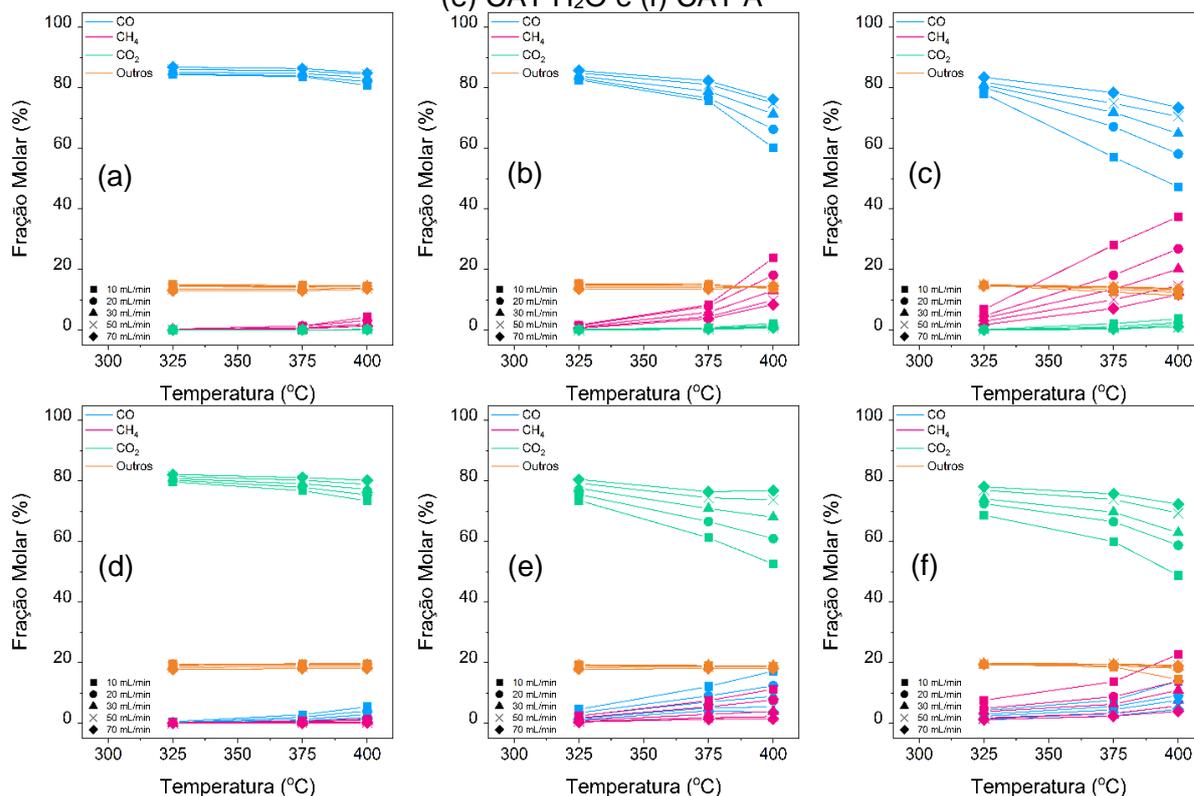
Fonte: O autor (2024).

Figura 4.15 – Efeito da vazão na metanação de CO<sub>2</sub>. Conversão de CO para (a) CAT C, (b) CAT H<sub>2</sub>O e (c) CAT A, seletividade de CH<sub>4</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H<sub>2</sub>O e (f) CAT A, e Seletividade de CO<sub>2</sub> para (g) CAT C, (h) CAT H<sub>2</sub>O e (i) CAT A



Fonte: O autor (2024).

Figura 4.16 – Evoluções das frações molares nas reações de metanação de CO, para (a) CAT C, (b) CAT H<sub>2</sub>O e (c) CAT A, e nas reações de metanação de CO<sub>2</sub> para (d) CAT C, (e) CAT H<sub>2</sub>O e (f) CAT A



Fonte: O autor (2024).

#### 4.3.4 Escolha do catalisador em pó para os recobrimentos

Com base em todas as avaliações conduzidas com os catalisadores em pó, destaca-se que o desempenho catalítico do CAT A é notavelmente superior em comparação com o CAT C e o CAT H<sub>2</sub>O. Essa distinção geral pode ser atribuída à composição metálica mais próxima do ideal, à técnica de síntese empregada e ao processo de lavagem com NH<sub>4</sub>OH. Estes elementos podem resultar na síntese de partículas com boa dispersão metálica, bem como uma melhor redutibilidade. Por conseguinte, o CAT A foi selecionado como o catalisador preferencial para os testes subsequentes de recobrimento das espumas, bem como para os ensaios cromatográficos adicionais. (Hasrack et al., 2022; Liu et al., 2018; Razzaq et al., 2013b)

#### 4.4 RECOBRIMENTO DOS METANADORES ESTRUTURADOS

Nessa etapa, serão discutidos os resultados encontrados para o CAT A durante a escolha da massa usada nos recobrimentos, a preparação das suspensões, o efeito

da adição dos aditivos, os testes de recobrimento, aderência e a avaliação catalítica dos catalisadores estruturados frente as reações de metanação.

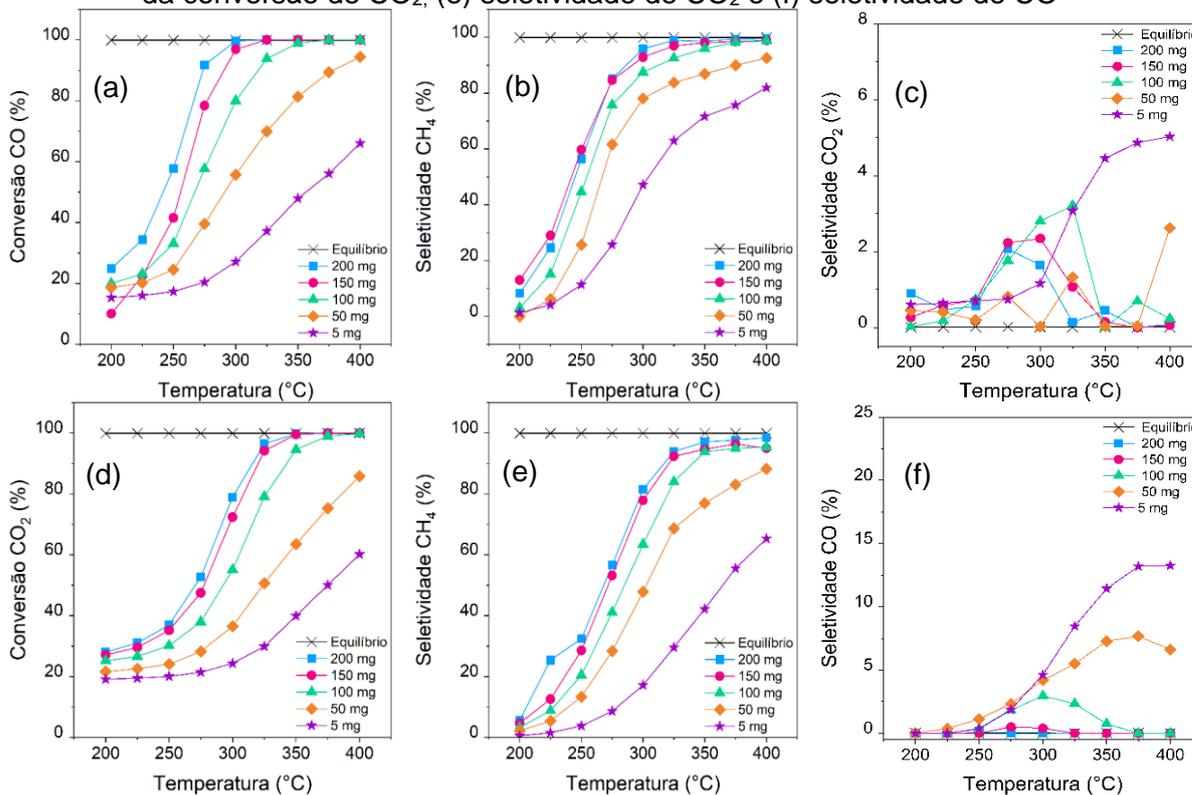
#### **4.4.1 Escolha da massa de CAT A na conversão dos óxidos de carbono**

Considerando a etapa de recobrimento, é importante compreender como a quantidade de catalisador pode afetar o desempenho nas reações de metanação dos óxidos de carbono. Com a finalidade de adquirir essas informações, optou-se pelo uso do CAT A devido aos seus resultados superiores em comparação com os demais catalisadores, CAT C e CAT H<sub>2</sub>O. Importante ressaltar, que não houve alterações nos procedimentos operacionais para reação de metanação de óxidos de carbono; a única variável foi a quantidade de catalisador, variando de 5 mg a 200 mg. Os resultados desses experimentos estão minuciosamente delineados na Figura 4.17.

Os resultados apresentados na Figura 4.17a destacam que o CAT A demonstra atividade significativa com o CO, especialmente quando sua massa é superior a 50 mg e a temperatura ultrapassa os 350 °C. A seletividade para CH<sub>4</sub> (Figura 4.17b) segue o mesmo padrão de comportamento da conversão, indicando que para massas abaixo de 100 mg, o CAT A não exibe uma seletividade tão elevada em comparação com massas mais substanciais. Esse fenômeno foi evidenciado nos ensaios de variação de vazão, nos quais o leito foi empacotado com 1 mg de pó. Outro aspecto que se repete em massas menores é o aumento da seletividade para CO<sub>2</sub>, sugerindo que reações competitivas podem estar sendo favorecidas por essa redução na quantidade de catalisador.

A conversão de CO<sub>2</sub> (Figura 4.17c) e a seletividade (Figura 4.17d) alcançaram 90% para temperaturas iguais ou superiores a 350 °C, com uma massa de catalisador superior a 100 mg. Observou-se também que, para massas de catalisador inferiores a 100 mg, ocorreu uma queda significativa na conversão de CO<sub>2</sub> e um aumento considerável na concentração de CO, podendo atingir valores próximos a 15%. Este padrão de comportamento era esperado, como evidenciado por testes anteriores que demonstraram desempenhos semelhante.

Figura 4.17 – Efeito da massa na metanação do CAT A. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



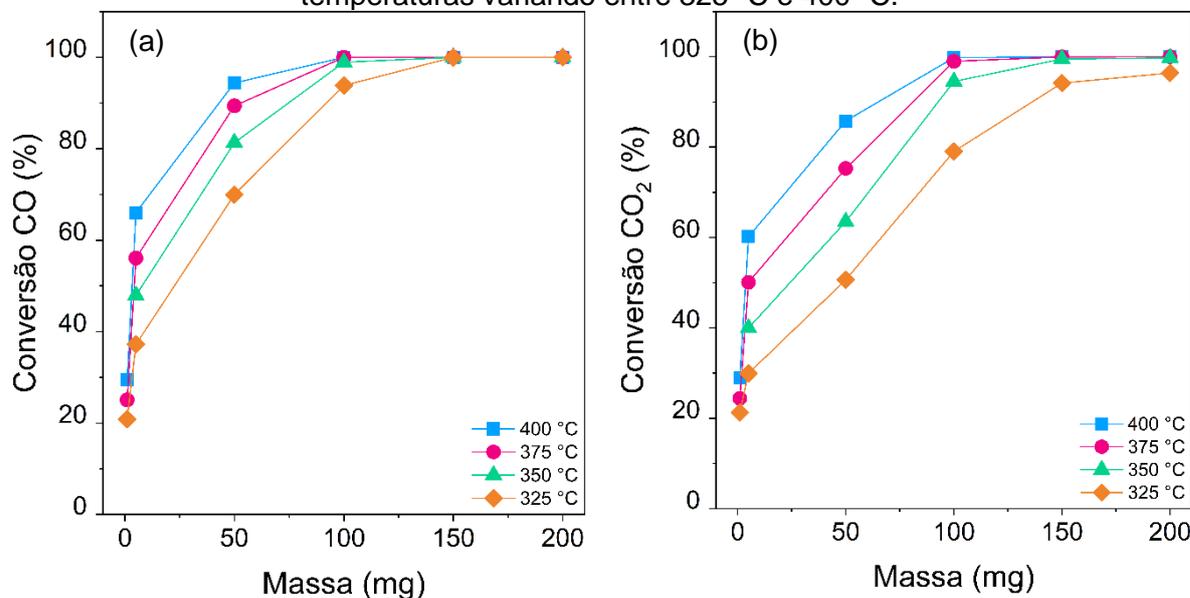
Fonte: O autor (2024).

A Figura 4.18 destaca a evolução da conversão dos óxidos de carbono em relação à massa do catalisador. Ambos os gráficos evidenciam que a massa de 100 mg do CAT A representa a menor quantidade capaz de sustentar uma conversão de CO (Figura 4.18a) e CO<sub>2</sub> (Figura 4.18b) superior a 90%. Adicionalmente, com essa massa e em temperaturas acima de 350 °C, as seletividades para metano (Figura 4.17b e e) ultrapassam os 90%. Ao comparar a conversão e a seletividade dessa massa com a do CAT C de 200 mg, é notável que o desempenho do catalisador comercial é consideravelmente inferior ao do CAT A, especialmente em temperaturas inferiores a 375 °C.

A massa do catalisador é uma variável importante no revestimento, e em estudos semelhantes, ela é geralmente mantida constante no *washcoating*. (Giani; Groppi; Tronconi, 2005; Ibáñez et al., 2021; Junaedi et al., 2012; Kaur Sidhu; Roy, 2019; Laguna et al., 2016; Navarro et al., 2020). Esta variável pode impactar negativamente fenômenos de transporte dentro do reator (Giani; Groppi; Tronconi, 2005), causar um aumento significativo na pressão do sistema (Junaedi *et al.*, 2012,

2014) ou impactar diretamente as condições cromatográficas quando utilizada como um sistema estruturado para metanação cromatográfica.

Figura 4.18 – Influência da massa na (a) conversão de CO e (b) conversão de CO<sub>2</sub>, nas temperaturas variando entre 325 °C e 400 °C.



Fonte: O autor (2024).

A massa do catalisador é uma variável importante no revestimento, e em estudos anteriores ela é geralmente mantida constante no washcoating (Giani; Groppi; Tronconi, 2005; Ibáñez et al., 2021; Junaedi et al., 2012; Kaur Sidhu; Roy, 2019; Laguna et al., 2016; Navarro et al., 2020). No entanto, neste trabalho, foi necessário determinar a menor massa capaz de atingir alta atividade e seletividade para o metano. A quantidade de catalisador utilizada no recobrimento da estrutura influencia a conversão, mas seu excesso pode causar problemas de obstrução em canais e poros (Ibáñez *et al.*, 2021). Essa variável também pode impactar negativamente fenômenos de transporte dentro do reator (Giani; Groppi; Tronconi, 2005), causar um aumento significativo na pressão do sistema (Junaedi *et al.*, 2012, 2014), ou impactar diretamente as condições cromatográficas quando utilizada como um sistema estruturado para metanação cromatográfica.

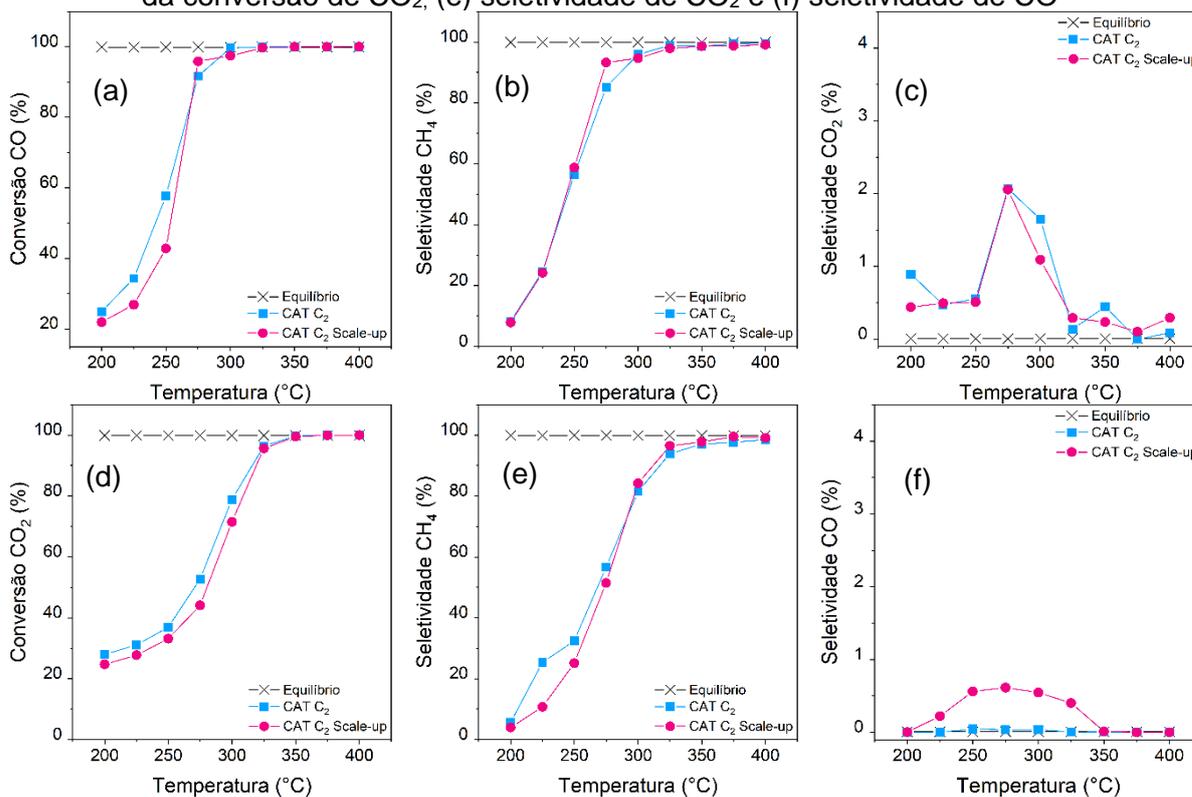
#### 4.4.2 Scale-up do catalisador CAT A

A produção da suspensão de revestimento utiliza uma quantidade significativa de massa de catalisador, sendo necessário um aumento nas quantidades bateladas

de catalisador sintetizado, ou aumentar a capacidade das bateladas. Os resultados que comparam as duas formas de síntese, de batelada ou *scale up*, podem ser verificadas na Figura 4.19.

Os resultados do catalisador produzido por *scale up* mostram que as conversões de CO e CO<sub>2</sub> apresentaram comportamentos bastante similares, com pequenas diferenças em temperaturas mais baixas, menores que 300 °C, sendo uma região com menor importância para o presente trabalho. Para a seletividades na produção de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, as diferenças obtidas pelos dois catalisadores são insignificantes. Já para a seletividade de CO, é possível notar um pequeno acréscimo na produção de CO nas temperaturas entre 225 °C e 375 °C, mesmo assim, são valores muito baixos, inferiores à 1%. Com tais resultados, é possível observar que o processo de síntese dos catalisadores, usando os dois volumes de síntese, apresentam comportamentos similares e podem ser usados no processo de síntese das suspensões catalíticas, sem que haja comprometimento de desempenho.

Figura 4.19 –Catalisadores sintetizados sem e com *scale up*. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO

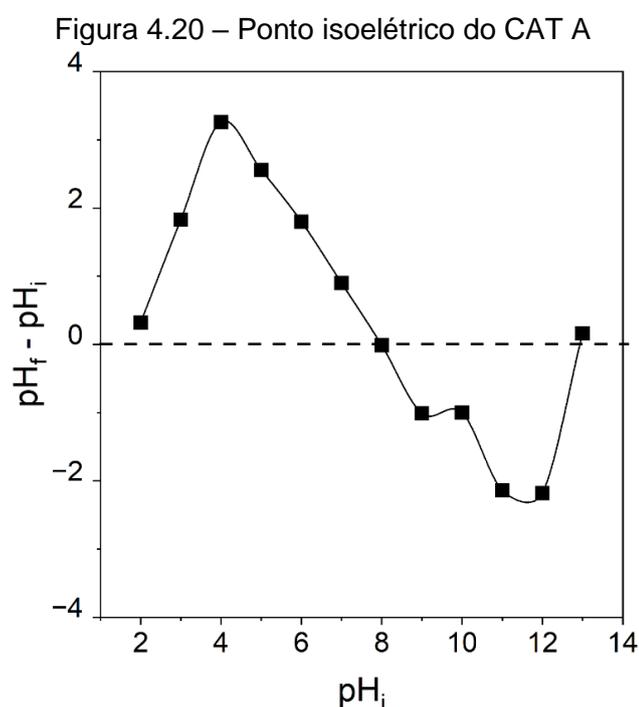


Fonte: O autor (2024).

#### 4.4.3 Preparação das suspensões catalíticas

Uma das etapas que antecedem o recobrimento das espumas, é a preparação da suspensão catalítica. Como informado anteriormente, para potencializar a dispersão do catalisador e sua homogeneidade, é necessário estudar suas variáveis, como o pH da suspensão, os aditivos usados, a quantidade de surfactantes e o percentual de sólidos totais (%).

Para a preparação da suspensão, o CAT A foi macerado e peneirado na menor malha disponível, de 270 mesh (menores que  $53\mu\text{m}$ ). Parte desse material foi separada e testada para determinar o ponto isoelétrico do sólido. Conforme ilustrado na Figura 4.20, o ponto isoelétrico foi identificado próximo a 8, com seu ápice em pH 4. De acordo com (Belzunce; Cadús; Durán, 2019), as suspensões que exibem dispersão otimizada são aquelas cujo pH utilizado para estabilização está mais distante do ponto isoelétrico. Aplicando esse conceito ao presente estudo, a decisão de manter o pH da suspensão em 3,0 mostrou-se acertada. Mesmo não coincidindo com o pico da curva, mantém uma diferença significativa em relação ao ponto isoelétrico, assegurando a dispersão das partículas na suspensão sem evidências de aglomeração visível e sem depósitos perceptíveis no fundo do recipiente.



