

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

**METANAÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL  
SUPPORTADOS E DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)**

TESE DE DOUTORADO

YAN RESING DIAS

Porto Alegre

2023

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

**METANAÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL  
SUPPORTADOS E DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)**

**Yan Resing Dias**

Tese de Doutorado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:

Pesquisa e Desenvolvimento de  
Processos

**Orientador:**

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

Porto Alegre

2023

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado *Metanação de CO<sub>2</sub> Utilizando Catalisadores de Níquel Suportados e Derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)* elaborado por Yan Resing Dias, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química

Comissão examinadora:

---

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

---

Prof. Dr. Fabiano Bernardi – IF/UFRGS

---

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno – DEQ/UFSCar

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ao Departamento de Engenharia Química e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por prover os meios de realização do curso e da Tese de Doutorado, e à CAPES e CNPq pelo fomento ao presente estudo.

Ao meu orientador, prof. Dr. Oscar William Perez Lopez, por oportunizar o desenvolvimento do trabalho no PROCAT, pelos ensinamentos passados, ideias compartilhadas, orientação nas atividades de pesquisa e na escrita dos artigos, e presença e atenção constantes no dia a dia do laboratório.

Aos componentes da banca avaliadora, prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Camila Ottonelli Calgaro, prof. Dr. Fabiano Bernardi e prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno, pelos questionamentos, ideias e sugestões valiosas que contribuíram na melhoria da presente Tese. A todos professores que ajudaram a construir a minha educação desde os primeiros anos até o presente momento, e aos técnicos do DEQUI pelo auxílio nos experimentos.

Aos colegas e amigos da pós-graduação do PROCAT, em especial à Dirléia, Morgana, Camila, Lucas, Isabele, Izabelly, Cíntia, Bruno, Cristine e Nailma, pela convivência, amizade e apoio mútuo. Por compartilharmos os bons e maus momentos, nas trocas diárias e nas pausas do café, vocês tornaram e tornam melhores cada dia e cada momento convividos. Aos colegas da iniciação científica que auxiliaram nos

experimentos. Aos amigos de longa data que estiveram presentes de diferentes formas ao longo dos anos.

À toda minha família, pelo incentivo, atenção e amor, por ajudar a superar cada desafio nessa caminhada, e por apoiar minhas escolhas. Agradecimentos especiais ao meu irmão Paolo, à minha cunhada Hellen, meus amados sobrinhos Enzo e Valentina e, claro, aos meus pais, Itamar e Mery Paula, por estarem ao meu lado em cada passo na minha vida e carreira. Por todas oportunidades que me deram e dão, para que pudesse chegar até aqui e ir além, todas conquistas são nossas. Amo todos vocês!

## RESUMO

O aumento da concentração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera terrestre em função do uso de combustíveis fósseis, tendo em vista a crescente demanda energética das atividades humanas, contribui fortemente para o aquecimento global e as mudanças climáticas, causando uma série de efeitos negativos sobre o meio-ambiente. A metanação de  $\text{CO}_2$  surge como uma interessante rota para a mitigação de emissões e reaproveitamento do  $\text{CO}_2$ , convertendo-o a metano ( $\text{CH}_4$ ) para uso como gás natural sintético (SNG), para obtenção de químicos de alto valor agregado, combustíveis e geração energética. No presente trabalho foram sintetizados catalisadores de Ni, suportados em  $\text{SiO}_2$  e promovidos com Cu via impregnação úmida, e catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Ni-Al ( $M^{\text{II}}/M^{\text{III}} = 0,5-4$ ), Ni-M-Al ( $M = \text{Li, Mg, Ca, La}$ ;  $M^{\text{II}}/M^{\text{III}} = 2$ ) e Ni-Ca-Al (3-33 mol% Ca) via co-precipitação, de forma a avaliar o ajuste de propriedades e seu desempenho catalítico. Em baixa proporção ( $\text{Ni}/\text{Cu} = 40$ ), foi possível obter uma conversão de 63,3% e seletividade para  $\text{CH}_4$  de 95,7% a 400 °C, minimizando efeitos negativos do Cu na metanação enquanto melhora as propriedades do catalisador. A adição de Cu facilitou a redução do Ni e a formação de cristalitos pequenos (12-15 nm). Para os catalisadores derivados de HDL, foram obtidos óxidos mistos ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_2\text{AlO}_4$ ) com elevadas área superficial, porosidade, dispersão e área metálica, além de pequenos tamanhos de cristalitos (3-7 nm). A máxima conversão de 92,3% e seletividade de 100% de  $\text{CH}_4$  foram atingidas pelo catalisador com  $M^{\text{II}}/M^{\text{III}} = 2$  a 300 °C, o que se deve à elevada presença de sítios básicos fracos e médios. A maior conversão do

catalisador com  $M^{II}/M^{III} = 1$  a 300-350 °C está relacionada à elevada dispersão metálica. A promoção com metais básicos demonstrou aumentar grandemente o número de sítios básicos fracos e médios, principalmente para os catalisadores com Mg e Ca, além de melhorar as demais propriedades dos materiais. Dessa forma, uma alta conversão de 74,3% foi atingida pelo catalisador contendo Ca em 200 °C, e conversões máximas de 86% para aqueles com Mg, Ca e La a 250 °C, com 100% de seletividade para CH<sub>4</sub>, em decorrência da basicidade dos materiais, proporcionando a condução do processo em baixas temperaturas com elevada atividade e menor gasto energético. De forma similar, o ajuste da proporção de Ca foi capaz de fornecer melhorias tanto no número de sítios ativos quanto na basicidade dos catalisadores, em virtude da forte interação entre os metais componentes, levando a um excelente desempenho catalítico a baixas temperaturas, com conversões de 79,4% a 200°C e máximo de 86,6% a 250 °C, com 100% de seletividade para CH<sub>4</sub>, para o catalisador contendo 6% (mol%) de Ca, sendo tal proporção capaz de evitar segregação parcial do promotor. Elevada estabilidade termocatalítica e resistência à desativação foram observadas para todos os materiais sintetizados, tanto por sinterização quanto por deposição de carbono. Logo, o presente estudo demonstrou que a adequada formulação dos catalisadores, em especial daqueles derivados de HDL, leva ao melhoramento de suas propriedades e atividade catalítica, e permitindo a conversão do CO<sub>2</sub> à CH<sub>4</sub> de forma eficiente e sustentável.

Palavras-chave: dióxido de carbono; hidrogenação à CH<sub>4</sub>; catalisadores impregnados; co-precipitação; hidrotalcitas; basicidade.

## ABSTRACT

The increasing carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentration in Earth's atmosphere due to fossil fuels usage, given the soaring energy demand of human activities, strongly contributes to global warming and climatic changes, causing a series of negative effects on the environment. CO<sub>2</sub> methanation emerges as an interesting route to mitigate emissions and reuse CO<sub>2</sub>, converting it to methane (CH<sub>4</sub>) to be used as synthetic natural gas (SNG) for high-valuable chemicals and fuels production and energy generation. In the present work, Ni catalysts were synthesized, supported on SiO<sub>2</sub>, and promoted by Cu via wet impregnation, and layered double hydroxides-derived (LDH) Ni-Al (M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = 0,5-4), Ni-M-Al (M = Li, Mg, Ca, La; M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = 2), and Ni-Ca-Al (3-33 mol% Ca) via co-precipitation, to evaluate the tuning of properties and catalytic performance. At low proportion (Ni/Cu = 40), high conversion of 63.3% and CH<sub>4</sub> selectivity of 95.7% were obtained at 400°C, minimizing Cu negative effects on methanation and improving the catalyst properties. Cu addition facilitated Ni reduction and small-sized crystallite formation (12-15 nm). For LDH-derived catalysts, mixed oxides (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Ni<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>) with high surface area, porosity, dispersion, and metallic area were obtained, besides small crystallite size (3-7 nm). A maximum conversion of 92.3% and 100% CH<sub>4</sub> selectivity were attained at 300 °C by M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = 2 catalyst due to the high weak and medium basic sites concentration. The high conversion of M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = 1 catalyst at 300-350 °C is related to its high metallic dispersion. Promotion by basic metals greatly improved their weak and medium basic sites number, mainly to Mg and Ca catalysts, whereas improving the other materials properties. Thus, a high

conversion of 74.3% was reached by the Ca-containing catalyst at 200 °C while obtaining the maximum conversions of nearly 86% to Mg, Ca and La-promoted ones at 250 °C, with 100% selectivity to CH<sub>4</sub>, due to the materials basicity, providing a process at low temperatures with high activity and lower energy expenditure. Similarly, the adjust on Ca proportion was able to provide improvements on both the number of active sites and the basicity of the catalysts, because of the strong interactions among the composing metals, leading to an excellent catalytic performance at low temperatures, with CO<sub>2</sub> conversions of 79.4% at 200 °C and maximum of 86.6% at 250 °C, with 100% of CH<sub>4</sub> selectivity, for the catalyst containing 6% (mol%) of Ca, where this proportion avoided the promoter partial segregation. High thermocatalytic stability and deactivation resistance to both sintering and carbon deposition were observed in all synthesized materials. Then, the present study demonstrated that a proper catalyst formulation, especially those LDH-derived, can further improve their properties and catalytic activity, allowing CO<sub>2</sub> conversion to CH<sub>4</sub> in an efficient and sustainable path.