Fonte: O autor (2024).

Após as soluções serem produzidas e estabilizadas, foram realizados os testes, em triplicata, para determinar o percentual de sólidos totais das suspensões preparadas, conforme pode ser visto na Tabela 4.7. Os resultados de percentual de sólidos desejados foram 5%, 10% e 20%, respectivamente. Os resultados obtidos foram bem próximos ao valor teórico, sendo eles 4.8%, 9.3% e 19.3%, respectivamente.

O teor dos sólidos totais contidos na solução, com os respectivos aditivos e surfactantes, influencia diretamente nas propriedades físico-químicas da suspensão, principalmente, na viscosidade. Além disso, tal teor pode alterar o desempenho do recobrimento da estrutura e segundo Allahyari; Haghghi; Ebadi (2014), teores muito baixos de sólidos podem provocar uma baixa uniformidade do filme catalítico aderida à estrutura, evolução lenta no ganho de massa, o aparecimento de rachaduras na estrutura, pontos que não receberam qualquer tipo de recobrimento, entre outros. Por outro lado, se a suspensão for produzida com concentrações muito altas de sólidos, a aderência pode ser comprometida, dificultando a remoção do excesso de suspensão e aparecendo diversas regiões com aglomeração de catalisador e baixa uniformidade de filme catalítico.

Tabela 4.7 – Percentual de sólidos totais obtidos em triplicata

Percentual de sólidos desejado (%)	Massa nominal da suspensão (g)	Massa nominal seca (g)	Percentual de sólidos (%)	Percentual médio de sólidos obtido (%)
5	0,5345	0,0261	4,9	4,8
	0,7179	0,0337	4,7	
	0,5809	0,0281	4,8	
10	0,4356	0,0412	9,5	9,3
	0,4745	0,0443	9,3	
	0,3299	0,0308	9,3	
20	0,5988	0,1161	19,4	19,3
	0,408	0,0795	19,5	
	0,6293	0,1214	19,3	

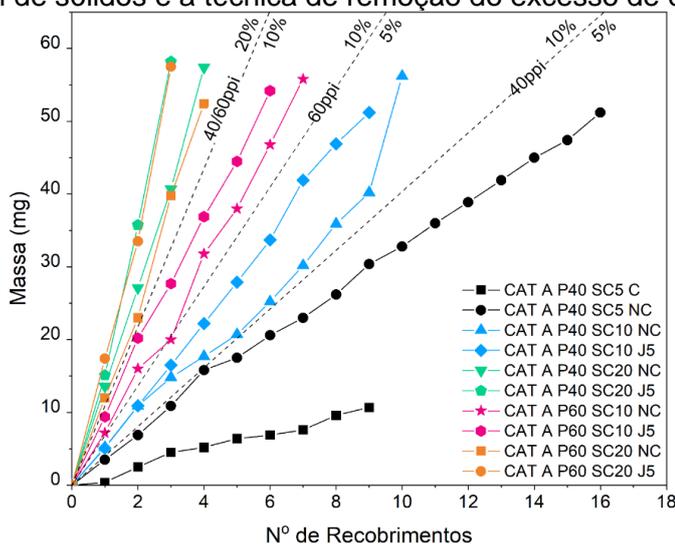
Fonte: O autor (2024).

#### 4.4.4 Recobrimento das espumas metálicas metanadores estruturados

Uma vez finalizada a preparação das suspensões catalíticas, os recobrimentos são iniciados e a massa de CAT A é aderida à estrutura através de ciclos de imersão, emersão, retirada do excesso de suspensão e secagem, até que a massa final desejada seja atingida. Os testes de recobrimento foram separados em dois, o primeiro tem o objetivo de aderir 50 mg de catalisador seco às espumas de 40 ppi e 60 ppi. O segundo experimento aderiu uma massa de 100 mg de catalisador à superfície da espuma XYZ para avaliar a evolução do filme catalítico e repetibilidade do processo de recobrimento, além de avaliar sua aderência com o catalisador calcinado e não calcinado.

As evoluções das massas aderidas usando as suspensões PS5%, PS10% e PS20% nas espumas de 40 ppi e 60 ppi são apresentadas na Figura 4.21. Usando a suspensão contendo 5% de sólidos totais, é possível observar que as evoluções das massas evoluíram muito lentamente, em especial quando a estrutura é centrifugada, imediatamente após a imersão. Usando o PS10%, é possível observar que foram obtidas duas regiões bem definidas, uma de 40 ppi e 60 ppi, respectivamente. Observa-se que as espumas de 60 ppi atingem a massa final de 50 mg mais rapidamente que a espuma com 40 ppi. Para a suspensão PS20%, as duas espumas obtiveram resultados similares nos recobrimentos, necessitando de 3 a 4 recobrimentos para atingir a massa de 50 mg.

Figura 4.21 – Recobrimento das espumas de FeCrAlloy, 40 ppi e 60 ppi, variando o Percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.

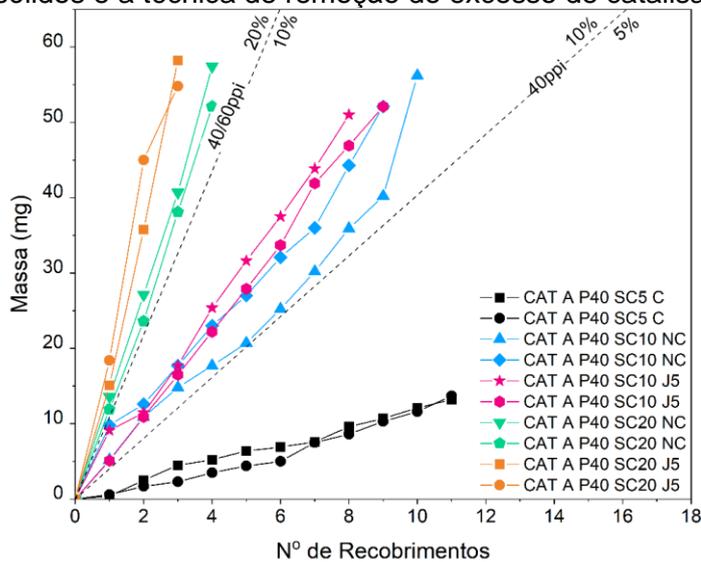


Fonte: O autor (2024).

Outra variável que se destaca é a técnica de remoção do excesso de suspensão entre os recobrimentos. Inicialmente, quando o excesso foi removido por centrifugação (C), a aderência não era uniforme e drenava muito a suspensão da estrutura. Ao remover o excesso sem a centrifugação (NC), agitando apenas as espumas, o excesso de suspensão não foi extraído uniformemente e o recobrimento tinha algumas deposições internamente. O processo que melhorou a massa aderida a cada recobrimento foi o jateamento de ar depois de 5 min de secagem (J5), além de depositar um pouco mais de catalisador na estrutura, aumentando o tempo de contato entre a suspensão e a espuma, foi possível retirar o excesso de catalisador deixando-o mais uniforme que as outras técnicas. O jateamento também auxiliou no recobrimento, facilitando a capilaridade do catalisador dentro da estrutura e proporcionando que os poros mais internos da estrutura sejam recobertos.

Mais detalhes dos resultados do recobrimento das espumas de 40 ppi podem ser vistos na Figura 4.22. O processo feito em duplicata, com fazendo distinção entre cada uma das suspensões estudadas. Em todos os resultados plotados em duplicata, é possível verificar que os recobrimentos foram similares e respeitando as faixas das suspensões. Para atingir 50 mg de catalisador aderido, os recobrimentos com a PS5% necessitam de bem mais de 10 recobrimentos. Com o PS10%, foram necessários entre 8 e 10 imersões para a tingir a massa de interesse. Por sua vez o PS20% necessita de 3 a 4 recobrimentos.

Figura 4.22 – Duplicatas do recobrimento das espumas de 40 ppi, variando o percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.

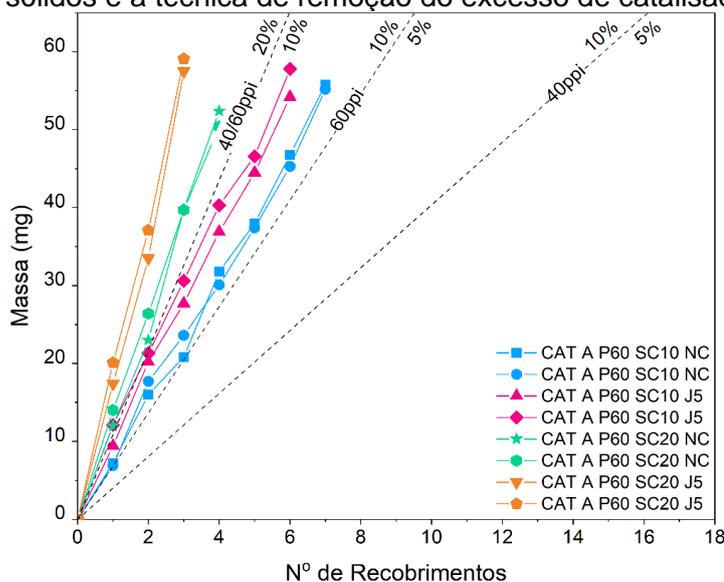


Fonte: O autor (2024).

Para a espuma de 60 ppi, os resultados de recobrimento foram bastante similares aos encontrados nas espumas de 40 ppi (Figura 4.23). É possível observar a influência do teor de sólidos totais no recobrimento e o benefício de usar o jateamento com 5 min após a secagem. A suspensão com 10% também mostrou que a massa aderida usando a PS10%, na espuma com 60 ppi, foi maior que na espuma de 40 ppi. Outro ponto interessante é o estreitamento das regiões dos recobrimentos, onde é possível recobrir as espumas de 60 ppi, com 50 mg de massa do CAT A, usando de 3 a 7 ciclos de recobrimento, apenas.

Segundo especificações repassadas pelos fabricantes e calculadas considerando as espumas como cilindros perfeitos (com dimensões 3,3 mm de diâmetro e 2,5 cm de altura), as áreas laterais para as espumas com 40 ppi e 60 ppi são, respectivamente, 4,07 cm<sup>2</sup> e 5,64 cm<sup>2</sup>. Com base nesses dados, é possível checar que a área lateral da espuma de 60 ppi é 38% maior que a área lateral da espuma de 40 ppi, sendo essa diferença relevante na solução PS10%. Por outro lado, esse aumento de área lateral é pouco relevante com a PS20%, já que a massa aderida por cada ciclo é bem maior com essa suspensão.

Figura 4.23 – Duplicatas do recobrimento das espumas de 40 ppi, variando o percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.



Fonte: O autor (2024).

Os resultados que avaliaram as cargas específicas, em mg/cm<sup>2</sup>, de cada um dos testes de recobrimento, podem ser observados na Figura 4.24, com um resumo na

Tabela 4.8.

Figura 4.24 – Cargas específicas para as espumas de 40 ppi e 60 ppi, variando o percentual de sólidos e a técnica de remoção do excesso de catalisador.

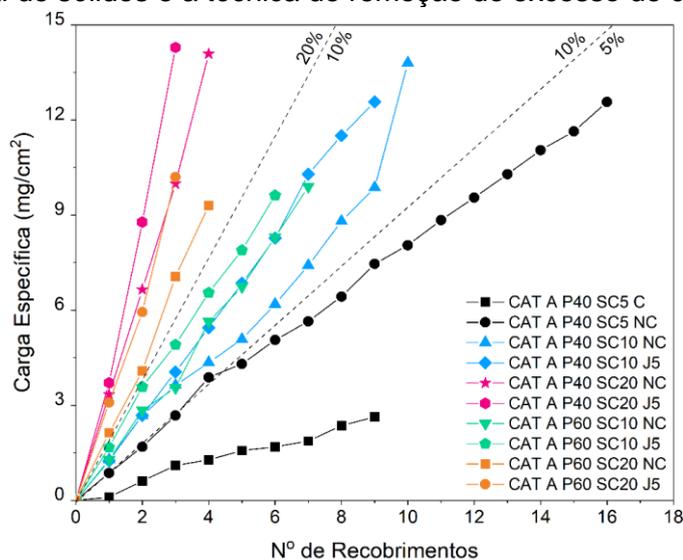


Tabela 4.8 – Cargas específicas por recobrimento, com detalhes operacionais da porosidade, percentual de sólidos e a técnica de retirada do excesso

Nome da estrutura	Porosidade (ppi)	Percentual de sólidos (%)	Retirada do excesso	Carga específica (mg/cm <sub>2</sub> )
CAT A P40 SC5 C	40	5	C	0,29
CAT A P40 SC5 NC	40	5	NC	0,79
CAT A P40 SC10 NC	40	10	NC	1,38
CAT A P40 SC10 J5	40	10	J5	1,40
CAT A P60 SC10 NC	60	10	NC	1,41
CAT A P60 SC10 J5	60	10	J5	1,60
CAT A P40 SC20 NC	40	20	NC	3,52
CAT A P40 SC20 J5	40	20	J5	4,76
CAT A P60 SC20 NC	60	20	NC	3,40
CAT A P60 SC20 J5	60	20	J5	2,32

Fonte: O autor (2024)

Com base nas evoluções das cargas específicas (Figura 4.24), é possível notar que as regiões criadas com base nos sólidos totas, ainda permanecem bem definidas. Para a suspensão contendo 5% de sólidos totais, a carga específica por recobrimento variou de 0 mg/cm<sup>2</sup> a próximo de 0,7 mg/cm<sup>2</sup>, que é extremamente baixa e presente trabalho. Para o PS10%, esses valores começaram em 1 mg/m<sup>2</sup> até 2 mg/cm<sup>2</sup> por

cada recobrimento. Acima de  $2 \text{ mg/cm}^2$  é a região criada para os recobrimentos realizados com a suspensão com 20% de sólidos totais. Os resultados da

Tabela 4.8 mostram os valores de carga específicas para cada um dos recobrimentos testados, onde o CAT A P40 SC5 C aderiu a menor carga ( $0,29 \text{ mg/cm}^2$ ) e o CAT A P40 SC20 J5 a maior ( $4,76 \text{ mg/cm}^2$ ).

Como visto anteriormente, os experimentos realizados por Laguna et al. (2016, 2022) e Banús et al. (2014), atingiram cargas específicas totais variando de  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  a  $1,0 \text{ mg/cm}^2$  para o recobrimento de estruturas. Banús et al. (2014) inclusive, tentou aumentar a carga no recobrimento de malhas metálicas para aproximadamente  $2 \text{ mg/cm}^2$ , resultando em algumas rachaduras, o entupimento de alguns orifícios das malhas e o excesso de material depositado em pontos indesejados da estrutura. Tais comportamentos existiram, provavelmente, pela falta de estudos da técnica de remoção do excesso de suspensão da superfície ou a falta de surfactantes/aditivos específicos para melhorar a aderência e capilaridade da suspensão nos poros/malhas. Com base nessas informações, comparando com os resultados do trabalho atual, é compreensível afirmar que o aperfeiçoamento das suspensões, com o uso de aditivos e surfactantes, foi essencial para melhorar as formulações e obter recobrimentos com altas cargas específicas, acima de  $4 \text{ mg/cm}^2$ , lembrando que a alta carga específica, quando bem aderida, auxilia bastante na velocidade de recobrimento da estrutura.

#### **4.4.5 Recobrimento das espumas metálicas metanadores estruturados**

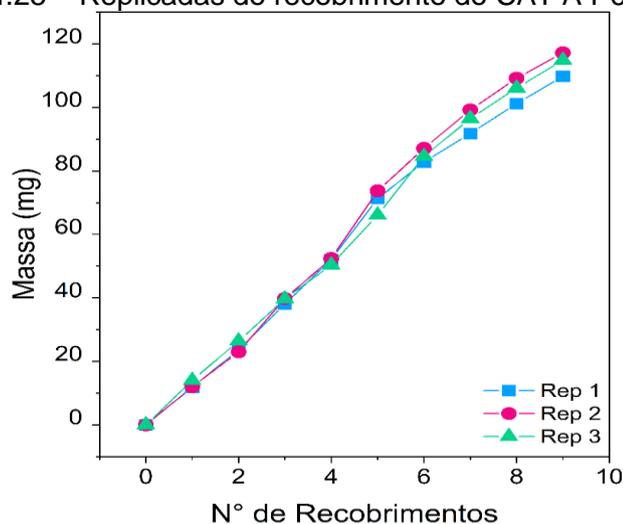
Para avaliar a eficiência da formulação da suspensão do catalisador no revestimento das espumas, a Figura 4.25 mostra a evolução do ganho de massa do catalisador até atingir uma massa aderida seca de 100 mg.

Este teste foi realizado em triplicata, e observou-se que são necessários cerca de 8 revestimentos para atingir a massa de 100 mg. Também é possível verificar que o procedimento apresenta alta reprodutibilidade na evolução da massa, indicando que a metodologia empregada é confiável, e que a impregnação do CAT A nas espumas ocorreu de forma linear e com ganho médio de aproximadamente 15 mg a cada revestimento.

#### **4.4.6 Efeito da calcinação e aderência das espumas**

Para avaliar a perda de massa durante a calcinação das espumas, duas espumas de cada uma das massas usadas (50 mg, 75 mg e 100 mg) foram escolhidas aleatoriamente e calcinadas conforme informado anteriormente. Os resultados da perda de massa pela calcinação podem ser vistos na Tabela 4.9.

Figura 4.25 – Replicadas do recobrimento do CAT A P60 SC20.



As perdas de massas nas espumas variaram, individualmente, de 5,9% a 14,9%, cujas perdas médias de massa variaram entre 9,2% e 13,1%. Observando a preparação das suspensões, a metodologia adotou o uso de 15% em massa de PVA, podendo ser o próprio PVA que está se decompondo no processo de calcinação. Por aparecerem valores nominais abaixo dos 15%, estima-se que parte do PVA continuou na estrutura e seguiu para o processo de metanação.

Tabela 4.9 – Resultados do recobrimento e calcinação das placas

Massa desejada (mg)	Massa nominal seca (g)	Massa nominal calcinada (g)	% de perda na calcinação	% de perda na calcinação média
50	56,2	51,5	8,4%	9,2%
50	54,7	49,2	10,1%	
75	89,8	76,4	14,9%	10,4%
75	80,0	75,3	5,9%	
100	116,3	101,1	13,1%	13,1%
100	117,2	101,8	13,1%	

Fonte: O autor (2024).

Os resultados dos testes de aderência foram detalhados na Tabela 4.10. Foram escolhidas, aleatoriamente, espumas calcinadas e não calcinadas com o objetivo de determinar a aderência do filme catalítico na estrutura.

Tabela 4.10 – % Médio de massa retida após teste de aderência

Aderência	Calcinada	Não-Calcinada
	97,2%	96,2%

Fonte: O autor (2024).

Com base nos resultados, é possível observar que os aditivos e surfactantes usados favoreceram a alta aderência dos filmes catalíticos depositados sobre as espumas, independente se elas foram calcinadas ou não. Tais valores são compatíveis com outros testes de recobrimento, com valores de aderência acima de 90% (Chagas *et al.*, 2023; da Silva *et al.*, 2022a; Ribeiro *et al.*, 2023, 2020)

Com base nos dados das espumas não calcinadas, é possível verificar que a alta aderência não estava relacionada, exclusivamente, ao tratamento térmico. Após realizar os recobrimentos e durante a inspeção visual das espumas, foi possível notar que o material seco foi uniformemente coberto e altamente aderido à superfície da espuma. Os testes apenas confirmaram a suspeita de que a adesão era extremamente alta, não sendo necessárias as etapas de calcinação, já que a fixação foi alcançada devido a todos os aditivos adicionados à solução e dimensões reduzidas da estrutura. Existem alguns procedimentos de preparação do catalisador que os autores não usaram calcinação para melhorar a aderência, escolhendo reduzir diretamente o catalisador após as etapas de secagem US 3.856.707 (1974) e US 2017/0001187 A1 (2017). Além disso, as calcinações sucessivas podem implicar em modificações superficiais, por exemplo, aumentando o tamanho dos cristalitos, melhorando a aglomeração de partículas e reduzindo a atividade catalisadora WO2014085890 A1 (2013)

#### 4.4.7 Caracterização dos catalisadores estruturados

A interação entre a estrutura e o catalisador precisa ser avaliada após o recobrimento. Para isso, algumas caracterizações foram solicitadas para cartuchos de

metanação escolhidos aleatoriamente. A Tabela 4.11 mostra as propriedades texturais das espumas e a contribuição do CAT A na superfície da estrutura.

Tabela 4.11 – Propriedades texturais do CAT A e das espumas recobertas.