Keywords: carbon dioxide; hydrogenation to CH<sub>4</sub>; impregnated catalysts; co-precipitation; hydrotalcites; basicity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> (a) Principais países consumidores de energia primária em 2021, (b) participação no consumo de energia por tipo de combustível em 2021 e (c) emissões totais de CO <sub>2</sub> (Gton) no período 2011-2021. Fonte: adaptado de (BP, 2022).....	27
<b>Figura 3.2.</b> Ciclo do carbono na conversão de energias renováveis. Fonte: adaptado de (LEE et al., 2021). .....	30
<b>Figura 3.3.</b> Possíveis rotas para a reação de metanação de CO <sub>2</sub> . Fonte: adaptado de (FAN; TAHIR, 2021). .....	33
<b>Figura 3.4.</b> Predição termodinâmica do efeito da pressão (a,b) e da razão H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (c,d) sobre a conversão de CO <sub>2</sub> e a seletividade para CH <sub>4</sub> com a temperatura. Fonte: adaptado de (GAO et al., 2012). .....	35
<b>Figura 3.5.</b> Propriedades de catalisadores desenvolvidos para a metanação de CO <sub>2</sub> . Fonte: adaptado de (HUSSAIN <i>et al.</i> , 2021). .....	38
<b>Figura 3.6.</b> Estrutura típica de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Fonte: adaptado de (BOUMERIAME et al., 2021).....	44
<b>Figura 3.7.</b> Sistema de co-precipitação para preparo de hidróxidos duplos lamelares (HDL) e óxidos mistos metálicos. Fonte: adaptado de (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). .....	47
<b>Figura 4.1.</b> Fluxograma representativo da preparação de catalisadores suportados por impregnação úmida.....	58
<b>Figura 4.2.</b> Fluxograma representativo da preparação de catalisadores derivados de HDL por co-precipitação.....	59

**Figura 4.3.** Esquema do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos. Fonte: (DIAS, 2019), adaptado de (SOUZA, 2010). .....66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Principais reações envolvidas na metanação de CO <sub>2</sub> . Fontes: (LIU <i>et al.</i> , 2022; MEBRAHTU <i>et al.</i> , 2019-). .....	33
<b>Tabela 3.2.</b> Metais divalentes e trivalentes e compostos aniônicos interlamelares possíveis em estruturas do tipo HDL.....	45
<b>Tabela 4.1.</b> Composições nominais dos catalisadores suportados e derivados de HDL sintetizados no presente estudo.....	56
<b>Tabela 4.2.</b> Parâmetros reacionais dos testes catalíticos em rampa e de estabilidade. ....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACS – *American Chemical Society Specifications*  
BET – *Brunauer-Emmett-Teller*  
BJH – *Barrett-Joyner-Halenda*  
BP – *British Petroil*  
CCS – *Carbon Capture and Storage*  
CCU – *Carbon Capture and Utilization*  
DME – *Dimetil Éter*  
DP – *Deposition-Precipitation*  
DR – *Dry Reforming*  
DRX/XRD – *Difração de Raios-X/X-Ray Diffraction*  
EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*  
EDTA – *Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético*  
FT – *Fischer-Tropsch*  
GC – *Gas Chromatograph*  
GHG – *Greenhouse Gases*  
GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*  
GL – *Gás Liquefeito*  
GNS/SNG – *Gás Natural Sintético/Synthetic Natural Gas*  
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*  
HDL/LDH – *Hidróxido Duplo Lamelar/Layered Double Hydroxide*  
HFC – *Hidrofluorcarbonetos*  
MCM-41 – *Mobil Composition of Matter-41*  
MOF – *Metal Organic Framework*  
MSI – *Metal-Support Interaction*  
NASA – *National Aeronautics Space Administration*  
ONU – *Organização das Nações Unidas*  
PFC – *Perfluorcarbonetos*  
P2G – *Power-to-Gas*

SBA-15 – *Santa Barbara Amorphous-15*

SCS – *Solution Combustion Synthesis*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SR – *Sabatier Reaction*

RWGS – *Reverse Water-Gas Shift*

TCD – *Thermal Conductivity Detector*

TPD – *Temperature Programmed Desorption*

TPO – *Temperature Programmed Oxidation*

TPR – *Temperature Programmed Reduction*

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

ZSM-5 – *Zeolite Socony Mobil-5*

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	– Número de átomos de níquel (Ni) na superfície por unidade de área [átomos m <sup>-2</sup> ]	
D <sub>calc</sub>	– Diâmetro de cristalitos de amostras calcinadas determinado pela Equação de Scherrer a partir de difração de raios-X	[nm]
D <sub>fresh</sub>	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores frescos	[nm]
D <sub>pore</sub>	– Diâmetro de poros	[nm]
D <sub>red</sub>	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores reduzidos	[nm]
D <sub>spent</sub>	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores usados	[nm]
D <sub>stab</sub>	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores usados em reações de estabilidade	[nm]
D <sub>stab</sub>	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores usados em reações em rampa	[nm]
F <sub>CH<sub>4</sub>out</sub>	– Vazão molar de metano (CH <sub>4</sub> ) na saída do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
F <sub>COout</sub>	– Vazão molar de monóxido de carbono (CO) na saída do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
F <sub>CO<sub>2</sub>in</sub>	– Vazão molar de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) na entrada do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
F <sub>CO<sub>2</sub>out</sub>	– Vazão molar de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) na saída do reator	[mol.min <sup>-1</sup> ]
F <sub>S</sub>	– Fator estequiométrico	[adimensional]
K	– Fator de forma	[adimensional]
M <sub>m</sub>	– Massa molar de níquel (Ni)	[g mol <sup>-1</sup> ]
N <sub>A</sub>	– Número de Avogadro	[átomos mol <sup>-1</sup> ]
S <sub>BET</sub>	– Área superficial específica determinada por método BET	[m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]
S <sub>CH<sub>4</sub></sub>	– Seletividade para metano (CH <sub>4</sub> )	[adimensional]
S <sub>CO</sub>	– Seletividade para monóxido de carbono (CO)	[adimensional]
S <sub>Ni<sup>0</sup></sub>	– Área metálica	[m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]
T	– Temperatura	[°C]
V <sub>pore</sub>	– Volume de poros	[cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]
W <sub>m</sub>	– Teor de níquel (Ni)	[g g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	– Conversão de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	[adimensional]
Y	– Quantidade de H <sub>2</sub> quimissorvido	[mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	– Rendimento para metano (CH <sub>4</sub> )	[adimensional]

$\beta$ – Largura do pico de difração de raios-X (DRX) à meia altura	[rad]
$\Delta H_R^0$ – Entalpia de reação padrão	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$\theta$ – Ângulo de difração	[rad]
$\lambda$ – Comprimento de onda da radiação	[nm]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
2.1	Objetivo geral .....	24
2.2	Objetivos específicos .....	24
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
3.1	Gases de efeito estufa (GHG) e CO <sub>2</sub> : aspectos ambientais e reaproveitamento 26	
3.2	Metanação de CO <sub>2</sub> : fundamentos, termodinâmica e parâmetros reacionais	31
3.3	Catalisadores utilizados na metanação de CO <sub>2</sub> .....	36
3.3.1	Catalisadores suportados .....	39
3.3.2	Catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) .....	43
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>55</b>
4.1	Preparação dos catalisadores.....	55
4.1.1	Preparo dos catalisadores por impregnação úmida.....	57
4.1.2	Preparo dos catalisadores por co-precipitação.....	58
4.2	Caracterização dos catalisadores .....	60
4.2.1	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	60
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX).....	60
4.2.3	Redução à temperatura programada (H <sub>2</sub> -TPR) .....	61
4.2.4	Dessorção de CO <sub>2</sub> à temperatura programada (CO <sub>2</sub> -TPD) .....	62
4.2.5	Dessorção de H <sub>2</sub> à temperatura programada (H <sub>2</sub> -TPD).....	62
4.2.6	Oxidação à temperatura programada (TPO) .....	63

4.2.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) .....	64
4.2.8	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) .....	65
4.3	Testes catalíticos .....	65
<b>5</b>	<b>Effect of Ni/Cu ratio on activity and selectivity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts.....</b>	<b>71</b>
	Abstract.....	72
<b>6</b>	<b>CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio</b>	<b>74</b>
	Highlights.....	74
	Abstract.....	75
<b>7</b>	<b>Improving low-temperature CO<sub>2</sub> methanation by promoting Ni-Al LDH-derived catalysts with alkali metals.....</b>	<b>76</b>
	Abstract.....	77
<b>8</b>	<b>Adjusting Ca content on Ni-Ca-Al layered double hydroxide catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation .....</b>	<b>78</b>
	Abstract.....	78
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>80</b>
<b>10</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda energética advinda do desenvolvimento das atividades humanas tem-se elevado de forma acelerada em especial na última década, com aumento de consumo médio de 1,3% ao ano e total de 14,2% no período 2011-2021, representando 595,15 EJ ( $595,15 \times 10^{18}$  J), conforme levantamento da British Petroleum (BP) (BP, 2022). Os principais problemas relacionados a esse aumento de demanda fundamentam-se na depleção das fontes energéticas fósseis – petróleo, carvão e gás natural – e que perfazem 82% do total da energia primária consumida mundialmente, e nos efeitos causados sobre o meio-ambiente (ASHOK *et al.*, 2020; BP, 2022).

A queima dos combustíveis fósseis libera grandes quantidades de gases, chamados gases de efeito estufa (Greenhouse Gases, GHG), os quais acumulam-se na atmosfera terrestre e retêm a energia solar, levando ao gradual aumento das temperaturas no planeta. Tal aumento leva a diversas alterações no meio ambiente, como a elevação do nível dos oceanos pelo derretimento de geleiras, eventos climáticos extremos como secas, enchentes e furacões, destruição de habitats da fauna e flora, e danos à saúde e prejuízos à subsistência humana (D'AGOSTO, 2019; SEE, 2001). Tendo em vista que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o GHG emitido em maior volume – tendo atingido 34 Gton/ano em 2021 –, é considerado o principal causador das mudanças climáticas (BP, 2022).

Logo, é essencial que medidas mitigatórias de emissões de GHG, e especialmente de CO<sub>2</sub>, sejam adotadas nas mais diferentes esferas da sociedade – governos, indústrias, pesquisadores, indivíduos. Diversos países e organizações mundiais como a ONU (Organização das Nações Unidas) têm dedicado esforços no intuito de elaborar tratados internacionais como o Acordo de Paris com o objetivo de reduzir as emissões de carbono, implementar matrizes energéticas e matérias-primas renováveis e desenvolver economias sustentáveis e livres de carbono, através de uma série de metas a serem cumpridas em prazos até 2050 (UNITED NATIONS).

O desenvolvimento de novas tecnologias, técnicas, processos e materiais que permitam evitar ou reduzir o uso de combustíveis de origem fóssil, ou mesmo reduzir emissões quando é inevitável seu uso, é essencial para que tais objetivos sejam factíveis. Diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas, como as de captura e armazenamento de carbono (CCS) e as de captura e conversão de carbono (CCU), pelas quais o CO<sub>2</sub> pode ser capturado e depositado em depósitos geológicos, ou ser reaproveitado após tratamentos físicos ou químicos. Os métodos CCU permitem, por exemplo, a conversão do CO<sub>2</sub> em outros químicos de maior valor agregado, que podem ser utilizados para obtenção de combustíveis e energia, sendo assim uma matéria-prima valorizada, contribuindo na diversificação da matriz energética e na redução dos danos ambientais (BOUZALAKOS; MAROTO-VALER, 2010; LEE *et al.*, 2021; MEBRAHTU *et al.*, 2019-; RAFIEE; KHALILPOUR; MILANI, 2018).

Uma das rotas para reaproveitamento do CO<sub>2</sub> é a hidrogenação para metano (CH<sub>4</sub>), metanação ou reação de Sabatier. Por meio dessa reação, que foi primeiramente descrita por Paul Sabatier e Jean-Baptiste Senderens em 1902, obtém-se CH<sub>4</sub> que pode ser integrado à linhas existentes de GNS (gás natural sintético) para uso energético ou como combustível, em vista de seu alto conteúdo de energia, matéria-prima na indústria química, ou para armazenamento de H<sub>2</sub> obtido via fontes renováveis (STANGELAND *et al.*, 2017; VOGT *et al.*, 2019). A metanação de CO<sub>2</sub> é uma reação fortemente exotérmica que, portanto, deve ser realizada a temperaturas moderadas (200-500 °C). No entanto, em função da barreira cinética e da estabilidade química do CO<sub>2</sub>, catalisadores altamente ativos, seletivos, termicamente estáveis e com propriedades superficiais adequadas são necessários para conduzir a reação a baixas temperaturas (GAO *et al.*, 2012; HUSSAIN *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022).

Embora catalisadores à base de metais nobres como rutênio (Ru), ródio (Rh) e platina (Pt) tenham elevada atividade e seletividade para a metanação de CO<sub>2</sub>, sua disponibilidade e alto custo limitam fortemente sua aplicação; dessa forma, metais de transição como cobalto (Co), ferro (Fe) e principalmente níquel (Ni), em função do menor custo, grande disponibilidade, alta atividade e seletividade, ainda que mais suscetíveis à desativação em comparação aos metais nobres, são preferidos. Logo, o uso de variadas metodologias de preparação, combinações com outros metais, e adequada escolha de suportes ou promotores estruturais são estudadas no intuito de melhorar as características dos catalisadores (HUSSAIN *et al.*, 2022; REN *et al.*, 2023).

Dentre os catalisadores suportados, óxidos metálicos como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ), céria ( $\text{CeO}_2$ ) e óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), zeólitas e estruturas metal-orgânicas (MOFs) são utilizados como suportes, sendo preparados por metodologias como impregnação úmida e a seco, sol-gel e deposição-precipitação. Os catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que são argilas aniônicas sintéticas compostas por múltiplas camadas – ou lamelas – de cátions metálicos, também têm sido explorados, tanto como suportes quanto para aplicação direta após tratamento térmico. Algumas das características desejadas nos catalisadores desenvolvidos para metanação são elevadas área superficial e porosidade, fácil redutibilidade, diâmetro de cristalitos metálicos pequenos, alta dispersão e área metálica, interações metal-metal e metal-suporte, e alta concentração e distribuição de sítios básicos. Estas propriedades podem ser ajustadas por modificações nas metodologias de preparo ou alterações na composição dos catalisadores – tipos de metais, concentrações e proporções (BOUMERIAME *et al.*, 2021; FAN; TAHIR, 2021; NDOLOMINGO; BINGWA; MEIJBOOM, 2020; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019).

Trabalhos anteriores realizados no PROCAT-Laboratório de Processos Catalíticos abordaram tanto o uso de catalisadores suportados quanto derivados de HDL nas mais diversas reações. Berndt (2016) preparou catalisadores impregnados de  $\text{Ni/SiO}_2$  modificados com Cu para a reação de decomposição de  $\text{CH}_4$ , observando que a adição de Cu promoveu melhor dispersão do Ni, aumento de redutibilidade e de estabilidade térmica, bem como da resistência à

desativação (BERNDT, 2016). Tais propriedades foram constatadas também pelo autor desta Tese na metanação de  $\text{CO}_2$  durante a Dissertação de Mestrado, embora baixas razões Ni/Cu não tenham apresentado melhoria no seu desempenho catalítico (DIAS, 2019). Em relação a catalisadores derivados de HDL, estes foram amplamente estudados no grupo, em diferentes composições, com foco na produção de  $\text{H}_2$ . Calgaro (2019) desenvolveu catalisadores Co-Al para a decomposição do  $\text{CH}_4$  e catalisadores Ni-M-Al (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn) para a reforma a seco de  $\text{CH}_4$ , enquanto Rosset (2021) estudou a reforma do biogás utilizando catalisadores Ni-Al modificados por K, Na, Li, Mg e Zn preparados por co-precipitação e reconstrução, sendo que tais materiais apresentaram elevadas atividades, controle das propriedades ácido-base, diâmetros de cristalitos, demonstrando a viabilidade destes materiais como catalisadores (CALGARO, 2019; ROSSET, 2021). Dessa forma, o presente estudo abordará diferentes aspectos na elaboração de catalisadores baseados em Ni para aplicação na reação de metanação de  $\text{CO}_2$  como forma de abatimento e reaproveitamento do  $\text{CO}_2$  como matéria-prima na obtenção de  $\text{CH}_4$  para diferentes usos industriais.

O texto está organizado em capítulos, como detalhado a seguir. O presente capítulo, Capítulo 1, introduz os principais temas e motivações no desenvolvimento do trabalho. O Capítulo 2 apresenta os objetivos gerais delineados no desenvolvimento do trabalho, e em específico para cada uma das seções seguintes. A revisão bibliográfica dos temas concernentes ao trabalho é abordada no Capítulo 3. As diferentes metodologias utilizadas na preparação,

caracterização e testes catalíticos são apresentadas no Capítulo 4. Os resultados, tanto de caracterização quanto de atividade, e suas respectivas conclusões são apresentados em formato de artigos nos Capítulos 5, 6, 7 e 8. Por fim, as conclusões finais estão dispostas no Capítulo 9, enquanto as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 10, bem como as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver e modificar catalisadores à base de níquel por diferentes metodologias para aplicação na reação de metanação de CO<sub>2</sub>, no intuito de utilizar o CO<sub>2</sub> como matéria-prima na obtenção de gás natural sintético (GNS).

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar catalisadores de Ni via impregnação úmida suportados em sílica (SiO<sub>2</sub>) e modificá-los com Cu em variados teores e proporções Ni/Cu;
- Desenvolver catalisadores Ni-Al derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) via co-precipitação, avaliando diferentes proporções Ni/Al e seu efeito nas propriedades de dispersão metálica, diâmetro de cristalitos e basicidade;
- Alterar a basicidade dos catalisadores e seu efeito sobre a reação a baixas temperaturas modificando o catalisador Ni-Al com metais de características básicas (Li, Mg, Ca e La);
- Encontrar uma composição ideal para catalisadores Ni-Al promovidos com diferentes teores de Ca para melhoria das propriedades e do desempenho catalítico a baixas temperaturas.



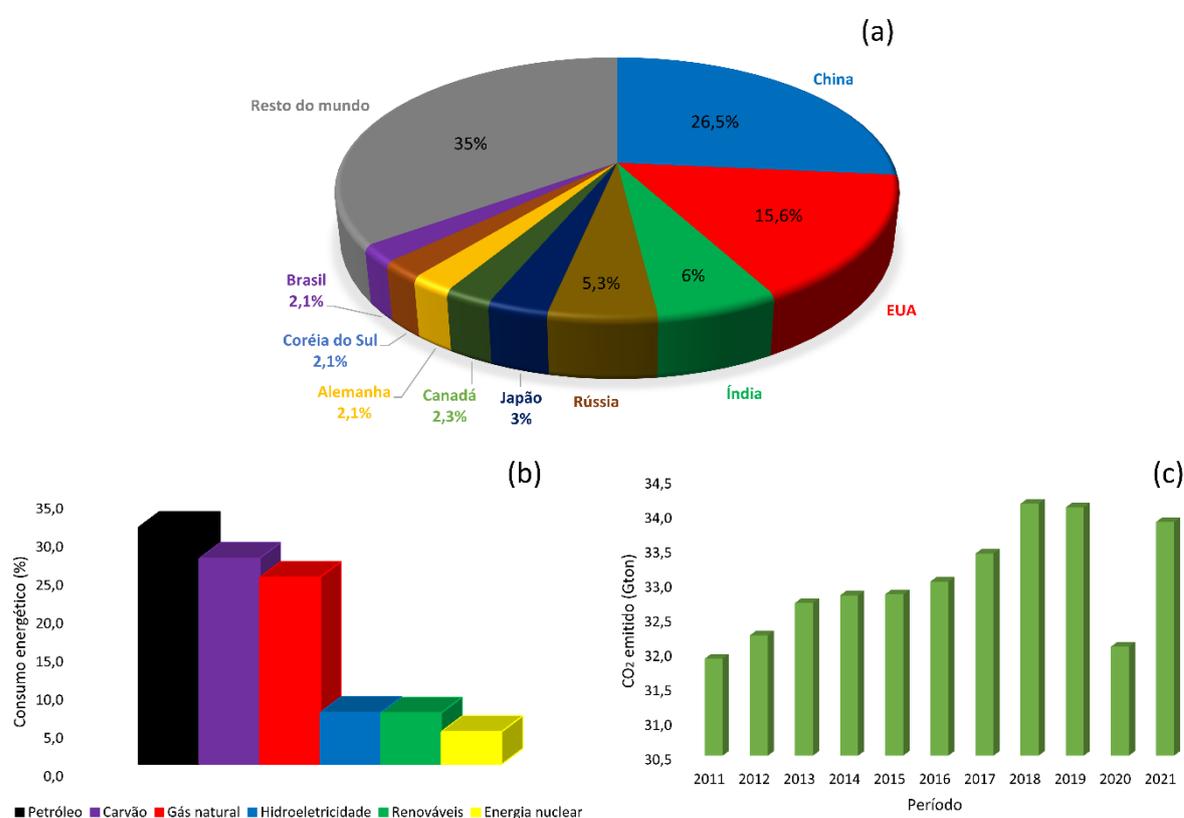
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo aborda os temas centrais desse estudo, iniciando-se com os impactos ambientais causados por emissões e formas de valorização do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na obtenção de produtos de alto valor agregado e como fonte de energia renovável. A seguir, explana-se sobre as aplicações do metano ( $\text{CH}_4$ ) e a principal rota de produção deste a partir do  $\text{CO}_2$ , a metanação de  $\text{CO}_2$ , em especial aspectos termodinâmicos e parâmetros necessários para sua realização. Por fim, o desenvolvimento de catalisadores específicos para a metanação de  $\text{CO}_2$  é investigado, incluindo as principais metodologias de preparo e as propriedades desejadas, com enfoque em catalisadores suportados e derivados de estruturas do tipo HDL (hidróxidos duplos lamelares).

#### 3.1 Gases de efeito estufa (GHG) e $\text{CO}_2$ : aspectos ambientais e reaproveitamento

A crescente demanda energética para o desenvolvimento das atividades humanas exige cada vez mais a exploração dos recursos naturais do planeta. A disponibilidade de fontes energéticas é essencial para o desenvolvimento de atividades industriais, transporte e cotidiano na sociedade global, o que foi intensificado pelo aumento populacional, especialmente a partir do século XX (FAN; TAHIR, 2021; HUSSAIN *et al.*, 2021). Segundo o *Statistical Review of World Energy* de 2022 da empresa britânica BP (*British Petroleum*), no ano de 2021 houve um aumento de demanda de 5,8%, da ordem de 31 EJ ( $31 \times 10^{18}$  J),

o maior já registrado na história, superando largamente o aumento de 1,3% reportado em 2019 e revertendo a diminuição temporária de 2020 advindo das restrições causadas pela pandemia de Covid-19. Tal aumento foi impulsionado pelas atividades em países emergentes e, principalmente, refletindo o crescimento socioeconômico e industrial da China, conforme exposto na Figura 3.1(a,b,c) (BP, 2022).