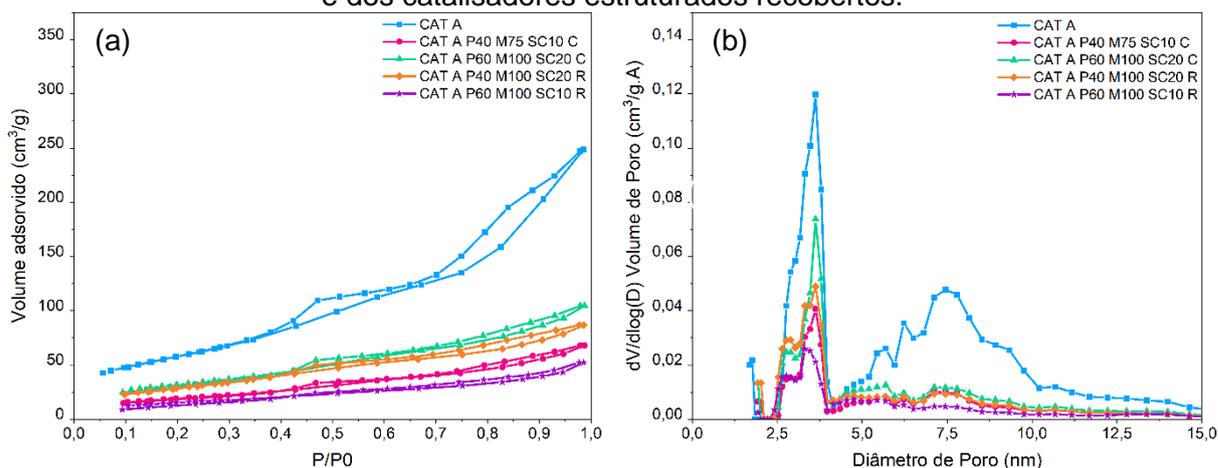
Amostra	$S_{BET}$	Vp	Dp	$S_{BET}$	Vp	Dp
	( $m^2/g$ )	( $cm^3/g$ )	(nm)	( $m^2/g$ )	( $cm^3/g$ )	(nm)
	Monolito			Catalisador		
CAT A pó	-	-	-	220	0,464	1,8
CAT A P40 M75 SC10 C (m = 0,08g)	80	0,109	3,8	140	0,191	3,6
CAT A P60 M100 SC20 C (m = 0,0734g)	117	0,148	3,8	252	0,310	3,6
CAT A P40 M100 SC20 R (m = 0,1154g)	56	0,073	3,2	102	0,133	3,2
CAT A P60 M100 SC10 R (m = 0,1108g)	109	0,110	3,6	210	0,221	3,6

Fonte: O autor (2024).

Os dados das espumas mostram que a área superficial é compatível com a porosidade da espuma, já que a espuma com 60 ppi tende a ter uma área superficial maior que a de 40 ppi. O filme catalítico aderido, por sua vez, mostra que para as espumas de 40 ppi houve uma diminuição significativa na área, enquanto a espuma de 60 ppi mostrou resultados bastante similares. Para a porosidade de 40 ppi, é muito provável que o recobrimento tenha deixado uma quantidade de área sem recobrir, expondo mais a superfície metálica das espumas, ou tenha acontecido uma aglomeração muito grande do catalisador na estrutura. Já o CAT 60, é possível que o recobrimento da estrutura tenha construído um filme mais uniforme e homogêneo na superfície.

As isotermas (Figura 4.26a) mostram uma modificação sutil no volume adsorvido, mas os perfis das isotermas permanecem similares, indicando uma isoterma do tipo IV (segunda a IUPAC) e uma histerese tipo H3. Além disso, as distribuições diâmetro de poros (Figura 4.26b) mantiveram perfis similares ao encontrado com o CAT A. Com esses dados, é possível verificar que as propriedades texturais do CAT A se mantiveram nas espumas, mesmo depois de concluir o recobrimento.

Figura 4.26 – Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (a) e distribuição de poros (b) do CAT A em pó e dos catalisadores estruturados recobertos.



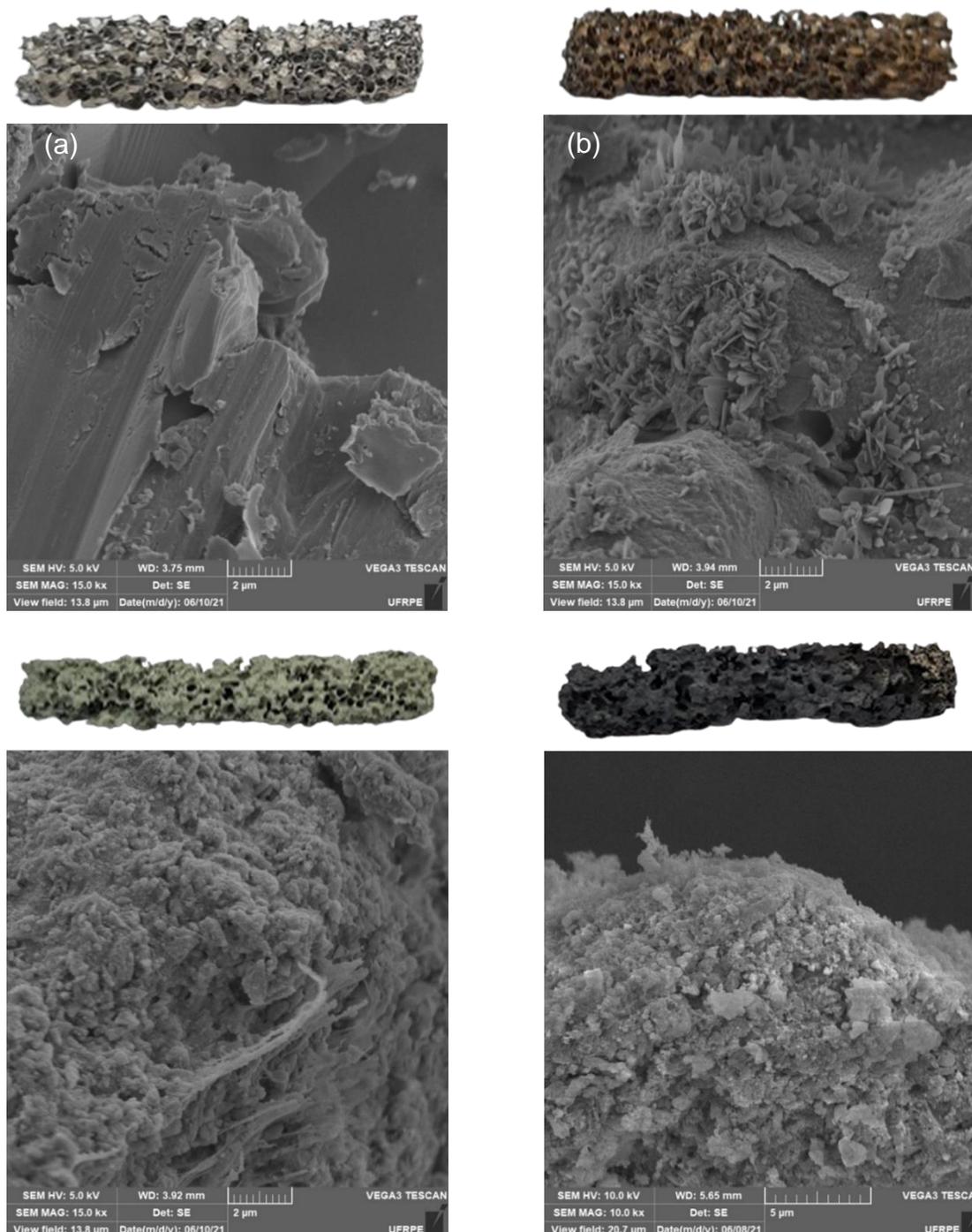
Fonte: O autor (2024).

Além dos dados de adsorção de nitrogênio, conforme apresentado na Figura 4.27, fotografias e micrografias foram utilizadas para observar as mudanças na morfologia da superfície das espumas e o seu comportamento durante cada etapa de preparação do cartucho de metanação.

A foto da espuma sem tratamento térmico (Figura 4.27a) mostra uma superfície metálica convencional com poros de tamanho regular, visivelmente abertos e interconectados. Quando sua micrografia é observada, observam-se rugosidade moderada, sulcos longitudinais e algumas deformações nas bordas da estrutura, provavelmente devido ao processo de corte e dimensionamento da estrutura.

Depois da etapa de calcinação (Figura 4.27b), a coloração da espuma mudou, mas não foi observada deterioração dos poros, mantendo-se as características físicas da espuma. As imagens da superfície metálica indicaram que a rugosidade aumentou devido ao aparecimento de *whiskers* espalhados na superfície da espuma. Nesta fase, estudos mostram que a presença dos *whiskers* na superfície da espuma está associada à mobilidade do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do volume para a superfície e favorece ainda mais a adesão do catalisador em pó (Baraj *et al.*, 2016; Ibáñez *et al.*, 2021; Mansour; Iglesia, 2021; Choe *et al.*, 2005; Wang; Gong, 2011; Weatherbee; Bartholomew, 1982).

Figura 4.27 – Influência da massa na (a) conversão de CO e (b) conversão de CO<sub>2</sub>, nas temperaturas variando entre 325 °C e 400 °C.



Fonte: O autor (2024).

Na Figura 4.27c, é possível observar que a estrutura foi uniformemente revestida em toda a sua extensão, entretanto, em alguns pontos, houve entupimento parcial ou total dos poros da espuma devido à alta massa de catalisador depositada para as dimensões da estrutura. Durante os testes, não foram observados aumentos de pressão no metanador, indicando que os poros obstruídos permaneceram

conectados entre si e não afetaram o funcionamento do sistema. Além disso, as micrografias mostram claramente a interação entre os bigodes e a fase sólida depositada através do procedimento de *washcoating*. Pode-se considerar que a solução composta por CAT A e aditivos, revestida de forma eficiente, uniforme e sem aglomeração significativa na superfície da espuma.

Após as reações de metanação (Figura 4.27d), é possível observar que o catalisador apresentou uma coloração reduzida característica de níquel, e a superfície não apresentou alterações visíveis, pois indicava lixiviação da camada catalítica, mantendo a alta cobertura e uniformidade do catalisador na superfície do cartucho. Esse comportamento já havia sido identificado no teste de adesão. Também não há deposição evidente de carbono na estrutura após as etapas de reação.

#### 4.5 TESTES CATALÍTICOS USANDO OS CARTUCHOS DE METANAÇÃO

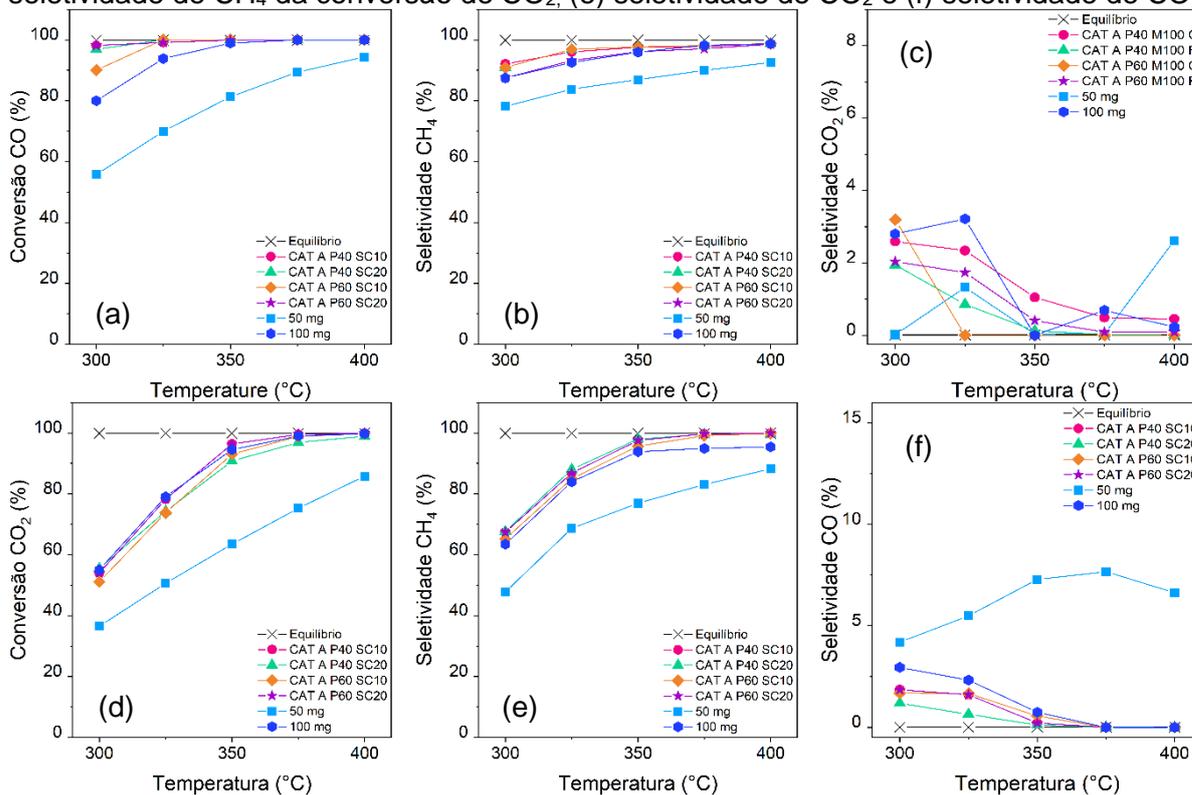
As variáveis usadas na construção dos cartuchos de metanação (percentual de sólidos, porosidade, massa aderida e a calcinação final da estrutura) foram estudadas para determinar os melhores cartuchos catalíticos nesse sistema.

##### 4.5.1 Efeito do percentual de sólidos

A Figura 4.28 traz os resultados da metanação dos óxidos de carbono para os cartuchos de metanação de 40 ppi e 60 ppi, preparadas com as suspensões contendo percentuais de sólidos de 10% e 20%.

Os percentuais de sólido totais adicionados nas na suspensão catalítica, que por sua vez foram usadas nos recobrimentos das espumas de 40 ppi e 60 ppi, mostraram resultados de metanação bem similares entre si, tanto para o CO, quanto para o CO<sub>2</sub>. Na conversão de CO e seletividade de CH<sub>4</sub> (Figura 4.28a e b), os resultados demonstram que todos os catalisadores estruturados apresentaram um melhor desempenho quando comparados com o CAT A em pó, principalmente, nas temperaturas iguais ou menores que 350 °C. A seletividade de CO<sub>2</sub> (Figura 4.28c) mostrou que os valores são bem compatíveis entre os estruturados e os catalisadores em pó, com valores abaixo de 4%.

Figura 4.28 – Influência do percentual de sólidos na metanação de CO e CO<sub>2</sub>. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



Fonte: O autor (2024).

Para as conversões de CO<sub>2</sub> (Figura 4.28d), todos os catalisadores apresentaram comportamentos bem similares, com uma redução pequena (entre 5% e 10%) na conversão do CAT A P40 SC20 e CAT A P60 SC10. Foi percebido um pequeno aumento nas seletividades de CH<sub>4</sub> (Figura 4.28e) para todos eles, chegando bem próximo ao equilíbrio termodinâmico nas temperaturas de 375 °C e 400 °C. Já para a seletividade de CO (Figura 4.28f), houve uma redução interessante nas temperaturas entre 300 °C e 350 °C.

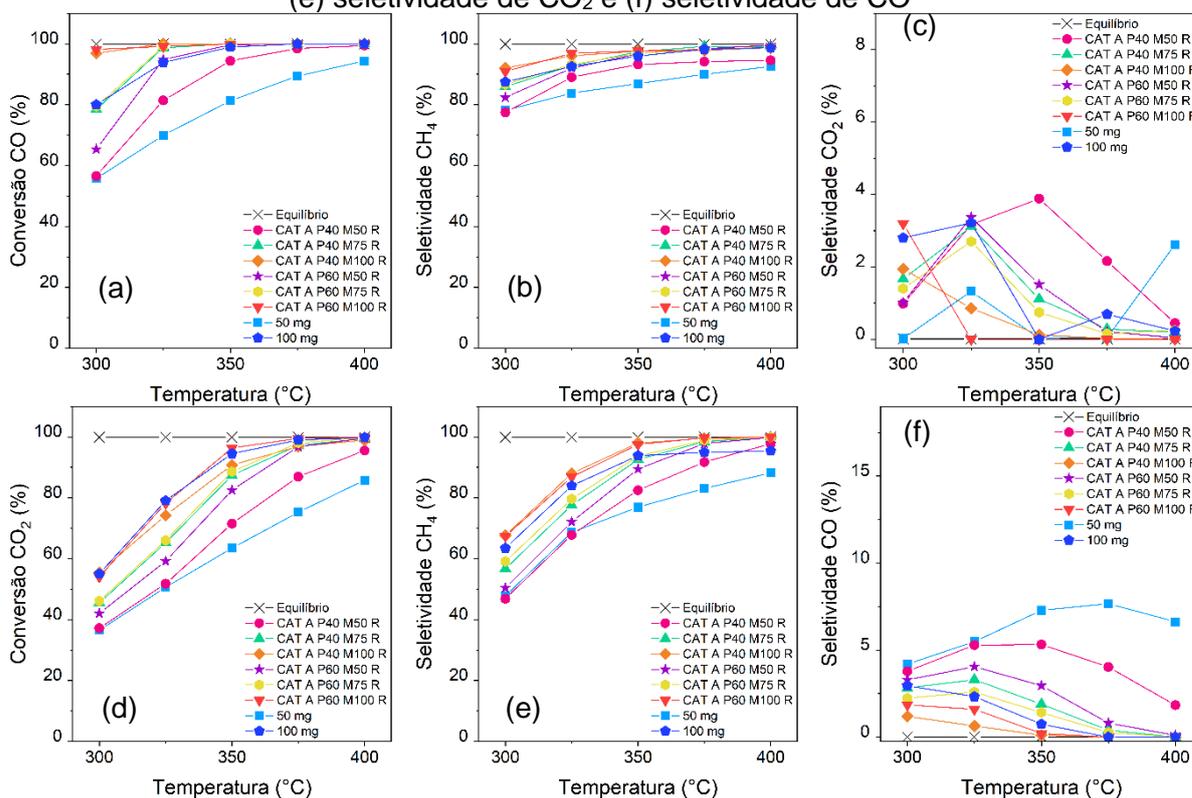
Analisando os resultados de uma forma mais ampla, é possível perceber que os CAT A P40 SC 10 e CAT A P60 SC 20 apresentaram resultados ligeiramente melhores que as outras duas estruturas. Mesmo com esse ganho singular, não é possível considerar que o percentual de sólidos influencie significativamente nos resultados da metanação.

#### 4.5.2 Efeito da massa no filme catalítico

A segunda variável estudada na metanação dos óxidos de carbono é a massa de catalisador no filme aderido na superfície das espumas. Além disso, os resultados foram separados em cartuchos previamente calcinados e não calcinados, conforme apresentados nas Figura 4.29 e Figura 4.30, respectivamente. Nessa etapa, ainda é feita a comparação entre os tipos de porosidade das espumas.

A conversão de CO, a seletividade de CH<sub>4</sub> e a seletividade de CO<sub>2</sub> (Figura 4.29 a, b e c), mostram que os resultados para os cartuchos preparados com as massas de 75 mg e 100 mg são bastante similares entre si, exceto nas temperaturas abaixo de 350 °C. Quando comparados com as 100 mg do CAT A em pó, os dois cartuchos são melhores que os resultados pós, especialmente em temperaturas mais baixas. Já os cartuchos com 50 mg, em ambas as porosidades, mostraram resultados inferiores aos outros cartuchos, mas com resultados melhores que a massa de 50 mg do CAT A em pó.

Figura 4.29 – Influência da massa na metanação de CO e CO<sub>2</sub>, usando cartuchos não calcinados após o recobrimento. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



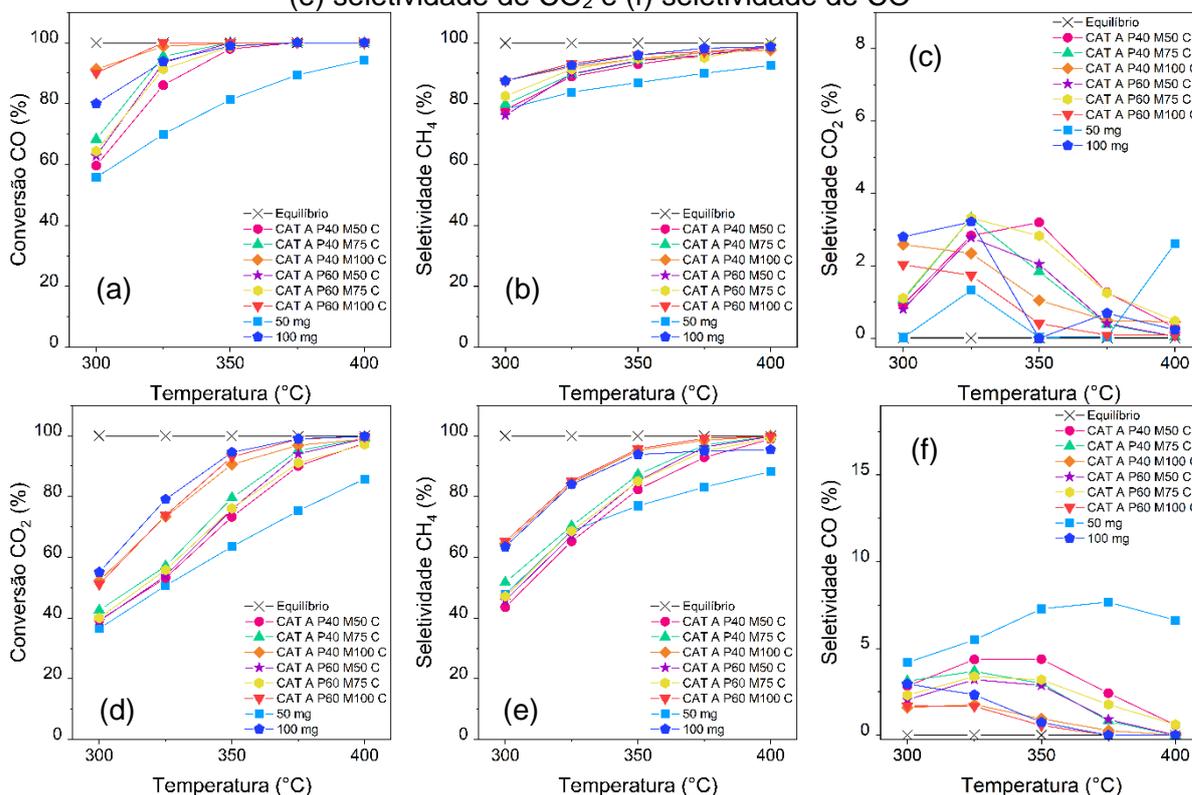
Fonte: O autor (2024).