**Figura 3.1.** (a) Principais países consumidores de energia primária em 2021, (b) participação no consumo de energia por tipo de combustível em 2021 e (c) emissões totais de CO<sub>2</sub> (Gton) no período 2011-2021. Fonte: adaptado de (BP, 2022).

O aumento da demanda energética, no entanto, é uma problemática não apenas do ponto de vista da finitude dos recursos energéticos, como também do

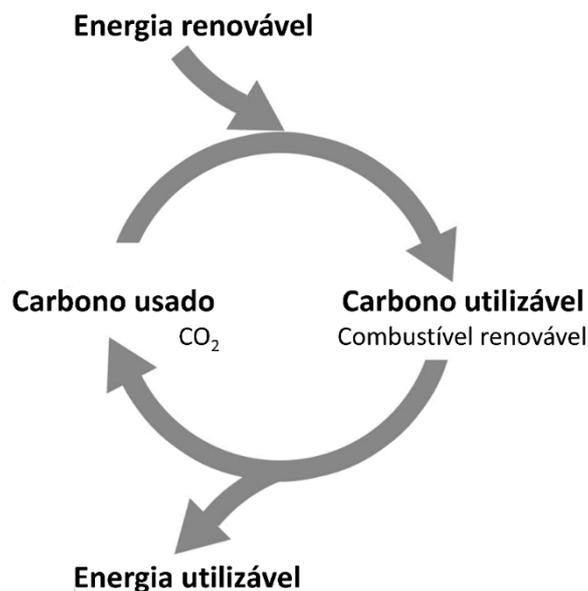
aspecto ambiental, uma vez que grande parte da matriz energética mundial é proveniente de fontes fósseis, não renováveis e extremamente poluentes, como petróleo, carvão e gás natural (ASHOK *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2023). Estes respondem por cerca de 82% das fontes energéticas atuais (Fig. 3.1b), portanto sendo muito significativos, enquanto a geração energética por fontes renováveis segue tendência de crescimento, atingindo cerca de 13% (BP, 2022).

A geração energética provém da queima desses combustíveis fósseis, o que gera a emissão de gases extremamente poluentes, conhecidos como gases de efeito estufa (*Greenhouse Gases*, GHG). Estes são responsáveis pela retenção da energia emitida pelos raios solares na atmosfera, causando o aquecimento global, com o progressivo aumento das temperaturas no planeta. Tal aumento tem diversas consequências nos ecossistemas globais, causando derretimento de geleiras, aumento dos níveis dos oceanos, eventos atmosféricos extremos como furacões, tempestades e enchentes, descontrola nas populações da fauna e flora, surgimento e disseminação de doenças infectocontagiosas, entre outros (D'AGOSTO, 2019; SEE, 2001).

Os principais gases causadores do efeito estufa são o dióxido ( $\text{CO}_2$ ) e o monóxido (CO) de carbono, o metano ( $\text{CH}_4$ ), os óxidos nítricos ( $\text{NO}_x$ ) e de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), os hidrofluorcarbonetos (HFCs) e os perfluorocarbonetos (PFCs), entre outros. Embora os demais gases tenham potencial de aquecimento global superior, o  $\text{CO}_2$  é considerado o principal causador do efeito estufa por sua elevada concentração na atmosfera, correspondendo a cerca de 80% do total de emissões (RAY; DEO, 2017; TAN, 2014). Conforme o

levantamento da BP (2022), cerca de 34 Gton ( $34 \times 10^9$  ton) de CO<sub>2</sub> foram emitidas em 2021 (Fig. 3.1c), retomando os níveis pré-pandemia de Covid-19, o que perfaz um aumento de 5,9%, com aumento médio anual de 0,6% no período 2011-2021 (BP, 2022). Dessa forma, são necessários esforços para mitigar, capturar ou ainda evitar as emissões de CO<sub>2</sub> por parte de governos, pesquisadores e sociedade em geral, tanto no desenvolvimento e utilização de novas tecnologias quanto por políticas públicas e atitudes individuais e coletivas que visem ao uso sustentável dos recursos energéticos (LEE *et al.*, 2021).

Entre as tecnologias capazes de atenuar o efeito das emissões de CO<sub>2</sub> estão a captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage, CCS*) e a captura e utilização de carbono (*Carbon Capture and Utilization, CCU*). Enquanto as tecnologias CCS tem como finalidade o armazenamento do CO<sub>2</sub> capturado em depósitos geológicos, as tecnologias CCU têm o intuito de reaproveitar o CO<sub>2</sub>, tanto após processos físicos, sendo utilizado no preparo de bebidas carbonatadas, solventes ou como fluidos supercríticos, quanto após processos químicos por meio de sua conversão (BOUZALAKOS; MAROTO-VALER, 2010; MEBRAHTU *et al.*, 2019-; RAFIEE; KHALILPOUR; MILANI, 2018). Este aspecto tem atraído grande interesse global, pois não só reduz as emissões de CO<sub>2</sub>, como também o utiliza como matéria-prima para obtenção de químicos de alto valor agregado derivados de carbono, combustíveis e energia, perfazendo o ciclo do carbono e tornando o CO<sub>2</sub> em uma fonte renovável e mais ambientalmente sustentável. A Figura 3.2 representa o ciclo do carbono por conversão de energias renováveis (LEE *et al.*, 2021).



**Figura 3.2.** Ciclo do carbono na conversão de energias renováveis. Fonte: adaptado de (LEE et al., 2021).

Alguns dos principais produtos obtidos a partir da conversão do  $\text{CO}_2$  e suas respectivas rotas catalíticas são: metano ( $\text{CH}_4$ ) via metanação; gás de síntese ou *syngas* ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) via RWGS ou reforma a seco do  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4$  *dry reforming*, DR); álcoois como metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) via hidrogenação direta de  $\text{CO}_2$  ou *syngas*; dimetil éter (DME) via desidratação do metanol pós-hidrogenação; e hidrocarbonetos ( $\text{C}_2^+$ ) como olefinas, parafinas, gasolina e diesel via síntese de Fischer-Tropsch (FT) (CARVALHO, 2018; MEBRAHTU *et al.*, 2019-). Entre esses produtos, metano, por exemplo, é matéria-prima na obtenção de químicos de maior valor agregado, diretamente como combustível ou para queima na geração energética, enquanto metanol é uma das principais *commodities* da indústria química, sendo matéria-prima para a produção de outros químicos (formaldeído, ácido acético) e produtos finais (resinas, plásticos,

biodiesel) (CARVALHO, 2018; FRONTERA *et al.*, 2018; MEBRAHTU *et al.*, 2019-; VOGT *et al.*, 2019).

Logo, a conversão do CO<sub>2</sub> é uma alternativa viável e sustentável para o aproveitamento de uma matéria-prima abundante e barata, obtendo-se uma série de químicos de maior valor agregado e fontes energéticas capazes de suprir as demandas de nossa sociedade, ao mesmo tempo em que possibilita a redução das emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, contribuindo na mitigação de seus efeitos sobre o meio-ambiente terrestre.

### **3.2 Metanação de CO<sub>2</sub>: fundamentos, termodinâmica e parâmetros reacionais**

A reação de metanação de CO<sub>2</sub>, também conhecida como reação de Sabatier, foi inicialmente descrita pelos químicos franceses Paul Sabatier e Jean-Baptiste Senderens em 1902 como “reação dos óxidos de carbono”, o que levou Sabatier a ser laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1912 (HUSSAIN *et al.*, 2022; STANGELAND *et al.*, 2017; VOGT *et al.*, 2019). Tal reação tem recebido renovado interesse nas últimas décadas em razão de contribuir não apenas no abatimento do CO<sub>2</sub>, mas também reutilizando-o como matéria-prima na obtenção de CH<sub>4</sub>, o qual pode ser utilizado como gás natural, ou GNS (*synthetic natural gas*, SNG), integrado nas linhas já existentes, na geração energética por sua alta densidade de energia (23625 MJ m<sup>-3</sup>, liquefeito), como combustível, ou ainda como matéria-prima na indústria química para obtenção de outros produtos de alto valor agregado (AZIZ *et al.*, 2015; FRONTERA *et al.*, 2018; STANGELAND

*et al.*, 2017; VOGT *et al.*, 2019). CH<sub>4</sub> também tem sido reportado como uma molécula alternativa para armazenamento de H<sub>2</sub> – em especial aquele obtido por fontes renováveis via eletrólise de H<sub>2</sub>O – devido à sua maior facilidade e segurança de armazenagem e transporte em relação ao H<sub>2</sub>, por meio das já mencionadas linhas de GNS ou como gás liquefeito (GL) (FRONTERA *et al.*, 2018; STANGELAND *et al.*, 2017). A metanação também atraiu o interesse da NASA (National Aeronautics and Space Administration), a agência estadunidense de pesquisa aeroespacial, com vista à exploração de Marte, uma vez que o CO<sub>2</sub> abundante na atmosfera do planeta poderia ser convertido por H<sub>2</sub> terrestre em CH<sub>4</sub> como combustível e H<sub>2</sub>O para sistemas de subsistência humana (AZIZ *et al.*, 2014; VOGT *et al.*, 2019).

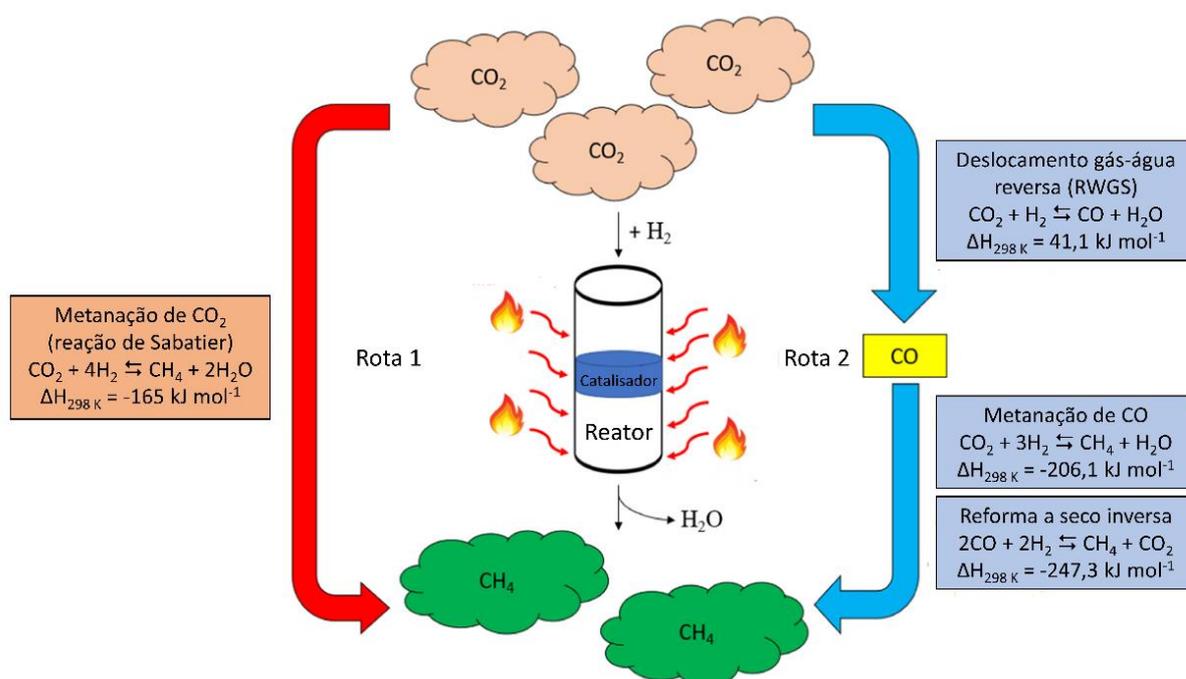
A metanação de CO<sub>2</sub> consiste na reação reversível de hidrogenação do CO<sub>2</sub> de forma a obter CH<sub>4</sub> como produto e tendo H<sub>2</sub>O como subproduto, conforme a Equação 3.1 apresentada na Tabela 3.1. Em geral, o caminho reacional mais difundido na literatura envolve a ocorrência em série das reações de deslocamento gás-água reversa (*reverse water-gas shift, RWGS*) (Eq. 3.2) – na qual um mol de CO<sub>2</sub> é hidrogenado a um mol de CO e um mol de H<sub>2</sub>O, de caráter endotérmico brando – e de metanação de CO (Eq. 3.3) – onde um mol de CO é convertido em um mol de CH<sub>4</sub> e dois mols de H<sub>2</sub>O na presença de três mols de H<sub>2</sub>, de caráter fortemente exotérmico. As demais reações indicadas podem ocorrer, gerando subprodutos como o carbono, que pode causar desativação, embora sejam pouco observadas em função dos parâmetros reacionais típicos

da metanação (LIU *et al.*, 2022; MEBRAHTU *et al.*, 2019-). As principais rotas de metanação estão exemplificadas na Figura 3.3 (FAN; TAHIR, 2021).

**Tabela 3.1.** Principais reações envolvidas na metanação de CO<sub>2</sub>. Fontes: (LIU *et al.*, 2022; MEBRAHTU *et al.*, 2019-).

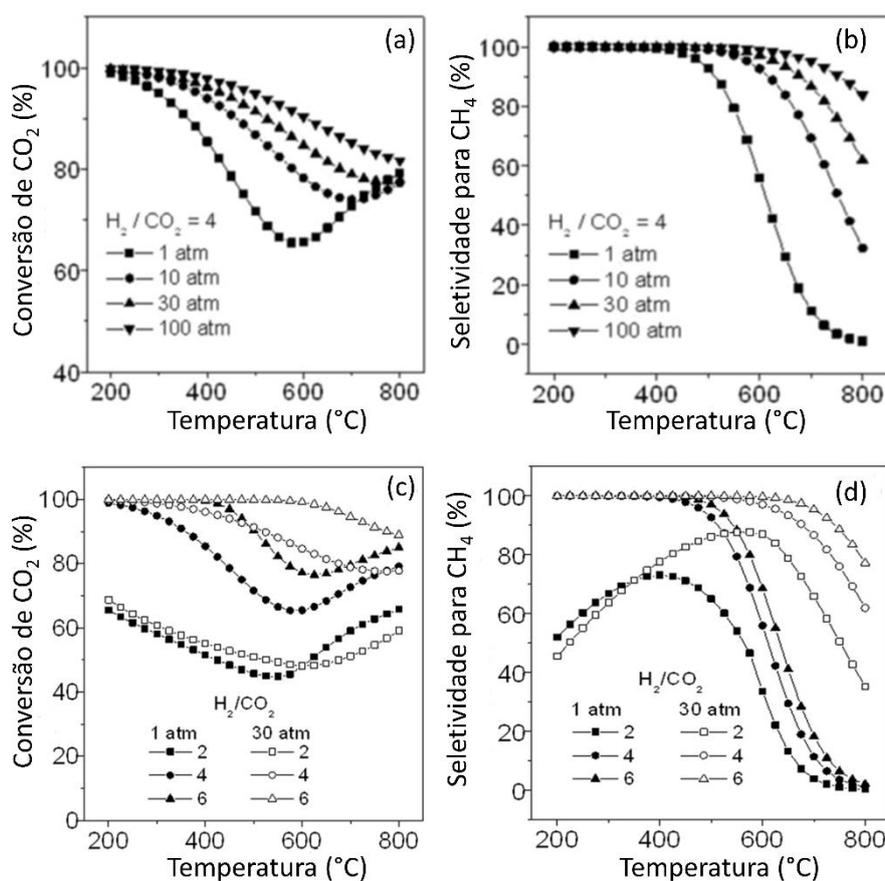
Equação	Nome	Estequiometria <sup>a</sup>	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
3.1	Metanação de CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 165,0
3.2	Deslocamento gás-água inverso (RWGS)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 41,1
3.3	Metanação de CO	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 206,1
3.4	Reforma a seco de CH <sub>4</sub> inversa	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 247,3
3.5	Decomposição (craqueamento) de CH <sub>4</sub>	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}_{\text{grafite (s)}}$	+ 75,0
3.6	Desproporcionamento de CO (Boudouard)	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{grafite (s)}}$	- 172,4
3.7	Redução de CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{\text{grafite (s)}} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 90,1
3.8	Redução de CO	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{\text{grafite (s)}} + \text{H}_2\text{O}$	- 131,3

<sup>a</sup> Todos os compostos em fase gasosa exceto onde indicado.



**Figura 3.3.** Possíveis rotas para a reação de metanação de CO<sub>2</sub>. Fonte: adaptado de (FAN; TAHIR, 2021).

A reação de metanação é fortemente exotérmica, o que faz com que seja favorecida a baixas temperaturas, tipicamente de 200 até 500 °C. Em torno de 400 °C, a reação RWGS passa a dominar o processo, tornando-se a principal após 600 °C e alterando a seletividade na direção da formação de CO. A predição termodinâmica indica que mesmo em condições brandas de fluxo e pressão, conversão total de CO<sub>2</sub> pode ser obtida mesmo em 200 °C, diminuindo conforme o aumento da temperatura (ASHOK *et al.*, 2020; HUSSAIN *et al.*, 2022). Gao e colaboradores (2012) realizaram um amplo estudo termodinâmico da metanação, avaliando uma série de parâmetros e seu efeito sobre a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade em função da temperatura reacional, conforme mostrado na Figura 3.4. Ainda que a reação possa ser realizada a pressão atmosférica (1 atm) com elevada atividade, o aumento de pressão favorece o aumento tanto da conversão de CO<sub>2</sub> quanto da seletividade para CH<sub>4</sub>, uma vez que a estequiometria da reação direta indica uma redução do volume molar em 40%. O uso de razões H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> iguais ou maiores que a estequiométrica também beneficiam a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade para CH<sub>4</sub>, sendo que a formação de carbono não é esperada nessas condições. A adição de vapor d'água na alimentação também inibe a formação de carbono, embora diminua a conversão de CO<sub>2</sub> por ser um produto da reação (GAO *et al.*, 2012).



**Figura 3.4.** Predição termodinâmica do efeito da pressão (a,b) e da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (c,d) sobre a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade para CH<sub>4</sub> com a temperatura. Fonte: adaptado de (GAO et al., 2012).

Embora a termodinâmica indique que a minimização da temperatura reacional seja benéfica à metanação de CO<sub>2</sub>, as baixas temperaturas limitam a cinética da reação, tanto para a ativação da reação quanto pela estabilidade química da molécula de CO<sub>2</sub>, uma vez que o átomo de carbono deve passar por uma redução de oito elétrons altamente energética (indo de C<sup>4+</sup> para C<sup>4-</sup>) para formar moléculas de CH<sub>4</sub>. A estabilidade química do CO<sub>2</sub> faz com a ativação seja um desafio para a ocorrência da metanação, sendo necessário superar tal etapa principalmente com a presença de sítios básicos capazes de adsorver e ativar o CO<sub>2</sub>, que possui características ácidas moderadas. Sítios básicos fracos e

médios são reportadamente bons adsorventes de CO<sub>2</sub>, evitando a quimissorção irreversível que pode decorrer da presença de sítios fortes, proporcionando a ativação da molécula (HUSSAIN *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2021; MEBRAHTU *et al.*, 2019-).

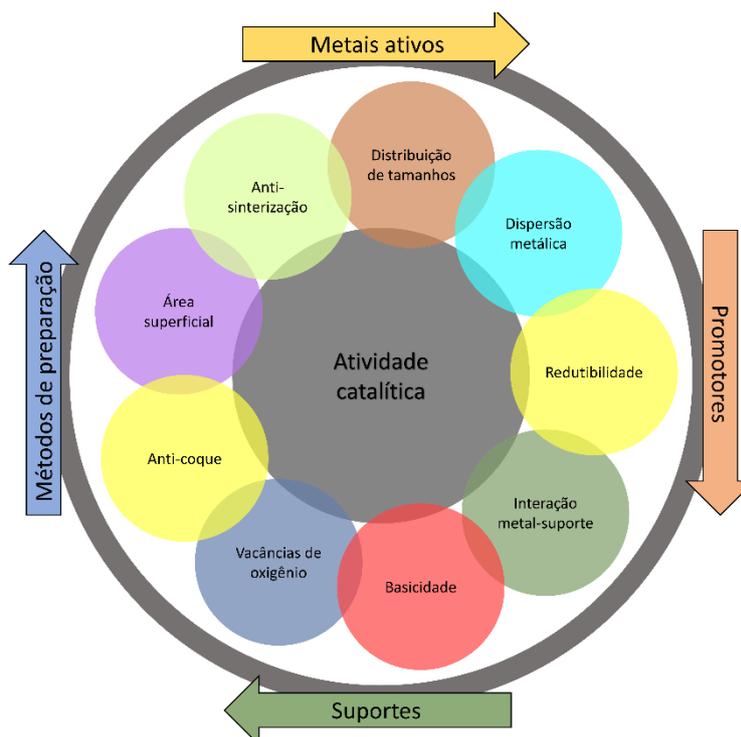
As barreiras cinética e química para a ocorrência da metanação de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas apenas podem ser superadas na presença de catalisadores altamente ativos e seletivos na formação de CH<sub>4</sub>, dotados de adequados sítios ativos e básicos sobre os quais CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> podem ser ativados, bem como termicamente estáveis em função do caráter exotérmico da reação e resistentes à desativação. Logo, a busca por catalisadores com tais características é fator chave para que o processo seja viável e escalável.