Para a metanação de CO<sub>2</sub> (Figura 4.29d, e e f), é possível verificar uma maior dependência das massas usadas nos recobrimentos. Quando a massa é diminuída, automaticamente, a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade de CH<sub>4</sub> diminuem, com um aumento gradativo da seletividade de CO, chegando à valores máximos de 5% de seletividade para o CO. Tal comportamento também foi visto nos catalisadores em pó (Figura 4.17) quando a massa é alterada. Nas temperaturas de 375 °C e 400 °C, é possível notar que as estruturas apresentaram uma seletividade de CH<sub>4</sub> maiores que as encontradas para os pós. O cartucho de metanação que apresentou melhores resultados foi o CAT A P60 M100 R, seguido pelo CAT A P40 M100 R, CAT A P60 M75 R, CAT A P40 M75 R, CAT A P60 M50 R e CAT A P40 M50 R.

Nos catalisadores submetidos à calcinação (Figura 4.30), a influência da massa é ainda mais pronunciada. A redução da conversão de CO inicia-se a 350 °C, enquanto a de CO<sub>2</sub> ocorre a 375 °C, para massas de 50 e 75 mg, respectivamente. Ao comparar as conversões de CO entre os cartuchos e o CAT A em pó, utilizando 100 mg, observa-se que os cartuchos apresentam desempenho superior, especialmente nas temperaturas entre 300 °C e 350 °C. Contudo, não são evidenciadas melhorias nas seletividades de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Os cartuchos não calcinados, empregados na metanação de CO<sub>2</sub> (Figura 4.30d, e e f), exibiram conversões inferiores às dos pós, independentemente da massa do catalisador aderido à superfície. Em relação à seletividade de CH<sub>4</sub>, os cartuchos de 100 mg mantiveram valores bastante similares aos encontrados no catalisador em pó (com 100 mg). Observou-se também uma redução mais acentuada na seletividade com a diminuição da temperatura e da quantidade de massa recoberta. Ao comparar os cartuchos com 50 mg e 75 mg, a 300 °C e 325 °C, suas seletividades foram ainda mais baixas do que aquelas observadas com 50 mg do CAT A em pó. Tal comportamento pode ter sido desencadeado pela calcinação extra, trazendo pequenas modificações superficiais (aumento do tamanho dos cristalitos e melhoria da aglomeração das partículas) e impactando na redução da atividade do catalisador (Aguiar *et al.*, 2014). Finalmente, a seletividade de CO revela que os cartuchos com 100 mg foram os únicos a apresentar melhorias, quando comparados aos catalisadores em pó. Em todas as outras massas, foram produzidas quantidades maiores de CO, comportando-se de maneira semelhante aos cartuchos anteriores.

Figura 4.30 – Influência da massa na metanação de CO e CO<sub>2</sub>, usando cartuchos calcinados após o recobrimento. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



Fonte: O autor (2024).

Nesses resultados demonstram que a metanação dos catalisadores estruturados após a calcinação apresenta um desempenho ligeiramente inferior aos não calcinados e, quando comparados com os catalisadores em pó, também demonstra um comportamento inferior, especialmente em condições de massas e temperaturas mais baixas.

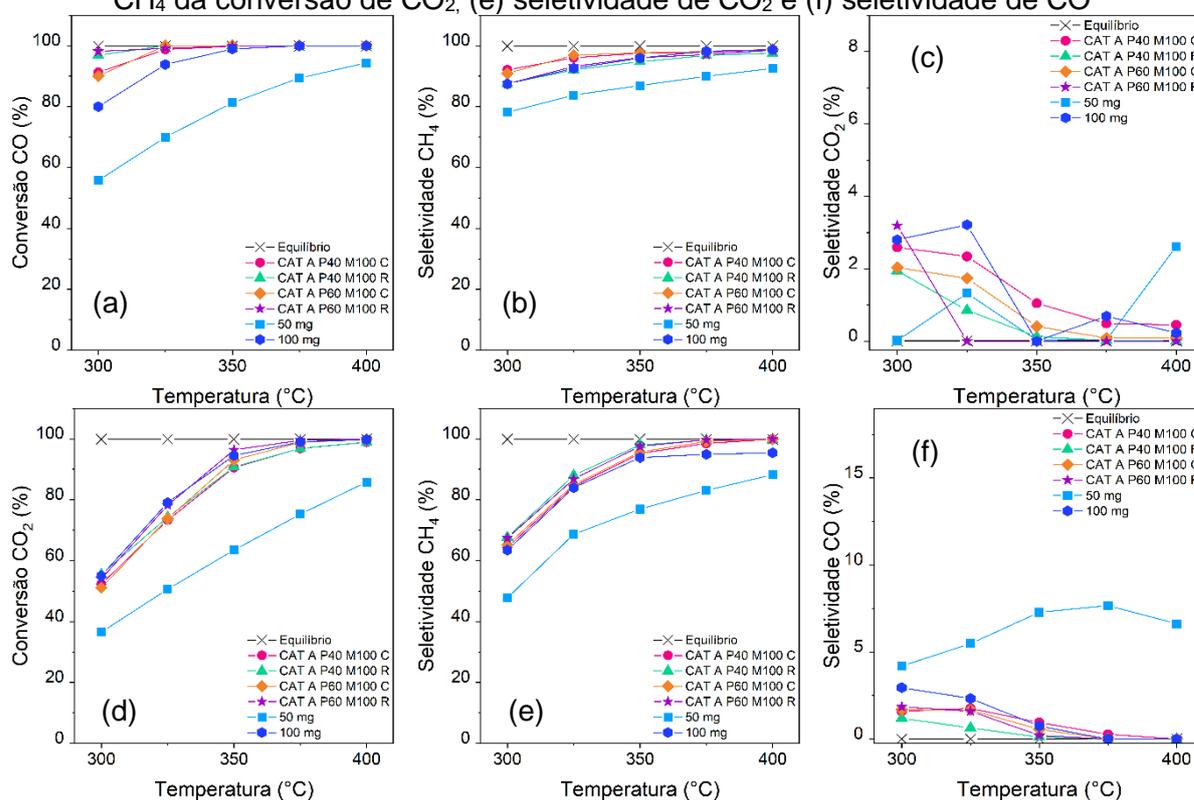
#### 4.5.3 Efeito da calcinação

Para avaliar o efeito da calcinação, foram usados os cartuchos recobertos com 100 mg apenas, usando as duas porosidades. Essa escolha foi baseada nos resultados anteriores, já que os cartuchos recobertos com 100 mg apresentaram as melhores *performances*, quando comparados com aqueles recobertos com 50 mg ou 75 mg.

Na conversão de CO (Figura 4.31a), os resultados indicam que todos os cartuchos apresentaram conversões superiores às dos catalisadores em pó,

especialmente em temperaturas abaixo de 350 °C. Notavelmente, a 300 °C, os cartuchos não calcinados mantiveram conversões mais elevadas do que os calcinados. No entanto, as seletividades para metano (Figura 4.31b) nos cartuchos calcinados foram até 5% superiores às dos cartuchos não calcinados. Apesar dessa redução, não foram observadas diferenças significativas entre os cartuchos não calcinados e o catalisador em pó. Para as seletividades de CO (Figura 4.31c), os valores situaram-se conforme o esperado, abaixo de 4% para todos os catalisadores, com os valores mínimos encontrados no CAT A P60 M100 R, não calcinado.

Figura 4.31 – Efeito da calcinação nos cartuchos de metanação. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



Fonte: O autor (2024).

Nos testes de conversão de CO<sub>2</sub> (Figura 4.31d), a maior conversão foi alcançada pelo CAT A P60 M100 R, seguido pelo catalisador em pó, com uma massa de 100 mg. Todos os outros cartuchos de metanação obtiveram conversões menores do que as encontradas com o pó. As seletividades de CH<sub>4</sub> para todos os cartuchos e em todas as temperaturas foram superiores às encontradas usando o pó do CAT A. Este resultado é vantajoso, pois, em temperaturas variando de 350 °C a 400 °C, a seletividade dos catalisadores estruturados aumenta quase 10%, aproximando-se do

equilíbrio termodinâmico. Por fim, os cartuchos calcinados produziram valores de CO abaixo de 2.5%, próximo ao equilíbrio termodinâmico nas temperaturas entre 350 °C e 400 °C. Exceto o CAT A P40 M100 C, todos os outros catalisadores estruturados mostraram valores para a seletividade de CO abaixo do catalisador em pó.

#### 4.5.3 Comparações dos catalisadores estruturados

Com base nos resultados previamente apresentados, torna-se evidente que a utilização de catalisadores estruturados oferece benefícios substanciais quando comparada aos catalisadores em pó. NAVARRO et al. (2018) destacaram que, além de desenvolver catalisadores mais eficientes, é possível aprimorar a atividade catalítica ao depositá-los em monólitos ou outras estruturas porosas. Eles também observaram que a conversão do catalisador estruturado poderia otimizar o desempenho em temperaturas mais baixas do que as empregadas em reatores de leito fixo (Cimino et al., 2020b; Palma; Pisano; Martino, 2017b; Tadd; Gould; Schwank, 2005).

Fukuhara et al. (2017) conduziram testes em vários monólitos revestidos com Ni/CeO<sub>2</sub>, e descobriram que o aumento do número de canais por polegada quadrada (cpsi) e o conjunto de leito empilhado melhoram o desempenho catalítico na reação de metanação de CO<sub>2</sub>. Já Ratchahat et al. (2018) realizaram um estudo complementar, indicando que o desempenho pode ser ainda mais acentuado com a montagem empilhada, alternando monólitos com a fase catalítica e misturadores.

Em ambos os casos, a montagem do monólito teve como objetivo principal evitar que os canais fossem completamente paralelos, proporcionando uma distribuição mais homogênea do gás na extremidade da chaminé. Os benefícios desse sistema incluem melhor permeabilidade ao gás nos monólitos, a ausência de caminhos preferenciais nos canais, contato mais eficiente entre o gás e o catalisador, redução dos efeitos limitantes nos fenômenos de transporte e aumento da atividade catalítica na reação de metanação (Almeida et al., 2011b; Cruz et al., 2011; Rytter; Tsakoumis; Holmen, 2016).

Além disso, espumas metálicas com poros interconectados também são excelentes opções para estruturas, principalmente porque combinam diversos benefícios ao leito reacional, favorecendo a transferência de calor e reduzindo as limitações envolvidas na transferência de massa dentro do reator (Chin et al., 2006;

Ciambelli; Palma; Palo, 2010b; Cristiani et al., 2012b; Konishcheva et al., 2019). Ho et al. (2019) indicaram que esses efeitos podem ser potencializados quando a porosidade e o material da espuma são escolhidos corretamente. A sinergia dessas duas características pode fornecer um caminho de fluxo mais disruptivo e tortuoso, proporcionando mistura excepcional e aumentando a taxa de transferência de calor convectiva, condutiva ou radioativa.

Novas estruturas estão sendo desenvolvidas por meio da técnica de impressão 3D conhecida, como as Fibra 3-Dimensional (3DFD). Danaci et al. (2016, 2018) aplicaram essa técnica para criar monolitos de aço 316 ou cobre, apresentando geometrias cilíndricas em zigue-zague ou canais paralelos. Essas estruturas foram revestidas com o catalisador de metanação à base de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando a técnica de *washcoating*. Os resultados revelaram que o desempenho catalítico seguia a seguinte ordem: estrutura com canais em zigue-zague > canais paralelos > catalisador em pó. Esse comportamento é atribuído ao monolito com canais, que melhora o perfil de temperatura do reator em comparação com o leito fixo, além de proporcionar um trajeto de gás mais tortuoso no interior do reator, melhorando as características de transferência de massa.

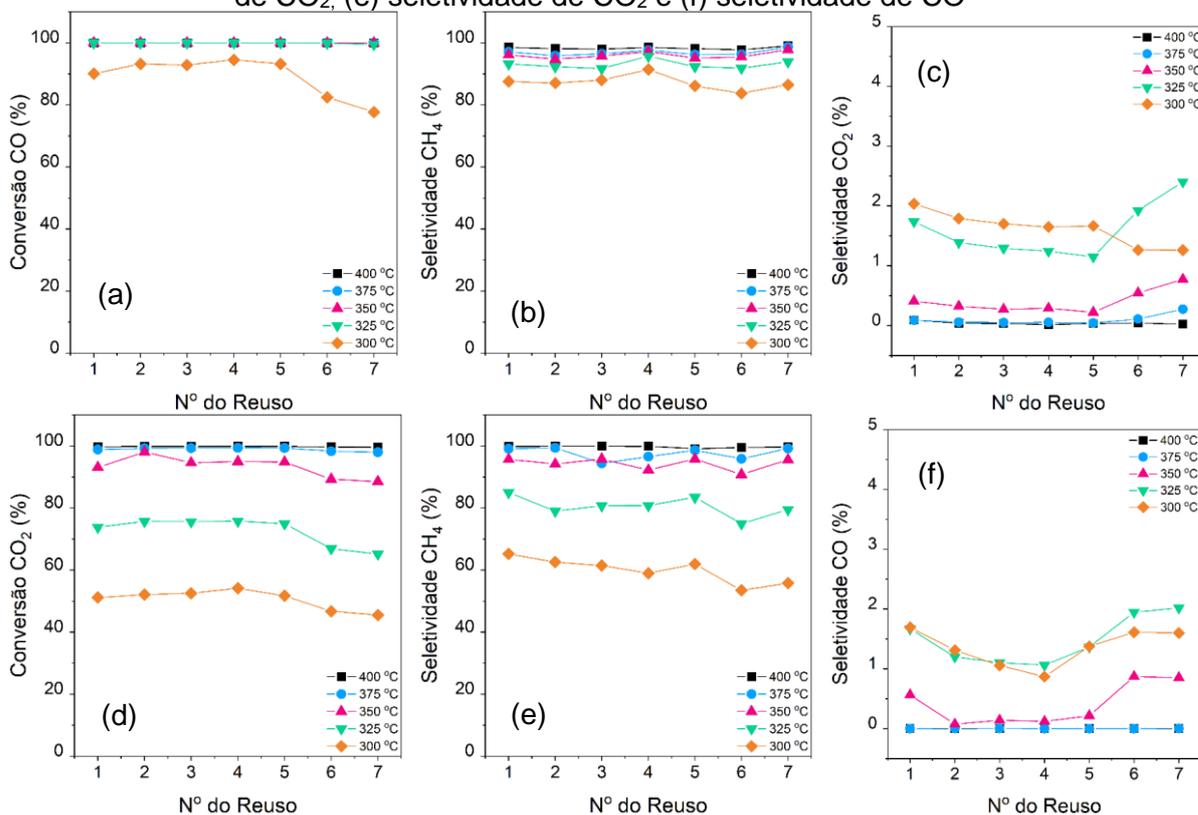
Comparando com o catalisador comercial em pó usado em metanadores cromatográficos, observa-se um desempenho significativamente superior para os catalisadores estruturados. Tanto o tipo quanto a massa do catalisador aderido mostraram ser de suma importância para potencializar o desempenho desses catalisadores, melhorando as conversões e seletividades. Por outro lado, o percentual de sólidos totais da suspensão, a porosidade e os tratamentos térmicos aplicados, individualmente, contribuem pouco para aprimorar essa produção. A sinergia alcançada na otimização de todas essas variáveis favoreceu os fenômenos de transporte dentro do leito catalítico, permitindo um contato mais eficiente entre o catalisador e os reagentes. Isso resultou em melhores conversões e seletividades para o CAT A P60 M100 SC20 R, o qual foi escolhido como o cartucho de metanação para prosseguir nos testes de estabilidade, co-metanação e cromatográficos.

#### **4.5.4 Reuso dos catalisadores**

Após a seleção do catalisador para prosseguir com os testes subsequentes, o CAT A P60 M100 SC20 R permaneceu no metanador, onde foram conduzidos testes

de reutilização (Figura 4.32). É relevante destacar que esses testes envolveram o resfriamento do catalisador até a temperatura ambiente, seguido pelo aquecimento do sistema antes de retomar a operação. Durante esta fase, as misturas 1 e 2 continuaram a ser empregadas.

Figura 4.32 – Reuso do CAT A P60 M100 SC20 R. (a) conversão de CO, (b) conversão de CO<sub>2</sub>, (c) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO, (d) seletividade de CH<sub>4</sub> da conversão de CO<sub>2</sub>, (e) seletividade de CO<sub>2</sub> e (f) seletividade de CO



Fonte: O autor (2024).

Os resultados das conversões de CO e CO<sub>2</sub> (Figura 4.32a e d) indicam que, em temperaturas mais elevadas (superiores a 325 °C para o CO e a 375 °C para o CO<sub>2</sub>), uma estabilidade significativa foi mantida após 7 ciclos de reuso. Em outras temperaturas, nota-se que as conversões permaneceram estáveis até o quinto uso do catalisador.

No que diz respeito à seletividade de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> na metanação de CO, observa-se uma leve perda de desempenho em temperaturas mais baixas (entre 300 °C e 350 °C) a partir do quinto uso do catalisador. Na metanação de CO<sub>2</sub>, as perdas de atividade catalítica começaram a ser evidenciadas a partir do quarto reuso, especialmente em temperaturas abaixo de 375 °C.

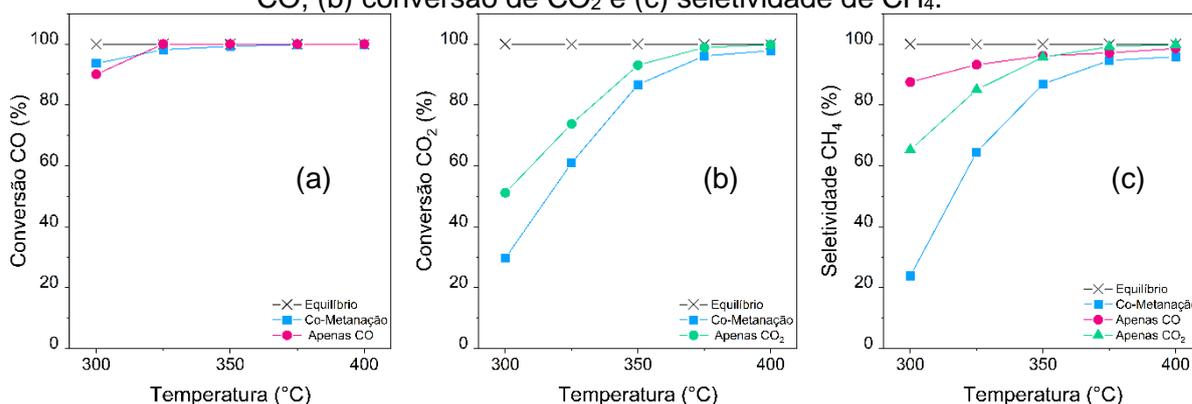
Estudos sobre desativação e reuso de catalisadores são comuns na metanação. Diversos fatores, como o tipo de catalisador, as condições experimentais da metanação e a presença de contaminantes, como  $H_2S$ , têm impacto direto na perda de atividade dos catalisadores (Ahn; Chung; Chang, 2021; Junaedi et al., 2014; Kok et al., 2011; Laguna et al., 2022; Ocampo et al., 2011).

Neste estudo, apesar de observarmos uma perda de até 20% nas conversões em temperaturas iguais ou inferiores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , não foram identificadas desativações em temperaturas mais próximas às condições comerciais de uso dos catalisadores, ou seja, a  $375\text{ }^\circ\text{C}$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . É importante destacar que, entre os períodos de desligamento e religamento do metanador, não foi realizado nenhum tipo de reativação catalítica. Os resultados obtidos são consistentes com os apresentados por Junaedi et al. (2014) e Laguna et al. (2022), indicando que, em condições livres de contaminantes, os catalisadores podem apresentar perdas pequenas ou mesmo nulas de atividade, mesmo após vários ciclos de reuso.

#### 4.5.5 Uso do cartucho de metanação na co-metanação do CO e $CO_2$

Os ensaios de co-metanação, embora não sejam viáveis do ponto de vista cromatográfico, são valiosos para impor condições catalíticas mais rigorosas do que aquelas utilizadas em misturas isoladas de óxidos, ora CO, outrora  $CO_2$ . Os resultados da metanação são exibidos na Figura 4.33, enquanto a Figura 4.34 destaca os resultados de estabilidade do catalisador nessas condições durante 50 horas.

Figura 4.33 – Metanação competitiva usando CAT A P60 M100 SC20 R. (a) conversão de CO, (b) conversão de  $CO_2$  e (c) seletividade de  $CH_4$ .



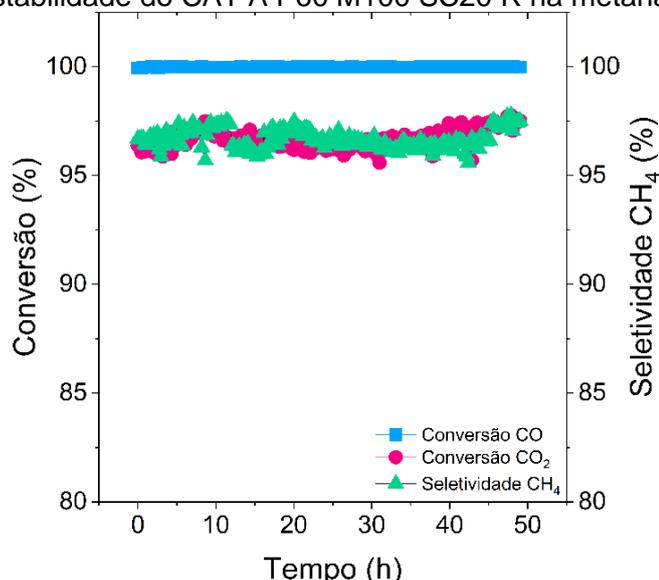
Fonte: O autor (2024).

Quanto à conversão de CO (Figura 4.33a) ao usar a mistura gasosa 3, observa-se que o desempenho do cartucho estruturado é semelhante ao da mistura gasosa 1 no reator, mantendo uma atividade elevada próxima ao equilíbrio. Há uma suave redução quando as temperaturas do leito variam na faixa de 300 °C a 350 °C. A conversão de CO<sub>2</sub> (Figura 4.33b), por outro lado, exibe percentuais menores em toda a faixa de reação em comparação com a metanação da mistura 2, com uma queda mais pronunciada em temperaturas mais baixas. Por fim, a diminuição da seletividade para metano (Figura 4.33c) é ainda mais marcada devido às reações competitivas entre os compostos. Além disso, a seletividade pode estar comprometida pelo coqueamento ou por outros produtos não identificados.

Razzaq et al. (2013a, 2013b) também investigaram o comportamento catalítico de catalisadores bimetálicos à base de Co e Ni nas reações de co-metanação. Seus resultados revelaram altas conversões de CO, aproximando-se do equilíbrio em toda a faixa de temperatura estudada. As conversões máximas de CO<sub>2</sub> atingiram valores próximos a 95%, com reduções significativas em temperaturas mais baixas. A seletividade, dependendo do catalisador utilizado, atingiu valores máximos de 98% (2013a, 2013b).

Além das reações de co-metanação, o catalisador foi mantido nessas condições por 50 horas para avaliar sua estabilidade, (Figura 4.34).

Figura 4.34 – Estabilidade do CAT A P60 M100 SC20 R na metanação competitiva



Fonte: O autor (2024).

Os testes de estabilidade revelaram que, a 375 °C, não ocorreram desativações do catalisador, mantendo as conversões de CO e CO<sub>2</sub> em 99% e 96%, respectivamente. Da mesma forma, a seletividade do CH<sub>4</sub> permaneceu estável, próximo a 96%, durante todo o período estudado.

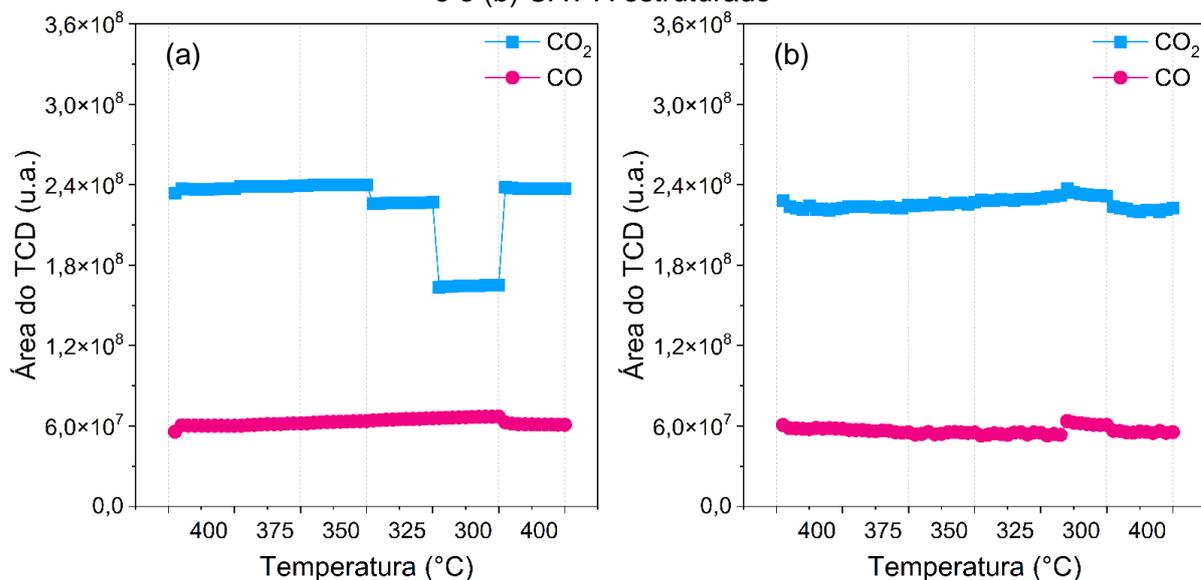
A estabilidade dos resultados está diretamente relacionada às condições operacionais, conforme mencionado anteriormente (seção 4.5.5). No entanto, não foram identificadas desativações ao longo do período estudado, indicando que o catalisador mantém alta atividade mesmo em reações competitivas. Esse comportamento é semelhante ao encontrado por Junaedi et al. (2014), Laguna et al. (2022) e Liu et al. (2018), e notavelmente superior aos estudos de Ewald et al. (2018), que observaram desativações severas em até 20 horas de reação.

#### 4.6 AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA USANDO OS CARTUCHOS DE METANAÇÃO

O catalisador estruturado precisa demonstrar eficiência tanto nas reações de metanação em fluxo contínuo quanto, de maneira crucial, como um metanador cromatográfico. Para avaliar essas condições, foi feita uma modificação na configuração do CG, retomando a operação como um cromatógrafo gasoso para análise de gases com um metanador. Nos testes de estabilidade cromatográfica (Figura 4.35) e na avaliação do impacto do metanador na resposta dos componentes da mistura (Figura 4.37), o catalisador comercial (CAT C) e o estruturado (CAT A P60 M100 SC20 R, ou simplesmente, CAT A estruturado) foram instalados no metanador em períodos distintos. Assim que instalados, o metanador operou normalmente, recebendo todo o efluente das colunas empacotadas.

A Figura 4.35a destaca a estabilidade das áreas de CO e CO<sub>2</sub> em relação à temperatura para o CAT C. Nota-se que a resposta do CO permanece bastante estável após a metanação, com pequenas variações ao alterar a temperatura. Por outro lado, a curva de CO<sub>2</sub> revela uma diminuição significativa da área quando a temperatura do metanador opera entre 300 °C e 325 °C. Essa tendência pode ser explicada pela redução da atividade catalítica do CAT C em temperaturas mais baixas do metanador. Vale ressaltar que esse efeito é menos acentuado nas injeções cromatográficas, devido à diminuição da concentração, volume de injeção e à introdução não contínua da amostra.

Figura 4.35 – Estabilidade cromatográfica das injeções de CO e CO<sub>2</sub>, usando o (a) CAT C e o (b) CAT A estruturado



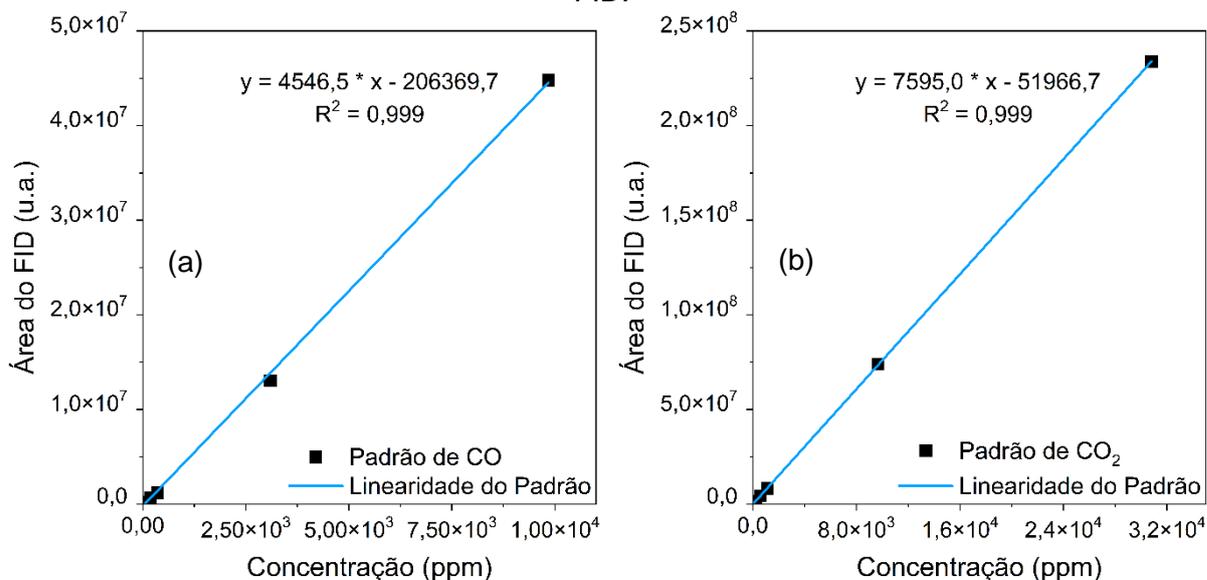
Fonte: O autor (2024).

Já para o cartucho (Figura 4.35b), percebe-se que não há variações expressivas na resposta durante a reação, mesmo com a metade da massa do catalisador fixada na estrutura em comparação com o CAT C. A repetibilidade do tempo de retenção foi RSD < 1% (n=10) e a repetibilidade da área foi RSD < 2% (n=10) para ambos os óxidos de carbono a 375 °C. No estudo de estabilidade de área, para todas as temperaturas, o CAT A apresentou repetibilidade de 4,5% e 1,8% (RSD com n=60) para CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente. Em contrapartida, o CAT C exibiu repetibilidade de 3,9% para CO e 12,1% para CO<sub>2</sub>. Os elevados valores de RSD para CO<sub>2</sub> no CAT C são justificados pelas sucessivas quedas na resposta à medida que a temperatura é reduzida.

Em resumo, os resultados evidenciam a robustez do CAT A, sintetizado neste trabalho, em comparação com o CAT C, destacando-se pela estabilidade mesmo sob variações de temperatura e com uma quantidade menor de catalisador. Essa consistência é crucial para a eficiência do metanador cromatográfico, proporcionando resultados mais confiáveis nas análises gasosas.

O padrão gasoso utilizado no presente trabalho para avaliar o desempenho do CAT A estruturado, foi misturado dinamicamente em nitrogênio para obter 7 níveis de concentração adicionais, conforme apresentado na Figura 4.36.

Figura 4.36 – Curvas de calibração do (a) CO e (b) CO<sub>2</sub> usando o CAT A estruturado e o FID.



Fonte: O autor (2024).

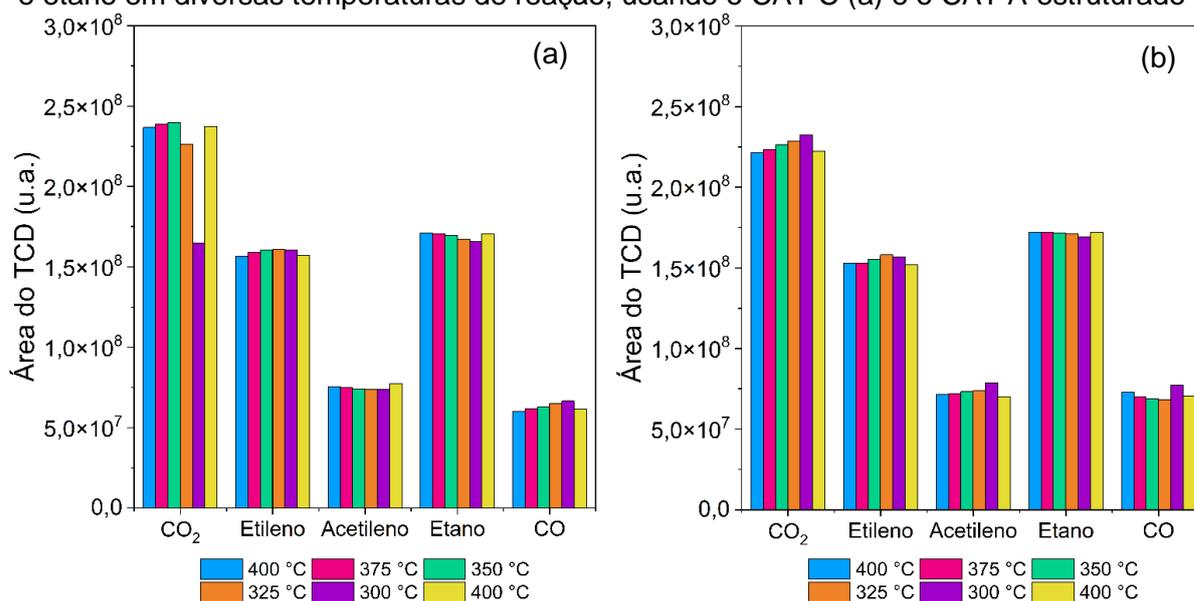
Todos esses níveis foram introduzidos por meio de uma válvula de amostragem de gás equipada com um loop de 0,5 mL, garantindo que as concentrações, independentemente do óxido, apresentassem uma repetibilidade inferior a RSD < 2% ao longo de 10 corridas consecutivas. Em muitos casos, a RSD foi inferior a 1%. Para o CO, estabeleceu-se um intervalo linear de quantificação entre 7,8 ppm e 9840 ppm, com um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,999$ . Similarmente, para o CO<sub>2</sub>, o intervalo linear foi de 13,0 ppm a 30800 ppm, com um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,999$ . Limites de detecção foram calculados em 3,5 ppm para CO e 2,2 ppm para CO<sub>2</sub>. Experimentos similares também relataram limites de detecção próximos a 1 ppm (v/v) para ambos os óxidos de carbono (Gras et al., 2019; Luong et al., 2019).

Além da estabilidade nas respostas de CO e CO<sub>2</sub>, é importante avaliar se o uso do metanador impacta os demais componentes da amostra. A Figura 4.37 ilustra o comportamento das áreas em resposta à variação de temperatura. Nessas condições; não foram observadas variações significativas nas áreas de etano, eteno e acetileno para ambos os catalisadores em resposta à alteração de temperatura.

O CAT C exibiu uma queda mais pronunciada devido à redução da atividade catalítica para o CO<sub>2</sub>, com a área diminuindo em cerca de 30% à temperatura de 300 °C em comparação com os resultados a 400 °C. No caso do CAT A, o discreto aumento da área de CO e CO<sub>2</sub> entre 325 °C e 300 °C pode sugerir uma possível instabilidade do cromatógrafo no momento do teste. Outra possibilidade é que a

variação da área esteja dentro da precisão intrínseca do método, limitada a 10% na construção do padrão. Comparando as respostas desses dois catalisadores com as obtidas no estudo de LUONG et al. (2018), observa-se um comportamento bastante desigual, especialmente nos picos de etileno e acetileno, em relação ao catalisador à base de Ru, indicando a ausência de uma possível carbonização na superfície do CAT C e CAT A.

Figura 4.37 – Comparação das áreas das amostras contendo CO, CO<sub>2</sub>, etileno, acetileno e etano em diversas temperaturas de reação, usando o CAT C (a) e o CAT A estruturado

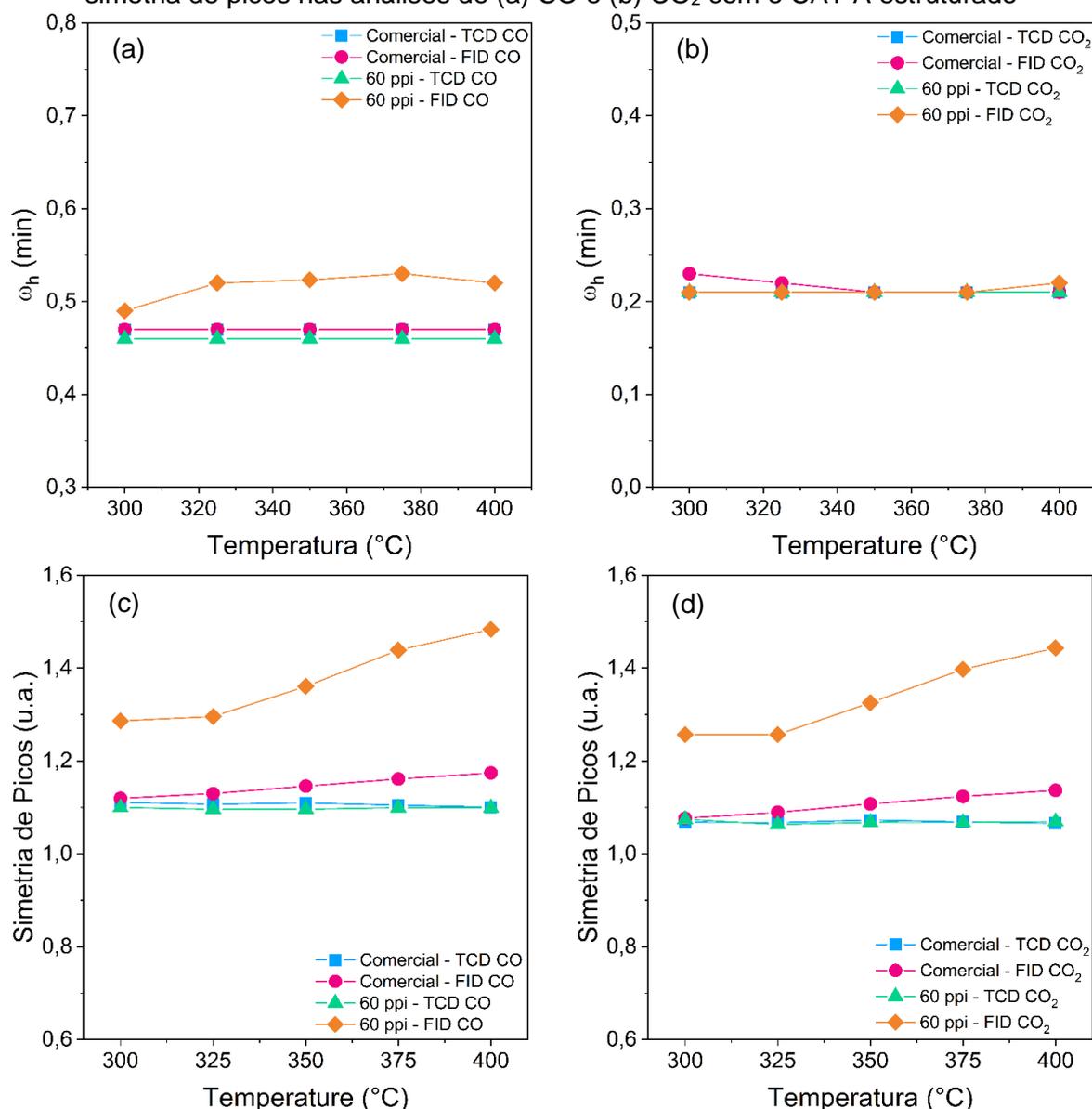


Fonte: O autor (2024).

Também foi explorado a largura do pico a meia altura ( $w_h$ ) e a simetria do pico de CO e CO<sub>2</sub>, utilizando a mesma mistura padrão mencionada anteriormente. Essa análise foi conduzida ao variar a temperatura do metanador no intervalo de 300 °C a 400 °C, como ilustrado nas Figuras 4.38 e 4.39.

Os resultados do  $w_h$  para o CO (Figura 4.38a) indicam um discreto aumento, aproximadamente 3,6 segundos, quando o CAT A estruturado é conectado em série ao detector FID. Essa variação pode estar associada a uma leve mistura de refluxo ou à mínima difusão axial, fatores que podem influenciar esses valores. Contrariamente, para o CO<sub>2</sub> (Figura 4.38b), não foram identificadas mudanças significativas no  $w_h$ . Por outro lado, a simetria do pico apresentou um ligeiro aumento após a incorporação do metanador com o CAT C (Figura 4.38c e d). Da mesma forma, ao utilizar o CAT A estruturado, observou-se um aumento a simetria de CO e CO<sub>2</sub>, passando de 1,1 para aproximadamente 1,5 em ambos os óxidos.

Figura 4.38 – Curvas de largura do pico ( $\omega_h$ ) nas análises de (a) CO e (b) CO<sub>2</sub> e curvas de simetria de picos nas análises de (a) CO e (b) CO<sub>2</sub> com o CAT A estruturado



Fonte: O autor (2024).

Estudos conduzidos por Gras et al. (2019) destacaram que a inclusão do metanador em série com o FID pode impactar significativamente a simetria dos picos, possivelmente devido aos efeitos de mistura e difusão axial decorrentes da modificação do metanador. Além disso, observaram um aumento mais pronunciado na simetria de CO e CO<sub>2</sub>, especialmente em temperaturas superiores a 400°C. Mesmo com essas observações, é importante notar que, dependendo da aplicação, valores aceitáveis de simetria podem variar de 0,5 a 1,8 (Choi; Row, 2004), ressaltando a potencial vantagem comercial e prática da substituição do metanador em pó (CAT C) pelo metanador estruturado.