### **3.3 Catalisadores utilizados na metanação de CO<sub>2</sub>**

A literatura apresenta uma ampla gama de catalisadores estudados na metanação de CO<sub>2</sub>, desde materiais suportados à derivados de materiais naturais ou sintéticos, preparados por diferentes metodologias, tanto estabelecidas quanto incipientes. Tais catalisadores são desenvolvidos com base em um metal que servirá como fase ativa, ou seja, como sítio ativo sobre o qual ocorrerão as etapas de adsorção, ativação e reação entre as moléculas de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. De forma geral, os metais do grupo de transição de 8 a 10 da tabela periódica, principalmente Ni, Co e Fe, e metais nobres como Ru, Rh e Pd são

reportados como ativos na metanação. Os metais nobres são dotados de elevada atividade e seletividade na formação de  $\text{CH}_4$  sendo, no entanto demasiado custosos e de baixa disponibilidade, o que limita seu uso especialmente em escala industrial; logo, os metais de transição são naturalmente escolhidos em função de seu custo-benefício (HUSSAIN *et al.*, 2022; REN *et al.*, 2023).

Dentre esses, o Ni destaca-se por ser altamente ativo na hidrogenação do  $\text{CO}_2$ , mais seletivo na formação de  $\text{CH}_4$  em relação ao Fe, e de menor custo em relação ao Co, fatores estes corroborados pelo grande número de estudos realizados com catalisadores à base de Ni. No entanto, catalisadores de Ni comumente sofrem com baixa estabilidade térmica e com desativação, em especial relacionada à sinterização e à deposição de carbono, o que torna essencial a adequada escolha dos sistemas catalíticos envolvendo tal metal (HUSSAIN *et al.*, 2022; REN *et al.*, 2023). A Figura 3.5 apresenta as principais propriedades desejadas em catalisadores para a metanação de  $\text{CO}_2$  de forma a obter alta atividade catalítica (HUSSAIN *et al.*, 2021).



**Figura 3.5.** Propriedades de catalisadores desenvolvidos para a metanação de CO<sub>2</sub>. Fonte: adaptado de (HUSSAIN *et al.*, 2021).

Deseja-se que a conjugação de propriedades adequadas dos catalisadores propicie elevado número de sítios ativos, capacidade de adsorção e ativação de reagentes, e resistência à desativação frente às condições das reações, de forma a atingir sua máxima atividade, de acordo com os aspectos relacionados na Figura 3.5. Estudos como de Wierzbicki *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2018), e Daroughegi *et al.* (2020) afirmam que uma alta interação entre metal e suporte, ou seja, entre fase ativa e promotor estrutural, é capaz de gerar uma distribuição homogênea de tamanhos de partículas de baixos diâmetros, o que afeta diretamente a área superficial, porosidade e dispersão do metal na superfície, promovendo assim uma ampla disponibilidade de sítios ativos sobre os quais as reações ocorrerão, embora possa levar a menor redutibilidade em função da

estabilização da fase ativa (DAROUGHEGI; MESHKANI; REZAEI, 2020; RAZZAQ *et al.*, 2015; WIERZBICKI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018). Propriedades como basicidade e vacâncias de oxigênio são de grande relevância na metanação, uma vez que são responsáveis pela adsorção, dissociação e ativação do CO<sub>2</sub>, etapa crucial para a ocorrência da reação, tendo em vista a elevada estabilidade molecular do mesmo (BURGER *et al.*, 2018; REN *et al.*, 2023; WIERZBICKI *et al.*, 2017). Ainda, é essencial que os catalisadores sejam resistentes à desativação, tanto por sinterização dos sítios ativos, que pode ser minimizada com pequenos cristalitos metálicos altamente dispersos, quanto pela deposição de carbono, cuja formação pode ser evitada com a estabilização da fase ativa e controle da basicidade (DOGAN *et al.*, 2023; TSLOTSIAS *et al.*, 2020).

Dessa forma, as seções 3.3.1 e 3.3.2 abordam os principais aspectos relacionados às propriedades, tipos e metodologias de preparo de catalisadores de Ni para a metanação de CO<sub>2</sub> relacionados a este trabalho.

### 3.3.1 Catalisadores suportados

Uma grande variedade de materiais, em especial óxidos, já foi estudada como suporte para catalisadores na metanação de CO<sub>2</sub>. Dentre os mais comuns estão alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sílica (SiO<sub>2</sub>), zircônia (ZrO<sub>2</sub>), titânia (TiO<sub>2</sub>), céria (CeO<sub>2</sub>), óxido

de magnésio (MgO), ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), assim como zeólitas (ZSM-5, USY, MCM-41), argilas (bentonita, montmorilonita), estruturas metal-orgânicas (MOF) e hidrotalcitas (FAN; TAHIR, 2021; GAC *et al.*, 2020). É possível realizar modificações ou combinações desses suportes, de forma a alterar suas propriedades. Algumas das vantagens de utilizar tais materiais estão na simplicidade no preparo, variabilidade de interações metal-suporte, controle do tamanho de partícula, área superficial, porosidade e propriedades ácido-básicas. No entanto, há uma limitação no teor de metal a ser impregnado, já que em excesso aumenta o tamanho dos cristalitos, diminui a dispersão e a interação metal-suporte, por exemplo (FAN; TAHIR, 2021).

Os suportes podem atuar tanto como dispersores e estabilizadores inertes da fase ativa, de forma a evitar aglomeração dos metais, como podem ter papel ativo na reação, participando de reações paralelas, em especial para óxidos parcialmente redutíveis como CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> capazes de promover vacâncias de oxigênio que servem como ativadores das moléculas de CO<sub>2</sub> (HUSSAIN *et al.*, 2022; NDOLOMINGO; BINGWA; MEIJBOOM, 2020; PINTO *et al.*, 2019).

Entre as metodologias de preparo, as mais comumente utilizadas são a impregnação úmida e a impregnação a seco, nas quais um suporte poroso serve como base para a distribuição dos metais ativos. A impregnação úmida consiste no preparo de soluções contendo os metais que se deseja impregnar nos teores necessários, sendo então adicionado o suporte na solução sob agitação mecânica, de forma a garantir a homogeneidade de distribuição dos metais na superfície, com posterior secagem do material. Na impregnação a seco, a

solução com os metais deve ser preparada em volume que não exceda o volume de poros do suporte, sobre o qual a solução é dispersa de forma a obter distribuição uniforme e evitar o “encharcamento” do mesmo, com etapa posterior de secagem; este método tem como vantagem controle mais acurado do teor de metais impregnado do que o método úmido (MEHRABADI *et al.*, 2017-; NDOLOMINGO; BINGWA; MEIJBOOM, 2020). Outras metodologias mais refinadas podem ser utilizadas, como sol-gel, deposição-precipitação, deposição redutiva, síntese coloidal, entre outras (MEHRABADI *et al.*, 2017-).

Tendo em vista a reação de metanação de CO<sub>2</sub>, estudos abordando os efeitos de diversos suportes para catalisadores de Ni já foram reportados pelos grupos de Guo (2018) e Italiano (2020). Guo e colaboradores investigaram catalisadores suportados em ZSM-5, SBA-15, MCM-41, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> (10%p de Ni) através de impregnação úmida. O catalisador Ni/ZSM-5 atingiu a maior conversão de CO<sub>2</sub>, de 76%, e 100% de seletividade para CH<sub>4</sub> a 400 °C, bem como elevada estabilidade térmica; estes resultados foram relacionados ao efeito sinérgico metal-suporte, baixo tamanho de cristalitos, e às propriedades básicas, em especial aos sítios básicos fracos e médios (GUO *et al.*, 2018). O grupo de Italiano avaliou Ni (15%p) suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7-35%p) preparados por síntese por reação de combustão (*solution combustion synthesis*, SCS). A atividade catalítica foi dependente da natureza do óxido utilizado, sendo que os catalisadores suportados em Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram melhores desempenhos em função da interação moderada com Ni, bem como à basicidade em sítios de força média, com o catalisador de maior teor de Ni

obteve 83,5% de conversão e 90,3% de rendimento para CH<sub>4</sub> a 350 °C (ITALIANO *et al.*, 2020).

A modificação das propriedades dos catalisadores é frequentemente realizada por meio de promoção com um segundo metal, como os de transição Co, Fe e Cu, alcalinos como Mg, Ca e La, e nobres como Ru, Rh e Pd. Liang e colaboradores modificaram catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%p) com múltiplos metais (5%p) alcalinos e de transição, avaliando extensivamente as alterações nas suas propriedades e desempenho catalítico, e levando, inclusive, a diferentes rotas reacionais em função dos intermediários formados. O Cu, por exemplo, afetou fortemente o perfil de redução do catalisador, um efeito anteriormente atribuído ao “spillover” de hidrogênio (*hydrogen spillover*), pelo qual o hidrogênio é ativado, facilitando a redução dos metais. No entanto, teve influência negativa sobre a atividade e seletividade na metanação, uma vez que favorece a reação de RWGS e a formação de CO (LIANG *et al.*, 2019). Observação similar foi feita por Moghaddam e colaboradores (2018), que prepararam catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30%p) promovidos por Co, Cu, Fe, La e Zr (5%p) via método sol-gel, onde o catalisador contendo Cu aumentou a redutibilidade do Ni, embora tenha apresentado desempenho catalítico inferior ao catalisador não promovido em toda faixa de temperatura analisada. Os autores afirmaram que Cu, no entanto, pode ser utilizado como um segundo metal eficiente, embora possa ocorrer sinterização e perda de área superficial em temperaturas elevadas (VALINEJAD MOGHADDAM *et al.*, 2018). Tais fatores podem ser otimizados de forma a

aproveitar os benefícios fornecidos pela promoção por Cu, minimizando efeitos negativos no desempenho catalítico.