## 5 CONCLUSÕES

Esta tese investigou o desenvolvimento de um metanador cromatográfico estruturado para a conversão de CO e CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que os catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação apresentaram desempenho superior ao catalisador comercial, garantindo conversões acima de 90% em temperaturas que variam de 350 °C a 400 °C. Testes mostraram que uma massa de 100 mg de catalisador é suficiente para construir um metanador estruturado, revestimento homogêneo, adesão e massa de catalisador adequados, com alto desempenho catalítico. Os resultados dos testes de estabilidade de tempo de retenção e largura de pico a meia altura mostraram poucas diferenças entre o CAT A P60 M100 SC 20 R e o CAT C, com uma leve variação na simetria do pico. A inovação do metanador estruturado não se limita à alta eficiência catalítica, mas também proporciona uma experiência aprimorada para o usuário, simplificando as etapas de substituição do leito catalítico. O metanador estruturado oferece uma economia significativa de tempo, estimada em até 85% em comparação com procedimentos convencionais, devido à facilidade de troca do sistema estruturado, similar a um cartucho. Como perspectivas futuras, recomenda-se explorar novos catalisadores e estruturas 3D, redesenhar a estrutura do reator para otimizar a conversão e usabilidade, testar em diferentes modelos de cromatógrafos gasosos, avaliar amostras mais complexas e estudar a desativação do catalisador. Essa tecnologia promissora não se limita à metanação e pode ser estendida para outras aplicações de conversão de óxidos de carbono em pequena escala.

Como recomendações e perspectiva para trabalhos futuros, pode-se destacar:

- Testar novos catalisadores e estruturas 3Ds que possam trazer ainda mais atividade catalítica para o material;
- Redesenhar a estrutura e o reator para otimizar a conversão e melhorar a usabilidade desse metanador ainda mais para os usuários;
- Usar os catalisadores estruturados em modelos diferentes de cromatógrafos gasosos, com configurações distintas e tipos diferentes de colunas;
- Testar amostras mais complexas e, dependendo, com contaminantes que podem causar a desativação do catalisador;

- Avaliar os dados cinéticos para determinar as energias de ativação das etapas envolvidas na metanação do monóxido e dióxido de carbono;
- Estudar com mais detalhes a desativação do catalisador com compostos sulfurados, além de testar novos catalisadores que evitem possíveis desativações.

## REFERÊNCIAS

ABOU HAMDAN, M. *et al.* Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 2020.

ACTIVATED RESEARCH COMPANY. **Analysis of CO<sub>2</sub> with the Jetanizer**. Eden Prairie: Activated Research Company LLC, 2018.

AGILENT TECHNOLOGIES INC. **Agilent G2747A and G3478A Nickel Catalyst Kit 6890/7890A Series Gas Chromatograph Installation Guide**. ed. Santa Clara: Agilent Technologies Inc, 2007. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G3478-90010.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2023.

AGILENT TECHNOLOGIES INC. **Safety Data Sheet for Nickel Catalyst Refill, Part Number 5080-8761**. Santa Clara: Agilent Technologies Inc., 2021.

AGUERO, F. N. *et al.* MnOx supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 218–223, 2011.

AGUIAR, E. F. S. *et al.* **Method for preparing structured catalytic systems**. Depositante: Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras. WO/2014/085890. Depósito: 06 dez. 2013. Concessão: 12 jun. 2014.

AHN, J.; CHUNG, W.; CHANG, S. Deactivation and regeneration method for ni catalysts by h<sub>2</sub>s poisoning in co<sub>2</sub> methanation reaction. **Catalysts**, v. 11, n. 11, 2021.

ALDANA, P. A. U. *et al.* Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 215, p. 201–207, 2013.

ALLAHYARI, S.; HAGHIGHI, M.; EBADI, A. Direct conversion of syngas to DME as a green fuel in a high pressure microreactor: Influence of slurry solid content on characteristics and reactivity of washcoated CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 nanocatalyst. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 86, p. 53–63, 2014.

ALMEIDA, L. C. *et al.* FISCHER-TROPSCH CATALYST DEPOSITION ON METALLIC STRUCTURED SUPPORTS. **Natural Gas Conversion VIII**, 2007.

ALMEIDA, L. C. *et al.* Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 2–3, p. 536–544, 2011.

ALMEIDA, L. C. *et al.* Kinetic analysis and microstructured reactors modeling for the Fischer-Tropsch synthesis over a Co-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis Today**, v. 215, p. 103–111, 2013.

ALMEIDA, Luciano C. *et al.* Microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks. **Fuel**, v. 110, p. 171–177, 2013.

ALMEIDA, L. C. *et al.* Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. *In:* , 2010. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier Inc., 2010. p. 25–33.

ALRAFEI, B. *et al.* Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. **Catalysis Today**, v. 346, p. 23–33, 2020.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography 1**. West Conshohocken: ASTM International, 2009. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org).

AZIZ, A. *et al.* Box-Behnken design based optimization and characterization of new eco-friendly building materials based on slag activated by diatomaceous earth. **Construction and Building Materials**, v. 375, 2023.

BAARTMANS, R. L. *et al.* Genetic and Biochemical Characterization of Six Lactobacillus Isolates from American Quarter Horses. **Medical Research Archives**, 2023.

BAGHERI, S. *et al.* Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. **The Scientific World Journal**, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/727496>. Acesso em: 17 set. 2023.

BAI, X. *et al.* The sintering of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanation catalyst for substitute natural gas production. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 112, n. 2, p. 437–451, 2014.

BALZAROTTI, R. *et al.* Effective Ce-based catalysts deposition on ceramic open cell foams. **Applied Catalysis A: General**, v. 584, 2019a.

BALZAROTTI, R. *et al.* Investigation of packed conductive foams as a novel reactor configuration for methane steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, 2019b. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej). Acesso em: 23 ago. 2023.

BALZAROTTI, R. *et al.* Low Surface Area Cerium Oxide Thin Film Deposition on Ceramic Honeycomb Monoliths. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, 2015a. Disponível em: [www.aidic.it/cet](http://www.aidic.it/cet). Acesso em: 13 out. 2023.

BALZAROTTI, R. *et al.* Washcoat deposition of Ni- and Co-ZrO<sub>2</sub> low surface area powders onto ceramic open-cell foams: Influence of slurry formulation and rheology. **Catalysts**, v. 5, n. 4, p. 2271–2286, 2015b.

BALZAROTTI, R.; CRISTIANI, C.; FRANCIS, L. F. Combined dip-coating/spin-coating depositions on ceramic honeycomb monoliths for structured catalysts preparation. **Catalysis Today**, 2019. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.037>. Acesso em: 13 out. 2023.

BALZAROTTI, R.; CRISTIANI, C.; FRANCIS, L. F. Spin coating deposition on complex geometry substrates: Influence of operative parameters. **Surface & Coatings Technology**, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.077>. Acesso em: 13 out. 2023.

BANÚS, E. D. *et al.* Development of a stacked wire-mesh structure for diesel soot combustion. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 353–365, 2014.

BARAJ, E. *et al.* Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. **Chemical Papers**, v. 70, n. 4, p. 395–403, 2016.

BARBERO, B. P. *et al.* Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 2, p. 430–435, 2008.

BARTHOLOMEW, C. H.; WEATHERBEE, G. D.; JARVI, G. A. Sulfur Poisoning of Nickel Methanation Catalysts I. In Situ Deactivation by H<sub>2</sub>S of Nickel and Nickel Bimetallics. **Journal of Catalysis**, v. 60, p. 257–269, 1979.

BARTLE, K. D.; MYERS, P. History of gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 547–557, 2002.

BEACH, C. A. *et al.* Complete carbon analysis of sulfur-containing mixtures using postcolumn reaction and flame ionization detection. **AIChE Journal**, v. 63, n. 12, p. 5438–5444, 2017.

BEACH, C. A. *et al.* Quantitative carbon detector for enhanced detection of molecules in foods, pharmaceuticals, cosmetics, flavors, and fuels. **Analyst**, v. 141, n. 5, p. 1627–1632, 2016.

BELZUNCE, P. S.; CADÚS, L. E.; DURÁN, F. G. Obtaining stable suspensions for washcoating in microchannels: Study of the variables involved and their effects on the catalyst. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, 2019. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/cep](http://www.elsevier.com/locate/cep). Acesso em: 7 out. 2023.

BENGAOUER, A. *et al.* Performance evaluation of fixed-bed, millistructured, and metallic foam reactor channels for CO<sub>2</sub> methanation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 9, p. 1937–1945, 2018.

BENKACEM, T. *et al.* Physicochemical characterization of a diatomaceous upon an acid treatment: a focus on surface properties by inverse gas chromatography. **Powder Technology**, v. 294, p. 498–507, 2016. Disponível em: <https://hal.science/hal-01599992>.

BHATTACHARYYA, S.; ROY, S.; AJAYAN, P. M. An Overview of Catalytic CO<sub>2</sub> Conversion. *In*: ACS SYMPOSIUM SERIES. Washington: American Chemical Society, 2022. v. 1412, p. 411–468.

BIERWAGEN, G. P. FILM COATING TECHNOLOGIES AND ADHESION. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 9, p. 1471–1478, 1992. Disponível em: Acesso em: 14 out. 2023.

BODANSKY, D. The legal character of the Paris agreement. **Review of European, Comparative and International Environmental Law**, v. 25, n. 2, p. 142–150, 2016.

BOGER, T.; HEIBEL, A. K.; SORENSEN, C. M. Monolithic catalysts for the chemical industry. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 16, p. 4602–4611, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 25 ago. 2023.

BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography: An Introduction**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-16452-1>.

BOSE, S.; HAZARIKA, S.; DAS, C. Fabrication of Mo/Co-alumina-coated kaolin-based catalytic membrane for use in a catalytic membrane reactor. **International Journal of Ceramic Engineering and Science**, v. 1, n. 2, p. 103–116, 2019.

BOWKER, M. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **ChemCatChem**, v. 11, n. 17, p. 4238–4246, 2019.

BUSSE, C.; FREUND, H.; SCHWIEGER, W. Intensification of heat transfer in catalytic reactors by additively manufactured periodic open cellular structures (POCS). **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 124, p. 199–214, 2018.

CALLAGHAN, C. A. **Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach**. 2006. Thesis - WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, Worcester, 2006.

CARAPPELLUCCI, R.; GIORDANO, L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Power Sources**, v. 469, 2020.

CHAGAS, F. *et al.* Structured catalyst used in gas chromatography for carbon oxides methanation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, p. 109312, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270123000491>.

CHEN, L. *et al.* **Methanation Catalyst**. Depositante: Agency for Science, Technology and Research. US 9,802,872 B2. Depósito: 06 dez. 2013. Concessão: 31 out. 2017.

CHUNG, M. Y. *et al.* An investigation of the relationship between total non-methane organic carbon and the sum of speciated hydrocarbons and carbonyls measured by standard GC/FID: Measurements in the Los Angeles air basin. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. SUPPL. 2, p. 159–170, 2003.

CIAMBELLI, P.; PALMA, V.; PALO, E. Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming. **Catalysis Today**, v. 155, n. 1–2, p. 92–100, 2010.

CIMINO, S. *et al.* Ru/Ce/Ni Metal Foams as Structured Catalysts for the Methanation of CO<sub>2</sub>. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal11010013>.

COLEMAN, S.; BEARD, K. **Analysis of Gas Products from Carbon Dioxide Use Technologies by Gas Chromatography**. Santa Clara: Agilent Technologies Inc., 2022.

COLETTA, V. C. *et al.* Modified SrTiO<sub>3</sub> Perovskites Toward Enhanced Water-Gas Shift Catalysis: A Combined Experimental and Computational Study. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 1, p. 452–461, 2021. Disponível em: <https://hal.science/hal-03132190>.

CONCHA, B. E.; BARTHOLOMEW, G. L.; BARTHOLOMEW, C. H. CO Hydrogenation on Supported Molybdenum Catalysts: Effects of Support on Specific Activities of Reduced and Sulfided Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 89, p. 536–541, 1984.

CONDON, J. B. **Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

CRISTIANI, C. *et al.* Activation of metallic open-cell foams via washcoat deposition of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for steam reforming reaction. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 256–264, 2012.

CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. A. **Structured Catalysts and Reactors, Second Edition**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

DA SILVA, É. F. M. *et al.* A brass-mesh structured photoreactor applied in the photocatalytic degradation of RB5 dye. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 174, 2022a.

DA SILVA, É. F. M. *et al.* Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO<sub>2</sub> in brass structured systems. **Catalysis Today**, v. 383, p. 173–182, 2022b.

DANACI, S. *et al.* Innovative 3D-manufacture of structured copper supports post-coated with catalytic material for CO<sub>2</sub> methanation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, p. 168–177, 2018.

DESHMUKH, S. *et al.* Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring - An overview. **Talanta**, v. 144, p. 329–340, 2015.

DONGDONG, X.; YANAN, L.; XING, L. Effect of sucrose levels on dynamic rheology properties of dough during fermentation process. **International Journal of Food Science and Technology**, 2023.

DOU, L. *et al.* Enhancing CO<sub>2</sub> methanation over a metal foam structured catalyst by electric internal heating. **Chemical Communications**, v. 56, n. 2, p. 205–208, 2019.

DU, C.; LU, P.; TSUBAKI, N. Efficient and New Production Methods of Chemicals and Liquid Fuels by Carbon Monoxide Hydrogenation. **ACS Omega**, v. 5, n. 1, p. 49–56, 2020.

DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W.; BOUDART, M. **Principles of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley, 2008.

DUYAR, M. S. *et al.* In situ CO<sub>2</sub> capture using CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoated monoliths for sorption enhanced water gas shift reaction. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 3, p. 1064–1072, 2014.

DUYAR, M. S.; TREVIÑO, M. A. A.; FARRAUTO, R. J. Dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and conversion using renewable H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 370–376, 2015.

EGANA, A. *et al.* Fischer-Tropsch Synthesis Intensification in Foam Structures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 31, p. 10187–10197, 2018.

EKEBERG, D. *et al.* Determination of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in air samples and soil atmosphere by gas chromatography mass spectrometry, GC-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, n. 7, p. 621–623, 2004.

ELETA, A. *et al.* Deposition of zeolitic coatings onto FeCrAlloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 113–122, 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air Quality Criteria for Carbon Monoxide**. Washington: Environmental Protection Agency, 2000.

FAJÍN, J. L. C.; GOMES, J. R. B.; CORDEIRO, M. N. D. S. Mechanistic Study of Carbon Monoxide Methanation over Pure and Rhodium- or Ruthenium-Doped Nickel Catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 29, p. 16537–16551, 2015.

FAN, D. *et al.* Autothermal reforming of methane over an integrated solid oxide fuel cell reactor for power and syngas co-generation. **Journal of Power Sources**, v. 513, p. 230536, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230536>. Acesso em: 19 ago. 2023.

FAN, W. K.; TAHIR, M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub>hydrogenation to renewable methane: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

FERNANDES, F. A. N.; SOARES, A. B. MODELING OF METHANE STEAM REFORMING IN A PALLADIUM MEMBRANE REACTOR. **Latin American Applied Research**, v. 36, p. 155–161, 2006. Disponível em: Acesso em: 4 fev. 2023.

FERRAZ-ALMEIDA, R. *et al.* Columns and Detectors Recommended in Gas Chromatography to Measure Greenhouse Emission and O<sub>2</sub> Uptake in Soil: A Review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 2020. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lcsc20>. Acesso em: 11 nov. 2023.

FERRONI, C. *et al.* A Fundamental Investigation of Gas/Solid Heat and Mass Transfer in Structured Catalysts Based on Periodic Open Cellular Structures (POCS). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 29, p. 10522–10538, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00215>. Acesso em: 25 ago. 2023.

FIGUERAS, M. *et al.* Supported Molybdenum Carbide Nanoparticles as an Excellent Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 15, p. 9679–9687, 2021.

FISCHER, F.; TROPSCH, H.; DILTHEY, P. Reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various metals. **Brennst-Chem**, v. 6, p. 265–271, 1925.

FISCHER, N.; VAN STEEN, E.; CLAEYS, M. Preparation of supported nano-sized cobalt oxide and fcc cobalt crystallites. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 174–179, 2011.

FLAHAUT, E. *et al.* CCVD Synthesis and characterization of cobalt-encapsulated nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 6, p. 2553–2558, 2002.

FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* Global Carbon Budget 2022. **Earth System Science Data**, v. 14, n. 11, p. 4811–4900, 2022.

FRONTERA, P. *et al.* Catalytic activity of Ni-Co supported metals in carbon dioxides methanation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 9, p. 1924–1934, 2020.

FRONTERA, P. *et al.* Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. **Catalyst**, v. 7, n. 59, p. 1–28, 2017. Disponível em: [www.mdpi.com/journal/catalysts](http://www.mdpi.com/journal/catalysts). Acesso em: 29 jul. 2023.

FUKUHARA, C. *et al.* A novel nickel-based structured catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: A honeycomb-type Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 12–18, 2017.

GAO, X. *et al.* State-of-art modifications of heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> methanation-Active sites, surface basicity and oxygen defects. **Catalysis Today**, v. 402, p. 80–103, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.017>. Acesso em: 29 jul. 2023.

GIANI, L.; GROPPI, G.; TRONCONI, E. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 4993–5002, 2005.

GIORNELLI, T.; LÖFBERG, A.; BORDES-RICHARD, E. Preparation and characterization of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, p. 197–203, 2006. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/apcata](http://www.elsevier.com/locate/apcata). Acesso em: 13 out. 2023.

GODOY, M. L. *et al.* Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot. **Catalysts**, v. 8, n. 1, 2018.

GONZÁLEZ, Y. C. *et al.* Study on the carboreduction of the cathode material present in spent LIBs to produce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CoO}$ . **Minerals Engineering**, v. 184, n. 107665, p. 1–9, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107665>. Acesso em: 19 ago. 2023.

GONZÁLEZ-RANGULAN, V. V. *et al.*  $\text{CO}_2$  Methanation over Nickel Catalysts: Support Effects Investigated through Specific Activity and Operando IR Spectroscopy Measurements. **Catalysts**, v. 13, n. 2, 2023.

GOVENDER, S.; FRIEDRICH, H. B. Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation. **Catalysts**, v. 7, n. 2, 2017.

GRAS, R. *et al.* Metal 3D-printed catalytic jet and flame ionization detection for in situ trace carbon oxides analysis by gas chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 42, n. 17, p. 2826–2834, 2019.

GUO, S. *et al.* Feasibility, Limit, and Suitable Reaction Conditions for the Production of Alcohols and Hydrocarbons from  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  through Hydrogenation, a Thermodynamic Consideration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2022.

HASRACK, G. *et al.* On the effect of cobalt promotion over  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  catalyst for  $\text{CO}_2$  thermal and plasma assisted methanation. **Catalysts**, v. 12, n. 1, 2022.

HATTA, A. H. *et al.* A review on recent bimetallic catalyst development for synthetic natural gas production via  $\text{CO}$  methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 72, p. 30981–31002, 2022.

HE, J. *et al.* Kinetic analysis of diffusion combustion of low calorific value gas under the action of thermal dynamics. **Fuel**, v. 287, p. 119435, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119435>. Acesso em: 19 ago. 2023.

HERBERGER, S. *et al.* Detection of human effluents by a MOS gas sensor in correlation to VOC quantification by GC/MS. **Building and Environment**, v. 45, n. 11, p. 2430–2439, 2010.

HO, P. *et al.* Structured Catalysts-Based on Open-Cell Metallic Foams for Energy and Environmental Applications. *In: STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS*. Amsterdam: Elsevier, 2019. v. 178, p. 303–327.

HOTCHKISS, E. R. *et al.* Sources of and processes controlling  $\text{CO}_2$  emissions change with the size of streams and rivers. **Nature Geoscience**, v. 8, n. 9, p. 696–699, 2015.

HUIRACHE-ACUÑA, R. *et al.* SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts-Review. **Materials**, v. 6, p. 4139–4167, 2013. Disponível em: [www.mdpi.com/journal/materials](http://www.mdpi.com/journal/materials). Acesso em: 17 set. 2023.

HUYNH, H. L.; YU, Z. CO<sub>2</sub> Methanation on Hydrotalcite-Derived Catalysts and Structured Reactors: A Review. **Energy Technology**, v. 8, n. 1901475, p. 1–15, 2020.

IBÁÑEZ, M. *et al.* Performance comparison between washcoated and packed-bed monolithic reactors for the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, 2021.

ISHIHARA, T.; EGUCHI, K.; ARAI, H. HYDROGENATION OF CARBON MONOXIDE OVER SiO<sub>2</sub>-SUPPORTED Fe-Co, Co-Ni and Ni-Fe BIMETALLIC CATALYSTS. **Applied Catalysis**, v. 30, p. 225–238, 1987.

JAMES, A. T.; MARTIN, A. J. P. Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid. **Biochemical Journal**, v. 50, n. 5, p. 679–690, 1952.

JIANG, X. *et al.* Flexible Pt-Promoted Graphene Aerogel Monolith: Versatile Catalyst for Room-Temperature Removal of Carbon Monoxide, Formaldehyde, and Ethylene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 43, p. 14544–14550, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 2 set. 2023.

JUNAEDI, C. *et al.* CO<sub>2</sub> Reduction Assembly Prototype using Microlith-based Sabatier Reactor for Ground Demonstration. **44th International Conference on Environmental Systems**, 2014.

JUNAEDI, C. *et al.* Compact and Lightweight Sabatier Reactor for Carbon Dioxide Reduction. *In:* , 2012, Portland. **41st International Conference on Environmental Systems**. Portland: [s. n.], 2012.

K. S. W. SING *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, p. 603–619, 1985.

KAITHAL, A.; HÖLSCHER, M.; LEITNER, W. Carbon monoxide and hydrogen (syngas) as a C<sub>1</sub>-building block for selective catalytic methylation. **Chemical Science**, v. 12, n. 3, p. 976–982, 2021.

KAMIŃSKI, M. *et al.* Determination of carbon monoxide, methane and carbon dioxide in refinery hydrogen gases and air by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 989, n. 2, p. 277–283, 2003.

KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Structured catalysts and reactors-Perspectives for demanding applications. **Catalysis Today**, v. 383, p. 920–5861, 2022. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. Acesso em: 23 ago. 2023.

KATO, T. *et al.* **Method for preparing a monolithic catalyst containing a sol and the catalyst obtained therefrom**. Depositante: Nissan Motor Company Limited. USPTO 3,856,707. Depósito: 07 nov. 1972. Concessão: 24 dez. 1974.

KELUO, C. *et al.* Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China. **Petroleum Exploration and Development**, v. 45, n. 3, p. 412–421, 2018.

KIMURA, M. *et al.* Selective methanation of CO in hydrogen-rich gases involving large amounts of CO<sub>2</sub> over Ru-modified Ni-Al mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 379, n. 1–2, p. 182–187, 2010.

KITTEL, J. *et al.* Corrosion in MEA units for CO<sub>2</sub> capture: Pilot plant studies. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 791–797, 2009.

KOK, E. *et al.* The effect of support and synthesis method on the methanation activity of alumina-supported cobalt-ruthenium-lanthana catalysts. **Catalysis Today**, v. 178, n. 1, p. 79–84, 2011.

KOLB, G. Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 65, p. 1–44, 2013.

KOO, K.-Y. *et al.* **Preparation method of catalyst comprising a ruthenium-containing catalyst layer formed on the body surface**. Depositante: Korea Institute of Energy Research. US 2017/0001187 A1. Depósito: 21 out. 2015. Concessão: 05 jan. 2017.

KORYTÁR, P. *et al.* Practical fast gas chromatography: methods, instrumentation and applications. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 558–572, 2002.

KOULOUNTZIOS, P. *et al.* An ultrasound tomography method for monitoring CO<sub>2</sub> capture process involving stirring and CaCO<sub>3</sub> precipitation. **Sensors**, v. 21, n. 21, 2021.

KRÄMER, M. *et al.* Highly selective CO methanation catalysts for the purification of hydrogen-rich gas mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 2, p. 410–422, 2007.

KRUPPA, R. **Analysis of CO<sub>2</sub> and CO at ppb Levels Using the HP 5890 SERIES II Nickel Catalyst System**. Santa Clara: Hewlett-Packard Company, 1989.

KULSHRESHTHA, A.; DHAKAD, S. K. Preparation of metal foam by different methods: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 1784–1790, 2020.

LAGUNA, O. H. *et al.* A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives. **Materials & Design**, v. 208, p. 109927–109963, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109927>. Acesso em: 28 ago. 2023.

LAGUNA, O. H. *et al.* Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors. *In*: NEW MATERIALS FOR CATALYTIC APPLICATIONS. Elsevier Inc., 2016. p. 81–120.

LAGUNA, O. H. *et al.* Metal micromonoliths for the cleaning of H<sub>2</sub> by means of methanation reactions. **Catalysis Today**, v. 383, p. 216–225, 2022.

LÄMMERMANN, M. *et al.* Periodic open cellular structures (POCS) for intensification of multiphase reactors: Liquid holdup and two-phase pressure drop.

**Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 126, p. 178–189, 2018.

LE, T. A. *et al.* CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 12, p. 3085–3091, 2017.

LEBLANC, Y. *et al.* Determination of dissolved gases and furan-related compounds in transformer insulating oils in a single chromatographic run by headspace / capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 657, p. 111–118, 1993.

LEE, W. J. *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review. **Catalysis Today**, v. 368, p. 2–19, 2021.

LEE, Y. H. *et al.* Role of oxide support in Ni based catalysts for CO<sub>2</sub> methanation The CO<sub>2</sub> methanation reaction of reduced and unreduced Ni based CeO. **RSC Advances**, v. 11, n. 17648, p. 1–10, 2021. Disponível em: Acesso em: 29 jul. 2023.

LEE, R.; SOHN, J. M. A study on the effect of the CO<sub>2</sub> /steam mixtures and the addition of natural minerals on the reactivity of Adaro coal gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 74, p. 31852–31863, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.280>. Acesso em: 19 ago. 2023.

LEVIKHIN, A. A.; BORYAEV, A. A. High-temperature reactor for hydrogen production by partial oxidation of hydrocarbons. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 72, p. 28187–28204, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.459>. Acesso em: 19 ago. 2023.

LI, W. *et al.* A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. **RSC Advances**, v. 8, n. 14, p. 7651–7669, 2018.

LI, T. *et al.* Effect of support calcination temperature on the catalytic properties of Ru/Ce 0.8 Zr 0.2 O<sub>2</sub> for methanation of carbon dioxide. **JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 42, n. 12, p. 1440–1446, 2014. Disponível em: Acesso em: 9 ago. 2023.

LI, J. *et al.* Enhanced methanation over aerogel NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a magnetic fluidized bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 20, p. 6647–6654, 2013.

LI, S. *et al.* Preparation of bimetallic Ni@Ru nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub> and their catalytic performance for CO methanation. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2167–2178, 2018.

LI, Z. *et al.* Sulfur-Tolerant Molybdenum Carbide Catalysts Enabling Low-Temperature Stabilization of Fast Pyrolysis Bio-oil. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9585–9594, 2017.

LI, Y.; LU, G.; MA, J. Highly active and stable nano NiO-MgO catalyst encapsulated by silica with core-shell structure for CO<sub>2</sub> methanation. **RSC Adv**, v. 4, p. 17420–17428, 2014.

LIN, J. *et al.* Preparation of Ni based mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with enhanced CO<sub>2</sub> methanation performance. **RSC Advances**, v. 9, n. 15, p. 8684–8694, 2019.

LINDSEY, R. **Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide**. 2022. Disponível em: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Acesso em: 18 fev. 2023.

LIU, Q. *et al.* Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO<sub>2</sub> methanation with enhanced catalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 10, p. 4893–4901, 2018.

LIU, H. *et al.* Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 703–707, 2012.

LIU, P. *et al.* The effects of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio on soot formation for autothermal reforming of methane at elevated pressure. **Combustion and Flame**, p. 112379, 2022.

LIU, T.; TEMUR, H.; VESER, G. Autothermal reforming of methane in a reverse-flow reactor. **Chemical Engineering and Technology**, v. 32, n. 9, p. 1358–1366, 2009.

LÜCHINGER, M. B. **Synthesis and Functionalization of Meso-porous Silica and its Application as a Support for Immobilized Metal Catalysts**. 2004. 1–175 f. - SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH, Zürich, 2004.

LUONG, J. *et al.* Applications of planar microfluidic devices and gas chromatography for complex problem solving. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 1, p. 182–191, 2013.

LUONG, Jim *et al.* Gas Chromatography with in Situ Catalytic Hydrogenolysis and Flame Ionization Detection for the Direct Measurement of Formaldehyde and Acetaldehyde in Challenging Matrices. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 23, p. 13855–13859, 2018.

LUONG, J. *et al.* In situ methanation with flame ionization detection for the determination of carbon dioxide in various matrices. **Analytical Methods**, v. 10, n. 10, p. 1275–1279, 2018.

MA, J. *et al.* Study on the effect of landfill gas on aerobic municipal solid waste degradation: Lab-scale model and tests. **Science of The Total Environment**, p. 161875, 2023.

MABIDI, T. J. *et al.* Preparation and characterization of acid-leached diatomaceous earth for application in the treatment of oily wastewater. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 132, 2023.

MACE, M. J.; VERHEYEN, R. Loss, damage and responsibility after COP21: All options open for the Paris agreement. **Review of European, Comparative and International Environmental Law**, v. 25, n. 2, p. 197–214, 2016.

MACIEL, C. G. *et al.* Effect of nature of ceria support in CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for PROX-CO reaction. **Fuel**, v. 97, p. 245–252, 2012. Disponível em: Acesso em: 17 set. 2023.

MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. Santa Catarina: Editora UFSC, 2004. v. 1

MANISALIDIS, I. *et al.* Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, 2020.

MANSOUR, H.; IGLESIA, E. Mechanistic Connections between CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation on Dispersed Ruthenium Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 30, p. 11582–11594, 2021.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 1–17, 2006.

MÉNDEZ-MATEOS, D. *et al.* A study of deactivation by H<sub>2</sub>S and regeneration of a Ni catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, during methanation of CO<sub>2</sub>. Effect of the promoters Co, Cr, Fe and Mo. **RSC Advances**, v. 10, n. 28, p. 16551–16564, 2020.

MENG, F. *et al.* Mesoporous nano Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation in a continuously stirred tank reactor. **Catalysis Communications**, v. 164, 2022.

MIGUEL, C. V. *et al.* Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams - A thermodynamic study. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 1–8, 2015.

MÜLLER, K. *et al.* Sabatier based CO<sub>2</sub>-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. **Energy Procedia**, v. 40, p. 240–248, 2013.

NAVARRO, J. C. *et al.* Policies and motivations for the CO<sub>2</sub> valorization through the sabatier reaction using structured catalysts. A review of the most recent advances. **Catalysts**, v. 8, n. 12, 2018.

NAVARRO, J. C. *et al.* Ru–Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structured catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. **Renewable Energy**, v. 161, p. 120–132, 2020.

NESTERENKO, P. N. 3D printing in analytical chemistry: Current state and future. *In:* , 2020. **Pure and Applied Chemistry**. De Gruyter Open Ltd, 2020. p. 1341–1355.

NIEMANTSVERDIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. v. 1

NITOPI, S. *et al.* Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 12, p. 7610–7672, 2019.

NUNES, L. J. R. The Rising Threat of Atmospheric CO<sub>2</sub>: A Review on the Causes, Impacts, and Mitigation Strategies. **Environments - MDPI**, v. 10, n. 4, 2023.

NYACOL NANO TECHNOLOGIES INC. **Nyacol**. 2023. Disponível em: <https://www.nyacol.com/>. Acesso em: 14 out. 2023.

OCAMPO, F. *et al.* CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Ceria-Zirconia catalysts: Effect of preparation and operating conditions. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 19, n. 1, 2011.

OLIVEIRA, E. *et al.* Development of a semiconductor tree branch-like photoreactor for textile industry effluent treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 64360–64373, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15522-w>.

OSSILA LTD. **Dip Coater | Low Price Precision Dip Coating | Ossila**. 2023. Disponível em: <https://www.ossila.com/en-us/products/dip-coater>. Acesso em: 15 out. 2023.

PALMA, V. *et al.* Recent advances in structured catalysts preparation and use in water-gas shift reaction. **Catalysts**, v. 9, n. 12, 2019.

PALMA, V.; PISANO, D.; MARTINO, M. The influence of the textural properties of aluminum foams as catalyst carriers for water gas shift process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 37, p. 23517–23525, 2017.

PASETTO, L. V. *et al.* Aldehydes gas ozonation monitoring: Interest of SIFT/MS versus GC/FID. **Chemosphere**, v. 235, p. 1107–1115, 2019.

PERKINS, G. Underground coal gasification À Part II: Fundamental phenomena and modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 67, p. 234–274, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2018.03.002>. Acesso em: 19 ago. 2023.

RAHMANI, S.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Preparation of Ni-M (M: La, Co, Ce, and Fe) catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 38, n. 1, p. 118–126, 2019.

RAZZAQ, R. *et al.* Catalytic methanation of CO and CO<sub>2</sub> in coke oven gas over Ni-Co/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 6, p. 2247–2256, 2013a.

RAZZAQ, R. *et al.* Co-methanation of carbon oxides over nickel-based CexZr1-xO<sub>2</sub> catalysts. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 11, p. 6955–6961, 2013b.

RESTEK CORPORATION. Using a Methanizer for CO and CO<sub>2</sub> Analysis at Low Levels. 2019.

REYNOLDS, A. J. *et al.* Evaluation of methods for monitoring MEA degradation during pilot scale post-combustion capture of CO<sub>2</sub>. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 39, p. 407–419, 2015.

RIBEIRO, A. T. S. *et al.* Improvement of Ni-based catalyst properties and activity for dry reforming of methane by application of all-in-one preparation method. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 3568–3581, 2023.

RIBEIRO, L. N. *et al.* Residue-based TiO<sub>2</sub>/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 147, 2020.

RIEBEEK, H.; SIMMON, R. **The Carbon Cycle**. 2011. Disponível em: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>. Acesso em: 18 fev. 2023.

RODRIGUES, K. C. S. *et al.* Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO<sub>2</sub> stripping for bioethanol production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 77–88, 2018.

RÖNSCH, S. *et al.* Review on methanation - From fundamentals to current projects. **Fuel**, v. 166, p. 276–296, 2016.

RUSSELL, M. G. *et al.* Monolithic Silica Support for Immobilized Catalysis in Continuous Flow. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 362, n. 2, p. 314–319, 2020. Disponível em: Acesso em: 2 set. 2023.

SAAD, J. M.; WILLIAMS, P. T. Manipulating the H<sub>2</sub>/CO ratio from dry reforming of simulated mixed waste plastics by the addition of steam. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 331–338, 2017. Disponível em: Acesso em: 3 fev. 2023.

SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. Nouvelles synthèses du méthane. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 82, p. 514–516, 1902.

SADAKA, S.; SHARARA, M.; UBHI, G. Performance Assessment of an Allothermal Auger Gasification System for On-Farm Grain Drying. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 04, n. 01, p. 19–32, 2014.

SAITO, M.; ANDERSON, R. B. The Activity of Several Molybdenum Compounds for the Methanation of CO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 67, p. 296–302, 1981.

SÁNCHEZ, B. *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental** **66**, v. 66, p. 295–301, 2006. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb). Acesso em: 17 set. 2023.

SANG JOON CHOE *et al.* Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO<sub>2</sub>. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 26, n. 11, p. 1682–1688, 2005.

SANTOS, M. R. G.; SÍGOLO, J. B. MEV como ferramenta na determinação de sais formados em uma lagoa salina no Pantanal. Estudo de Caso. **Geochimica Brasiliensis**, Búzios/RJ, v. 33, n. 1, p. 121–132, 2019.

SANZ, O. *et al.* Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 1–2, p. 166–175, 2008.

SCHWIDEROWSKI, P.; RULAND, H.; MUHLER, M. Current developments in CO<sub>2</sub> hydrogenation towards methanol: A review related to industrial application. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 38, p. 100688, 2022.

SERRER, M. A. *et al.* Structural dynamics in Ni-Fe catalysts during CO<sub>2</sub> methanation-role of iron oxide clusters. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 22, p. 7542–7554, 2020.

SHAH, J.; MISHRA, B. IoT enabled environmental monitoring system for smart cities. **2016 International Conference on Internet of Things and Applications, IOTA 2016**, p. 383–388, 2016.

SHEN, L. *et al.* Essential role of the support for nickel-based CO<sub>2</sub> methanation catalysts. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 24, p. 14581–14591, 2020.

SHEN, G. *et al.* Evaluating the Performance of Household Liquefied Petroleum Gas Cookstoves. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 904–915, 2018.

SHIMADZU EUROPA. In-Jet Methanizer for GC-2030 \_ SHIMADZU EUROPA. <https://www.shimadzu.eu/methanizer>, p.1–3, 7 jun. 2022.

SIDHU, N. *et al.* On the Intrinsic Reaction Kinetics of Polypropylene Pyrolysis. **Matter**, v. 6, n. 10, p. 3413–3433, 2023.

SIDHU, T. P. K.; ROY, S. Optimal design of washcoated monolith catalyst for compact, heat -integrated ethanol reformers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 11472–11487, 2019.

SIGRIST, M. W. *et al.* Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 90, n. 2, p. 289–300, 2008.

SILVA, V. M. *et al.* A gas chromatography method for simultaneous quantification of inorganic gases and light hydrocarbons generated in thermochemical processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 6, p. 1143–1150, 2021.

SINGH, H. *et al.* A critical review of technologies, costs, and projects for production of carbon-neutral liquid e-fuels from hydrogen and captured CO<sub>2</sub>. **Energy Advances**, v. 1, n. 9, p. 580–605, 2022.

SOUBAIHI, R. M. Al; SAOUD, K. M.; DUTTA, J. Critical review of low-temperature CO oxidation and hysteresis phenomenon on heterogeneous catalysts. **Catalysts**, v. 8, n. 12, 2018.

SPANJERS, C. S. *et al.* Increasing flame ionization detector (FID) sensitivity using post-column oxidation–methanation. **Analytical Methods**, v. 9, n. 12, p. 1928–1934, 2017.

SRI INSTRUMENTS. Large Capacity Methanizer Installation. Starting May 1, 2019 SRI GCs that have a methanizer equipped FID detector will be supplied with a Large Capacity methanizer which can hold much more of the nickel catalyst than the

previous version. To replace the original 1/8" methanizer with the Large Capacity (LCM) methanizer remove the insulation from the FID methanizer detector. Save the insulation for later re-install. The insulation is spun borosilicate glass, not asbestos. p.1–12, 2019. Disponível em: [www.srigc.com](http://www.srigc.com).

SRI INSTRUMENTS. Product Catalog. Torrance, p.1–93, 2022.

STANGELAND, K. *et al.* CO<sub>2</sub> Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. *In:* , 2017. **Energy Procedia**. Elsevier Ltd, 2017. p. 2022–2027.

STEIN, T. Carbon dioxide now more than 50% higher than pre-industrial levels. **National Oceanic and Atmospheric Administration**, 2022. Disponível em: <https://www.noaa.gov/news-release/carbon-dioxide-now-more-than-50-higher-than-pre-industrial-levels>. Acesso em: 14 jan. 2024.

STRUCKS, P.; FAILING, L.; KALUZA, S. A Short Review on Ni-Catalyzed Methanation of CO<sub>2</sub>: Reaction Mechanism, Catalyst Deactivation, Dynamic Operation. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 93, n. 10, p. 1526–1536, 2021.

SUTYGINA, A. *et al.* Manufacturing of open-cell metal foams by the sponge replication technique. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 882, n. 1, 2020.

SWINNERTON, J. W.; LINNENBOM, V. J.; CHEEK, C. H. A SENSITIVE GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR DETERMINING CARBON MONOXIDE IN SEAWATER. **Limnology and Oceanography**, v. 13, n. 1, p. 193–195, 1968.

TAO, Y.; PESCARMONA, P. P. Nanostructured oxides synthesised via scCO<sub>2</sub>-assisted sol-gel methods and their application in catalysis. **Catalysts**, v. 8, n. 5, 2018.

TAUB, D. Effects of rising atmospheric concentrations of carbon dioxide on plants Plant. **Nature Education**, 2010.

TEH, L. P. *et al.* Catalytic CO methanation over mesoporous ZSM5 with different metal promoters. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 1, p. 228–237, 2019.

TEOH, W. Y. *et al.* Methanation of carbon monoxide over promoted flame-synthesized cobalt clusters stabilized in zirconia matrix. **Journal of Catalysis**, v. 326, p. 182–193, 2015.

TESARIK, K.; KREJCI, M. CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF CARBON MONOXIDE BELOW THE 1 ppm LEVEL. **Journal of Chromatography**, v. 91, p. 539–544, 1974. Disponível em: Acesso em: 11 nov. 2023.

THERDTHIANWONG, S.; SIANGCHIN, C.; THERDTHIANWONG, A. Improvement of coke resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming by ZrO<sub>2</sub> addition. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 160–168, 2008. Disponível em: Acesso em: 1 jul. 2022.

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **TRACE 1310 Auxiliary Oven: Methanizer Assembly User Guide**. Waltham: THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2014.

THIELMANN, E.; CAVALCANTE, R. M.; YOUNG, A. F. Simulation and economic evaluation of different process alternatives for the fermentation and distillation steps of ethanol production. **Energy Conversion and Management**, v. 265, 2022.

TOHDEE, K. *et al.* A comparative performance of heterogeneous catalyst derived from diatomaceous earth, empty fruit bunch, and montmorillonite treated by acid and metal oxide for ethyl lactate production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 142, 2023.

TONGNAN, V. *et al.* Process intensification of methane production via catalytic hydrogenation in the presence of ni-ceo<sub>2</sub>/cr<sub>2</sub>o<sub>3</sub> using a micro-channel reactor. **Catalysts**, v. 11, n. 10, 2021.

TORRES GALVIS, H. M. *et al.* Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 39, p. 16207–16215, 2012.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 17, p. 3393–3403, 2005.

TSIOTSIAS, A. I. *et al.* Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. **Nanomaterials**, v. 11, n. 28, p. 1–34, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.3390/nano11010028>. Acesso em: 29 jul. 2023.

TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 12, p. 4166–4177, 2007.

UETA, I. *et al.* Rapid Temperature-Programmed Separation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on a Packed Capillary Column in Gas Chromatography: Application to the Evaluation of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. **Analytical Sciences**, v. 29, p. 673–676, 2013.

US EPA. **Carbon Monoxide Trends**. 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-trends/carbon-monoxide-trends>. Acesso em: 18 fev. 2023.

VAN DER LAAN, S.; NEUBERT, R. E. M.; MEIJER, H. A. J. A single gas chromatograph for accurate atmospheric mixing ratio measurements of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub> and CO. **Atmos. Meas. Tech**, v. 2, p. 549–559, 2009. Disponível em: [www.atmos-meas-tech.net/2/549/2009/](http://www.atmos-meas-tech.net/2/549/2009/).

VAN NOYEN, J. *et al.* Catalyst design with porous functional structures. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 154, p. 93–102, 2011.

VANNICE, M. A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. **Catalysis Reviews**, v. 14, n. 1, p. 153–191, 1976.

VON SCHNEIDEMESSER, E. *et al.* **Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change**. American Chemical Society, 2015.

VRBKOVÁ, E. *et al.* Aldol condensation of benzaldehyde and heptanal: a comparative study of laboratory and industrially prepared Mg–Al mixed oxides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 1, p. 166–173, 2018.

VRIJBURG, W. L. *et al.* Ceria-zirconia encapsulated Ni nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation. **Cite this: Catal. Sci. Technol**, v. 9, p. 5001, 2019. Disponível em: Acesso em: 1 ago. 2023.

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

WASSON-ECE INSTRUMENTATION. **Refinery Gas Analysis by Gas Chromatography**. Fort Collins: WASSON-ECE INSTRUMENTATION, 2019. Disponível em: [www.Wasson-ECE.com](http://www.Wasson-ECE.com).

WATANABE, T. *et al.* Simplification of determination method for standard materials using post-column reaction GC/FID. **Talanta**, v. 72, n. 5, p. 1655–1658, 2007.

WEATHERBEE, G. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Group VIII Metals II. Kinetics and Mechanism of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Nickel. **Journal of Catalysis**, v. 77, p. 460–472, 1982.

WENTRCEK, P. W. *et al.* Deactivation of Alumina-Supported Nickel and Ruthenium Catalysts by Sulfur Compounds'. **Journal of Catalysis**, v. 61, p. 232–241, 1980.

WOO, H. K. *et al.* STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND ACTIVITY STUDIES ON Ni/Co BIMETALLIC CATALYSTS. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 59, p. 83–95, 1990.

XIUQI, L. *et al.* Determination of trace amounts of permanent gases in ultra pure hydrogen by gas chromatography. **Fresenius Z Anal Chem**, v. 331, p. 520–524, 1988.

YACCATO, K. *et al.* Competitive CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 1, p. 30–48, 2005.

YAO, Y. *et al.* Preparation of highly dispersed supported Ni-Based catalysts and their catalytic performance in low temperature for CO methanation. **Carbon Resources Conversion**, v. 3, p. 164–172, 2020.

YOU, X. *et al.* Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bimetallic Catalysts for CH<sub>4</sub> Steam Reforming: Elucidating the Role of Co for Improving Coke Resistance. **ChemCatChem**, v. 6, n. 12, p. 3377–3386, 2014. Disponível em: Acesso em: 1 jul. 2022.

ZAHRADNIK, R. L.; GRACE, R. J. Chemistry and Physics of Entrained Coal Gasification. *In*: MASSEY, L. G. (org.). **Coal Gasification**.

Washington: American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry., 1974. p. 126–144. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

ZAREI-JELYANI, F. *et al.* Synthesis and application of Ni-Co bimetallic catalysts supported on hollow sphere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in steam methane reforming. **Fuel**, v. 324, p. 124785, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236122016301>. Acesso em: 1 jul. 2022.

ZBIETA BOGDAN, E.; MICHORCZYK, P. 3D Printing in Heterogeneous Catalysis-The State of the Art. **Materials**, v. 13, p. 4534–4557, 2020. Disponível em: [www.mdpi.com/journal/materials](http://www.mdpi.com/journal/materials). Acesso em: 25 ago. 2023.

ZEEUW, J. de; LUONG, J. Developments in stationary phase technology for gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 594–607, 2002.

ZHANG, H. *et al.* Coating of open cell foams. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 27, p. 9250–9259, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 13 out. 2023.

ZHANG, J. *et al.* Effect of MoO<sub>3</sub> on structures and properties of Ni-SiO<sub>2</sub> methanation catalysts prepared by the hydrothermal synthesis method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 41, p. 14533–14544, 2013.

ZHOU, W. *et al.* **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. New York: Springer, 2006.

ZHU, P. *et al.* Elevated atmospheric CO<sub>2</sub> negatively impacts photosynthesis through radiative forcing and physiology-mediated climate feedback. **Geophysical Research Letters**, v. 44, n. 4, p. 1956–1963, 2017.

ZHU, X. *et al.* Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 1–2, p. 132–140, 2008.

ŻOGAŁA, A. Equilibrium Simulations of Coal Gasification – Factors Affecting Syngas Composition. **Journal of Sustainable Mining**, v. 13, n. 2, p. 30–38, 2014.

## APÊNDICE A - ARTIGO PUBLICADO EM REVISTA

O presente trabalho foi publicado na revista Chemical Engineering and Processing – Process Intensification (ISSN 0255-2701) em fevereiro de 2023. Segundo informações publicadas pela CAPES, a revista tem um Fator de Impacto (2021) de 4.264 e sua classificação Qualis (2016-2020) é A1. Link para a publicação [disponível aqui](#).



Chemical Engineering and Processing - Process  
Intensification  
Available online 8 February 2023, 109312  
In Press, Journal Pre-proof [What's this?](#)

### Structured catalyst used in gas chromatography for carbon oxides methanation

Felipe Chagas, Emerson Felipe M. da Silva, Calmy M. B. M. Barbosa, Luciano C. Almeida  

Show more 

 Outline |  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109312>

[Get rights and content](#)

#### Highlights

- Process intensification based on the use of structured systems
- New technology is an enabler for users operating the gas chromatographs
- A unique system, easy to produce, more active and selectivity and quick to replace
- New methanizer using metallic foams coated with a catalyst for the hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>
- Synthesized catalyst more active than commercial one

#### Abstract

Carbon oxides concentrations are monitored in many industrial plants, and gas chromatographs (GC) have a significant space to quantify those compounds. Commercial GC methanizers are usually packaged with a Ni-based catalyst powder (CAT C), and GC specifications limit the operational temperature. The present work created a structured catalytic cartridge as an alternative to the standard powder bed methanizers. Comparing the catalytic activities and methane selectivity between synthesized and commercial catalysts showed that CAT S performed much better than CAT C. The evaluation of the mass of CAT S necessary for the washcoating process on the substrate, showed that 100 mg is sufficient to keep high conversions and selectivity of the carbon oxides to methane. The CAT S catalyst was deposited on FeCrAlloy metal foams of different porosities (40 and 60 ppi), and the coating process proved to be homogeneous, efficient and reproducible. The catalytic tests of 60 ppi structured catalyst (CAT S E60) showed better activity, when compared with CAT C and 40 ppi (CAT S E40), indicating the CAT S E60 is a natural substitute for commercial GC methanizer, due to its catalytic and chromatograph performance.

Graphical abstract

## APÊNDICE B - PATENTE DEPOSITADA

Os cartuchos de metanação foram desenvolvidos usando uma tecnologia inovadora, por isso, foi depositada uma patente para garantir a propriedade intelectual.



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021007484-1 A2



(22) Data do Depósito: 19/04/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 25/10/2022

(54) Título: CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA

(51) Int. Cl.: B01J 23/755; B01J 37/02; C01B 3/40; C01B 3/48.

(52) CPC: B01J 23/755; B01J 37/0225; C01B 3/40; C01B 3/48.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) Inventor(es): LUCIANO COSTA ALMEIDA; FELIPE GIOVANNI GALVÃO NASCIMENTO DAS CHAGAS.

(57) Resumo: CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA. A presente invenção propõe o desenvolvimento catalisador estruturado para uso em metanadores dos cromatôgrafos gasosos (GCs). Mais especificamente, o catalisador estruturado está constituído basicamente de um catalisador em pó e uma estrutura metálica. Um catalisador em pó sintetizado foi o Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando o método de coprecipitação, desde que seja capaz de converter todo os óxidos de carbono seletivamente a metano sem alterar as condições usualmente empregadas no metanadores dos GCs. O substrato utilizado foi uma estrutura do tipo espuma metálica, de geometrias compatíveis com dimensões do metanador, sem a necessidade de quaisquer alterações de natureza física, eletrônica ou outras. Para depositar o catalisador de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a espuma, foi preparado uma suspensão estável. A patente fornece uma metodologia de depósito do catalisador de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a espuma, constituída de quatro etapas: preparo da suspensão, depósito do catalisador sobre a espuma, eliminação do excesso e calcinação. A invenção também fornece o preparo de uma suspensão contém o catalisador, aditivos, tais como álcool polivinílico, alumina coloidal e ácido nítrico. Todos os componentes presentes na suspensão têm suas quantidades otimizadas para obtenção de uma suspensão estável, fácil (...).



	Acesso à informação	Participe	Serviços	Legislação	Canais
--	---------------------	-----------	----------	------------	--------

Instituto Nacional da  
**Propriedade Industrial**  
Ministério da Economia

Consulta à Base de Dados do INPI

[ Início | Ajuda? ]

» Consultar por: Base Patentes | Finalizar Sessão 1/1

Meus Pedidos

**Depósito de pedido nacional de Patente**

(21) Nº do Pedido: **BR 10 2021 007484 1 A2**

(22) Data do Depósito: 19/04/2021

(43) Data da Publicação: 25/10/2022

(47) Data da Concessão: -

(51) Classificação IPC: B01J 23/755 ; B01J 37/02 ; C01B 3/40 ; C01B 3/48

(52) Classificação CPC: B01J 23/755 ; B01J 37/0225 ; C01B 3/40 ; C01B 3/48

(54) Título: CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA

CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA. A presente invenção propõe o desenvolvimento catalisador estruturado para uso em metanadores dos cromatógrafos gasosos (GCs). Mais especificamente, o catalisador estruturado está constituído basicamente de um catalisador em pó e uma estrutura metálica. Um catalisador em pó sintetizado foi o Ni-Co-Al2O3 usando o método de coprecipitação, desde que seja capaz de converter todo os óxidos de carbono seletivamente a metano sem alterar as condições usualmente empregadas no metanadores dos GCs. O substrato utilizado foi uma estrutura do tipo espuma metálica, de geometrias compatíveis com dimensões do metanador, sem a necessidade de quaisquer alterações de natureza física, eletrônica ou outras. Para depositar o catalisador de Ni-Co-Al2O3 sobre a espuma, foi preparado uma suspensão estável. A patente fornece uma metodologia de depósito do catalisador de Ni-Co-Al2O3 sobre a espuma, constituída de quatro etapas: preparo da suspensão, depósito do catalisador sobre a espuma, eliminação do excesso e calcinação. A invenção também fornece o preparo de uma suspensão contém o catalisador, aditivos, tais como álcool polivinílico, alumina coloidal e ácido nítrico. Todos os componentes presentes na suspensão têm suas quantidades otimizadas para obtenção de uma suspensão estável, fácil de depositar e aderente. Três tipos de catalisadores foram testados no metanador do GC: um catalisador comercial (usado atualmente), e os catalisadores preparados nesta invenção, Ni-Co-Al2O3 e Ni-Co-Al2O3 depositado sobre a espuma metálica. O Ni-Co-Al2O3 se mostrou mais ativo e seletivo na reação de metanação do que o catalisador comercial sob diferentes condições reacionais. O catalisador estruturado, Ni-Co-Al2O3 sobre espuma metálica, apresentou resultados semelhantes ao catalisador em pó de NiCo-Al2O3 na reação de metanação de óxidos de carbono. Além disso, o uso de um catalisador estruturado nos metanadores dos GCs facilita a usabilidade do insumo, catalisador usado no metanador.

(57) Resumo:

(71) Nome do Depositante: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (BR/PE)

(72) Nome do Inventor: LUCIANO COSTA ALMEIDA / FELIPE GIOVANNI GALVÃO NASCIMENTO DAS CHAGAS

Anulidades ?

Petições ?

Serviço	Pgo	Protocolo	Data	Imagens	Cliente	Delivery	Data
206	<input checked="" type="checkbox"/>	870210065389	19/07/2021	-	-	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO	-
200	<input checked="" type="checkbox"/>	870210035642	19/04/2021	-	-	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO	-

Anulidade

Outros

Clique aqui para ter acesso as petições do processo ?

Publicações ?

RP1	Data RP1	Despacho	Img	Complemento do Despacho
2703	25/10/2022	3.1	-	-
2641	17/08/2021	2.1		-
2633	22/06/2021	2.5		Teor da exigência disponível no parecer (pdf) - acesse: Buscaweb no Portal do INPI. Prazo para cumprimento - 30 (Trinta) dias corridos contados do 1º dia útil após essa publicação (não confunda o prazo de 30 dias, com 1 mês ou com 31 dias). Protocolo a petição de cumprimento - Guia de Recolhimento da União (GRU) de código 206 (Cumprimento de exigência formal preliminar) + documentos corrigidos, de acordo com o parecer. O pedido com exigência não cumprida ou cumprida fora do prazo não será aceito e terá sua numeração anulada.
2625	27/04/2021	2.10	-	Número de Protocolo '870210035642' em 19/04/2021 19:05 (WB)

Dados atualizados até 23/01/2024 - Nº da Revista: 2768

Documentos Publicados

## APÊNDICE C - BALANÇO DE MASSAS DAS REAÇÕES DE METANAÇÃO

Os resultados obtidos do balanço de massas da metanação de CO e CO<sub>2</sub>, usando o CAT A em pó e a massa de 1 mg, estão nas tabelas abaixo

Tabela A-1 – Frações molares de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e outros dos balanços de massas para a reação de CO<sub>2</sub> em várias vazões, usando o CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A.

Vazão	Produtos	CAT C- (%)			CAT H <sub>2</sub> O (%)			CAT A (%)		
		400 °C	375 °C	325 °C	400 °C	375 °C	325 °C	400 °C	375 °C	325 °C
10 ml/min	CO	80,9	83,7	84,5	60,2	75,7	82,7	47,3	57,2	78,1
	CH <sub>4</sub>	4,3	1,3	0,3	23,8	8,4	1,7	37,4	28,1	6,8
	CO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2	2,3	0,8	0,3	3,8	2,2	0,2
	Outros	14,6	14,8	15,1	13,7	15,2	15,4	11,5	12,6	14,9
20 ml/min	CO	82,1	84,0	84,8	66,4	76,7	83,2	58,2	67,2	80,1
	CH <sub>4</sub>	3,2	1,3	0,3	18,2	7,8	1,5	26,9	18,2	4,7
	CO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,1	1,5	0,7	0,2	2,4	1,1	0,2
	Outros	14,6	14,5	14,8	13,9	14,8	15,1	12,4	13,5	15,0
30 ml/min	CO	83,3	84,8	85,3	71,4	78,9	84,0	64,9	71,9	81,0
	CH <sub>4</sub>	2,1	0,8	0,2	13,1	5,9	1,0	20,2	13,5	3,9
	CO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,1	1,2	0,5	0,1	1,8	0,5	0,2
	Outros	14,4	14,3	14,4	14,4	14,7	14,9	13,1	14,1	14,9
50 ml/min	CO	84,4	85,7	86,1	75,0	81,1	84,9	70,6	74,9	82,0
	CH <sub>4</sub>	1,5	0,6	0,1	9,9	4,5	0,8	14,7	10,1	2,9
	CO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,9	0,4	0,0	0,9	0,6	0,1
	Outros	13,9	13,7	13,6	14,2	14,1	14,2	13,8	14,4	15,0
70 ml/min	CO	84,9	86,4	86,9	76,2	82,4	85,7	73,5	78,4	83,6
	CH <sub>4</sub>	1,3	0,4	0,1	8,5	3,8	0,6	11,7	7,2	1,8
	CO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,7	0,3	0,1	1,1	0,3	0,1
	Outros	13,6	13,0	12,9	14,6	13,5	13,5	13,6	14,1	14,6

Fonte: O Autor (2024).

Tabela A-2 – Frações molares de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e outros dos balanços de massas para a reação de CO<sub>2</sub> em várias vazões, usando o CAT C, CAT H<sub>2</sub>O e CAT A.

Vazão	Produtos	CAT C- (%)			CAT H <sub>2</sub> O (%)			CAT A (%)		
		400 °C	375 °C	325 °C	400 °C	375 °C	325 °C	400 °C	375 °C	325 °C
10 ml/min	CO	5,3	2,7	0,5	16,7	11,8	4,4	13,5	7,4	4,1
	CH <sub>4</sub>	1,3	0,7	0,2	10,9	7,2	2,3	22,1	13,3	7,4
	CO <sub>2</sub>	71,2	74,4	77,2	51,0	59,4	71,3	47,3	58,1	66,6
	Outros	22,2	22,2	22,1	21,4	21,6	21,9	17,1	21,2	21,9
20 ml/min	CO	3,9	2,0	0,2	12,0	8,8	3,3	8,8	5,4	2,9
	CH <sub>4</sub>	1,0	0,5	0,1	7,5	5,3	1,8	13,5	8,5	4,8
	CO <sub>2</sub>	73,0	75,5	77,8	59,1	64,5	73,2	57,0	64,5	70,3
	Outros	22,0	22,0	21,9	21,4	21,4	21,7	20,7	21,6	22,1
30 ml/min	CO	2,8	1,3	0,1	8,7	6,8	2,3	7,4	4,3	2,3
	CH <sub>4</sub>	0,5	0,3	0,0	3,8	2,8	0,9	10,6	6,1	3,7
	CO <sub>2</sub>	74,9	76,6	78,3	65,9	68,7	75,2	61,0	67,6	71,8
	Outros	21,8	21,8	21,6	21,6	21,6	21,6	21,0	22,0	22,2
50 ml/min	CO	1,9	0,8	0,0	5,3	4,9	1,5	5,6	3,1	1,5
	CH <sub>4</sub>	0,3	0,1	0,0	2,2	1,8	0,6	5,5	3,2	1,7
	CO <sub>2</sub>	76,5	77,8	79,0	71,5	72,1	76,8	67,2	71,6	74,6
	Outros	21,3	21,2	21,0	21,1	21,2	21,1	21,6	22,2	22,3
70 ml/min	CO	1,4	0,6	0,0	3,6	4,0	1,1	4,5	2,4	1,1
	CH <sub>4</sub>	0,2	0,1	0,0	1,4	1,3	0,4	3,9	2,3	1,2
	CO <sub>2</sub>	77,7	78,7	79,6	74,4	74,1	78,0	70,1	73,4	75,7
	Outros	20,7	20,6	20,4	20,6	20,6	20,5	21,5	21,9	22,0

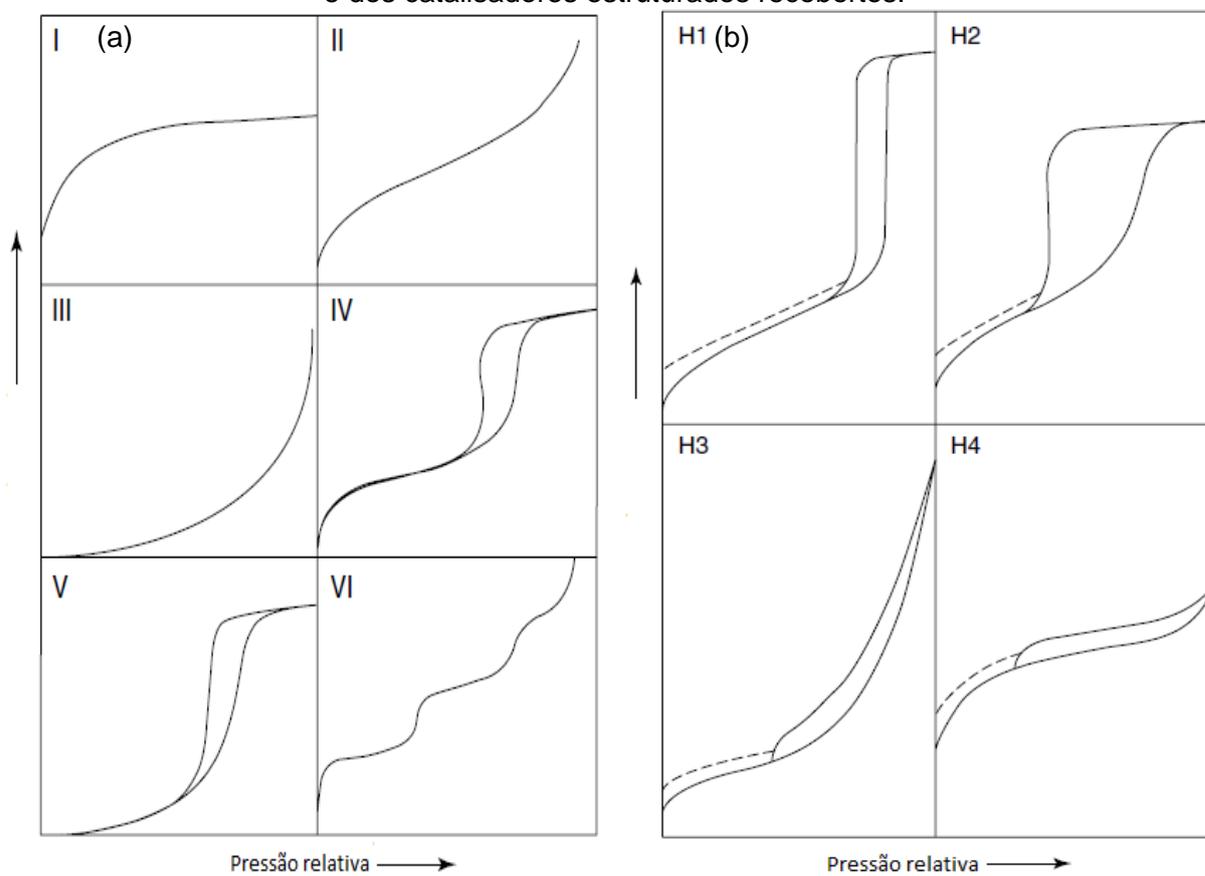
Fonte: O Autor (2024).

**APÊNDICE D - CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS**Tabela A-3 – Propriedades texturais do CAT A e do CAT A do *Scale Up*

Amostra	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
CAT A	220	0,464	1,8
CAT A – <i>scale up</i>	216	0,358	3,6

**ANEXO A – TIPOS DE ISOTERMAS DE FISISSORÇÃO**

Figura A.1 – Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (a) e distribuição de poros (b) do CAT A em pó e dos catalisadores estruturados recobertos.



Fonte: Adaptado de ERTL *et al*, 2008.