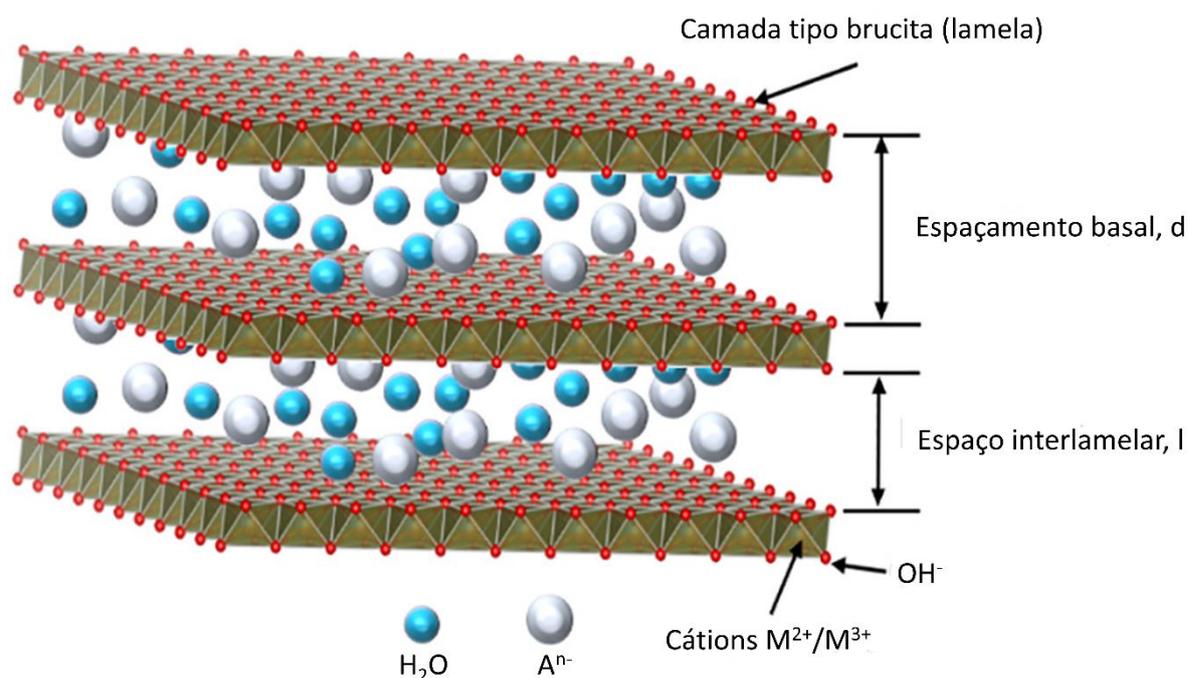
Logo, catalisadores suportados têm ampla variabilidade de composições para a metanação de CO<sub>2</sub>. O controle das propriedades adequadas à reação depende da escolha do metal ativo e seu teor, suporte utilizado, ocorrência ou não de promoção, entre outros fatores. Portanto, a melhoria na atividade a baixas temperaturas (< 300 °C), o controle do diâmetro de partículas e a resistência à desativação são aspectos pendentes no desenvolvimento de catalisadores suportados.

### 3.3.2 Catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares ou HDL (*layered double hydroxides, LDH*) também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita (HT) são uma família de argilas aniônicas, que podem ter origem natural ou sintética, de semelhança estrutural à brucita, Mg(OH)<sub>2</sub> (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; FENG *et al.*, 2015). Tais materiais foram descobertos em torno de 1842, na Suécia, tendo a fórmula do mineral hidrotalcita descrita como [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>]CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O em 1915 por Ernesto Manasse, e sendo sintetizados a partir dos anos 1930 por W. Feikenecht (BOUMERIAME *et al.*, 2021; REICHLE, 1986).

A estrutura dos compostos sintéticos consiste em múltiplas camadas formadas por cátions de metais divalentes e trivalentes ligados a grupos hidroxila em estrutura octaédrica [(M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>).(OH)<sub>6</sub>], os quais compartilham suas arestas e

formam camadas de extensão infinita (FENG *et al.*, 2015; ROSSET, 2021). A presença de cátions com diferentes valências gera uma carga positiva nas lamelas, a qual é compensada pela presença de ânions e moléculas de água que intercalam as camadas nos espaços interlamelares. O espaçamento basal, o qual forma a célula unitária de um HDL de formato hexagonal, compreende a distância entre o centro de duas lamelas adjacentes, incluindo, portanto, a região interlamelar (BOUMERIAME *et al.*, 2021; FANG *et al.*, 2021). A estrutura típica de um HDL sintético é apresentada na Figura 3.6:



**Figura 3.6.** Estrutura típica de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Fonte: adaptado de (BOUMERIAME *et al.*, 2021).

A fórmula geral de um composto tipo HDL pode ser representada pela equação  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ , onde  $M^{2+}$  representa o metal

divalente,  $M^{3+}$  o metal trivalente,  $A^{n-}$  o ânion interlamelar de valência  $n$ ,  $m$  o índice de hidratação, e  $x$  é a razão molar  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ . A razão molar  $x$  geralmente varia entre 0,17 e 0,4, para que uma estrutura tipo hidrotalcita estável seja formada (BOUMERIAME *et al.*, 2021; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; FANG *et al.*, 2021). Diversos elementos dos grupos dos metais de transição e outros metais, além de alcalinos e alcalino-terrosos podem ser utilizados como metais divalentes e trivalentes, além de variados íons e compostos estarem presentes como ânions interlamelares, conforme dispostos na Tabela 3.2 (BOUMERIAME *et al.*, 2021; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; LIU *et al.*, 2020, 2022).

**Tabela 3.2.** Metais divalentes e trivalentes e compostos aniônicos interlamelares possíveis em estruturas do tipo HDL.

Metais divalentes ( $M^{2+}$ )	Metais trivalentes ( $M^{3+}$ )	Ânions interlamelares ( $A^{n-}$ )
		$CO_3^{2-}$ , $OH^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ ,
$Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ ,	$Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ga^{3+}$ ,	$MnO_4^-$ , $PO_4^{3-}$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ ,
$Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$	$In^{3+}$ , $Sn^{3+}$ , $La^{3+}$	heteropoliácidos, ácidos orgânicos

Cátions monovalentes como  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$ , e tetravalentes, como  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  e  $Sn^{4+}$  podem ser incorporados na estrutura de tais compostos, embora possa ocorrer a distorção das lamelas em função do raio iônico desses cátions (TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019). Para que a estrutura seja devidamente formada, deve-se observar o raio iônico dos metais, sendo que aqueles próximos ao do

$Mg^{2+}$  (0,65 Å) possuem maior facilidade de formá-la (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Uma grande variedade de ânions que podem estar presentes na região interlamelar, sejam de natureza inorgânica ou orgânica, podem afetar a estabilidade da estrutura, bem como alterar propriedades do material, o que pode ser obtido por meio de troca iônica; o ânion carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) é o mais comum, tendo em vista sua presença em hidrotalcitas naturais (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; LIU *et al.*, 2020). A distância interplanar pode ser afetada por fatores como número, tamanho e orientação dos ânions, bem como a força de ligação entre estes e os grupos hidroxila (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os materiais do tipo HDL possuem métodos de preparação bem estabelecidos na literatura, reprodutíveis e escaláveis a nível industrial (DEWANGAN *et al.*, 2020). O método mais usual é a co-precipitação, que consiste na alimentação contínua de soluções contendo os sais ou hidróxidos de metais divalentes e trivalentes em um reator contínuo, sob agitação constante, a pH e temperatura controladas. A precipitação ocorre na presença de uma solução alcalina como agente precipitante, que pode conter carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), entre outros. O controle do pH é fator primordial – alcalino, usualmente entre 8 e 10 – para garantir a ocorrência de precipitação e evitar a dissolução dos metais; após a precipitação, etapas de envelhecimento para cristalização, filtração e lavagem para remoção de íons alcalinos, e secagem para remoção de água residual são realizadas (DEWANGAN *et al.*, 2020; LIU *et*

*al.*, 2022). A Figura 3.7 exemplifica o processo geral de síntese de óxidos mistos via co-precipitação (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Os métodos de síntese hidrotérmica e de hidrólise de ureia também são comumente utilizados. Estes consistem na cristalização dos metais na presença de agente precipitante fracamente alcalino (ureia, no caso da hidrólise), ao adicionar as soluções em autoclave a temperatura controlada e tempo determinado (24-48 h); o precipitado é então lavado/centrifugado e seco. A hidrólise de ureia permite lavagem mais fácil do que na co-precipitação, já que não são necessárias múltiplas lavagens (DEWANGAN *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2022). Outros métodos utilizados são sol-gel, autocombustão, e sínteses hidrotérmica e por co-precipitação assistidas por ultrassom ou micro-ondas (DEWANGAN *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022). A escolha do método e seus parâmetros podem alterar propriedades morfológicas e físico-químicas como interação metal-suporte, distribuições de sítios ativos e de sítios básicos, cristalinidade, tamanho de partícula, entre outros (FANG *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019).



**Figura 3.7.** Sistema de co-precipitação para preparo de hidróxidos duplos lamelares (HDL) e óxidos mistos metálicos. Fonte: adaptado de (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Os compostos do tipo HDL e seus derivados possuem amplas características que são desejadas nos mais variados campos, como catálise, energia, tratamento de resíduos e biomedicina, e usos diversos, como catalisadores ou suporte para catalisadores, adsorventes, eletroquímica, sistemas de liberação controlada de medicamentos, remediação ambiental e materiais nanoestruturados (LIU *et al.*, 2020; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019). Dentre as propriedades que permitem tal amplitude de usos, estão a elevada capacidade de adsorção, variabilidade de composição – inclusive com incorporação de dois ou mais metais –, propriedades ácido-básicas ajustáveis, alta capacidade de troca iônica, dispersão dos metais, pequenos tamanhos de cristalitos metálicos, alta área superficial e porosidade, e estabilidade térmica (LIU *et al.*, 2020; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019).

A variabilidade de metais que podem compor as lamelas bem como de ânions que podem ser introduzidos no espaço interlamelar trazem grande versatilidade a estes compostos, permitindo ajustes em suas propriedades em função do uso desejado (FENG *et al.*, 2015). Os compostos do tipo HDL podem ser utilizados tanto diretamente quanto após tratamento térmico. Estes podem alterar propriedades dos materiais, como aumentar a área específica e porosidade, formando poros de diâmetro pequeno, ampliar a capacidade adsorptiva, elevar a basicidade e a força dos sítios básicos, e promover a formação de óxidos com pequeno tamanho de cristalitos – dos quais provêm sua estabilidade a tratamentos térmicos (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; FENG *et al.*, 2015).

O tratamento térmico por calcinação, quando a temperaturas brandas (300-500 °C), forma óxidos mistos dos cátions metálicos – mantendo a estrutura lamelar dos HDLs – mediante a eliminação da água e ânions interlamelares, com decomposição parcial dos grupos hidroxila (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; DEWANGAN *et al.*, 2020). Nessas condições, tais compostos apresentam uma interessante propriedade chamada efeito memória, a qual consiste na reconstrução da estrutura original do HDL quando em contato com uma solução contendo ânions, recompondo a camada interlamelar através da reidratação e incorporação de ânions. Esta propriedade permite a inclusão de cátions cujo raio iônico seja demasiado grande para acomodar-se nas lamelas, alteração do ânion interlamelar, ou aumento da capacidade de captação de contaminantes na estrutura interlamelar e regeneração do material tendo em vista processos adsortivos. No entanto, calcinação em temperaturas superiores a 600 °C tende à completa desidroxilação, inviabilizando a reconstrução da estrutura lamelar (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; DEWANGAN *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2021; ROSSET, 2021).

Estas propriedades encontram ampla aplicação na área de catálise, tendo em vista que o tratamento térmico por calcinação permite a formação de óxidos mistos, especialmente do tipo espinélio – de fórmula geral  $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ , estequiométrico ou normal, e  $M^{2+}_2M^{3+}O_4$ , não estequiométrico ou inverso – com elevada interação metal-suporte, promovendo diâmetros de cristalitos pequenos, termicamente estáveis e resistentes à desativação por sinterização, e mediante redução, obtenção de sítios ativos altamente dispersos (CAVANI; TRIFIRÒ;

VACCARI, 1991; DEWANGAN *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2022). As interações metal-suporte (*Metal-Support Interactions, MSI*) geram a formação de compostos intermetálicos, tais como os óxidos mistos, estabilizando as partículas metálicas na matriz óxida e promovendo tais propriedades. As interações metal-suporte, que são sensíveis à estrutura, podem ser derivadas de efeitos eletrônicos, morfologia das nanopartículas, composição química e perímetro na interface, ou pelo recobrimento da superfície por óxidos redutíveis, e podem ser ajustadas via modificações do suporte, nanopartículas metálicas ou tratamentos termoquímicos (LI *et al.*, 2022; VAN DEELEN; HERNÁNDEZ MEJÍA; DE JONG, 2019; WANG *et al.*, 2022).

Tais materiais possuem potencial como catalisadores para as reações de hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, metanol (CH<sub>3</sub>OH) e hidrocarbonetos (HC), reforma a seco e a vapor de CH<sub>4</sub>, decomposição de CH<sub>4</sub>, oxidação parcial de CH<sub>4</sub> e reforma auto térmica, na fotocatalise, como na decomposição da água e degradação de compostos orgânicos como fenóis e corantes, e na eletrocatalise, na evolução de oxigênio e hidrogênio, entre outros (BOUMERIAME *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2022; LI; MIRAS; SONG, 2017; LIU *et al.*, 2023).

Catalisadores derivados de HDL já foram sintetizados por diferentes métodos e avaliados na metanação de CO<sub>2</sub>. Na maioria dos estudos, o metal ativo escolhido foi o Ni, em função de sua comprovada atividade nessa reação. A influência do pH na co-precipitação foi investigada por Abate e colaboradores (2016), onde catalisadores Ni-Al (75-80%p) foram preparados em pH 8,7 e 12, utilizando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e mistura de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaOH como agentes precipitantes,

respectivamente. Ambos catalisadores apresentaram alta atividade e seletividade na formação de  $\text{CH}_4$ , com o catalisador preparado em pH 12 tendo desempenho levemente superior, atingindo conversão e rendimento de  $\text{CH}_4$  máximos – cerca de 86% – a 300 °C, mantendo-se então no limite termodinâmico. Quando comparados a um catalisador comercial (80%p Ni), houve um incremento de atividade atribuído à maior dispersão e área metálica, bem como à redutibilidade dos materiais sintetizados (ABATE *et al.*, 2016).

Diferentes metodologias de preparação foram estudadas ao sintetizar catalisadores com múltiplas proporções molares entre metais divalentes e trivalentes. Gabrovska e colaboradores (2012) avaliaram catalisadores com proporção Ni/Al 0,5-3 preparados por co-precipitação convencional (80 °C, pH 8,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente precipitante), observando-se que o maior teor de Ni favoreceu a atividade em função da maior disponibilidade desse para redução, em especial a temperaturas de redução de 400-450 °C (GABROVSKA *et al.*, 2012). Daroughegi e colaboradores (2017) prepararam catalisadores com 15-33 %p de Ni por co-precipitação assistida por ultrassom (pH 10, NaOH como agente precipitante), constatando-se que a modificação no método de preparo associada ao aumento do teor de Ni (até 25%p) beneficiou o desempenho dos catalisadores em função do aumento de área superficial, dispersão metálica, e consequente aumento na quantidade de sítios ativos, atingindo até 74% de conversão e 99% de seletividade para  $\text{CH}_4$  a 350 °C (DAROUGHEGI; MESHKANI; REZAEI, 2017). Já Guo e colaboradores (2018) exploraram as proporções Ni/Al de 1 a 6 por meio de síntese hidrotérmica, utilizando NaOH e

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  em excesso como agentes precipitantes, com a mistura desses e da solução metálica foi tratada em autoclave (110 °C, 48h). O melhor desempenho, com 89,4% de conversão e 99% de seletividade, obtidos a 250 °C, foi atingido pelo catalisador com Ni/Al = 5, o qual deveu-se à sinergia entre suas propriedades básicas e partículas nanometálicas de Ni facilmente redutíveis (GUO *et al.*, 2018).

O efeito da modificação dos catalisadores do tipo HDL por um terceiro metal sobre suas propriedades, em especial a basicidade, também foi reportado na metanação de  $\text{CO}_2$ . Burger e colaboradores (2018) avaliaram a adição de Mn (1-11 %p) e Fe (2-10 %p) em catalisadores Ni-Al, constatando que Mn aumentou a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  devido à densidade de sítios básicos de força média e consequente aumento na atividade catalítica em relação ao catalisador não modificado, atingindo cerca de 80-90% de conversão a partir de 250 °C (Ni/Mn = 5); já para os catalisadores modificados com Fe, houve um pequeno aumento de atividade relacionado à formação de uma liga Ni-Fe na superfície, atingindo cerca de 90% de conversão em 300 °C (Ni/Fe = 5), além de aumentar significativamente a estabilidade térmica do catalisador (BURGER *et al.*, 2018). O grupo de Daroughegi (2020) também realizou as adições de Mn e Fe, bem como as de Cr, Cu e Co (5%p) em catalisadores Ni-Al (25%p Ni). Novamente, Mn apresentou melhoria na atividade do catalisador em função do aumento de basicidade, em associação à formação de cristalitos pequenos e altamente dispersos, e à melhoria na redutibilidade (DAROUGHEGI; MESHKANI; REZAEI, 2020).

A promoção com metais de características básicas foi estudada pelos grupos de Wierzbicki (2016, 2018) e Zhang (2018). O primeiro grupo avaliou inicialmente a incorporação de La em diferentes proporções (0-4%p) em catalisadores Ni-Mg-Al (15%p Ni) preparados por co-precipitação, e posteriormente com diferentes métodos – co-precipitação, impregnação e troca iônica com complexo La-EDTA. No primeiro caso, a adição de até 2%p em La resultou em aumento de conversão e seletividade até cerca de 75% e 99%, respectivamente, a 300 °C, enquanto no segundo caso a metodologia de troca iônica apresentou melhores resultados, com 80% de conversão a 300 °C; para ambos, os autores constataram que o aumento da densidade de sítios básicos médios foi o responsável pelo aumento de atividade, também atribuindo à contribuição da redutibilidade e diâmetros de cristalitos diminutos (WIERZBICKI *et al.*, 2016, 2018). O segundo grupo, de forma similar, introduziu La (0-8%p) em catalisadores Ni-Mg-Al (15%p de Ni e 55%p de Mg) por hidrólise de ureia, onde em torno de 90% de conversão e ao menos 94% de seletividade para CH<sub>4</sub> foram observados a 350 °C em função do aumento da dispersão, diminuição do tamanho de partícula e melhoria na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2018). A adição de Ca em Ni-Al e Ni-Mg-Al foi avaliada por Sakai e colaboradores (2022) no intuito de produzir materiais bifuncionais – adsorventes para CO<sub>2</sub> e catalisadores para metanação – em processo cíclico. Os autores observaram que os sítios fortemente básicos fornecidos pela inclusão de Ca, consonantes com os sítios ativos altamente dispersos promoveram o ótimo desempenho desses materiais em ambos os processos (SAKAI; IMAGAWA; BABA, 2022).

Dessa forma, observa-se que catalisadores derivados de HDL têm sido cada vez mais estudados na metanação de  $\text{CO}_2$ , em especial catalisadores Ni-Al. Estes podem ser modificados por diversos metais, como um segundo metal divalente ou trivalente, de forma a melhorar propriedades catalíticas de dispersão e diâmetro de cristalitos, e propriedades de adsorção por incremento da basicidade. Embora alguns desses aspectos já tenham sido explorados, ainda há lacunas a serem preenchidas, especialmente em relação à atividade em baixas temperaturas e efeitos dos diferentes modificadores associados a métodos de preparação.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados no presente estudo foram divididos em quatro grupos, conforme apresentado na Tabela 4.1, sendo os catalisadores suportados e derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) sendo preparados pelas metodologias de impregnação úmida e co-precipitação conforme apresentado a seguir, respectivamente.

**Tabela 4.1.** Composições nominais dos catalisadores suportados e derivados de HDL sintetizados no presente estudo.

Método de preparação	Tipo de catalisador	Grupo	Catalisadores	Razão Ni/Cu	Razão M <sup>II</sup> /M <sup>III</sup>	Razão Ni/M <sup>d</sup>
Impregnação úmida <sup>a</sup>	Suportado	I	Ni10Cu1	10	-	-
			Ni20Cu2	10	-	-
			Ni30Cu3	10	-	-
			Ni20Cu1	20	-	-
			Ni20Cu0.5	40	-	-
		II	Ni33Al66	-	0,5	-
			Ni50Al50	-	1	-
			Ni66Al33	-	2	-
			Ni80Al20	-	4	-
			Ni55Li11Al33	-	2	5
Co-precipitação <sup>b</sup>	Derivado de HDL	III	Ni55Mg11Al33	-	2	5
			Ni55Ca11Al33 <sup>c</sup>	-	2	5
			Ni66La2Al31	-	2	33
		IV	Ni63Ca3Al33	-	2	21
			Ni60Ca6Al33	-	2	10
			Ni55Ca11Al33 <sup>c</sup>	-	2	5
			Ni44Ca22Al33	-	2	2
			Ni33Ca33Al33	-	2	1

<sup>a</sup> Percentuais nominais dos metais em massa (%p.)

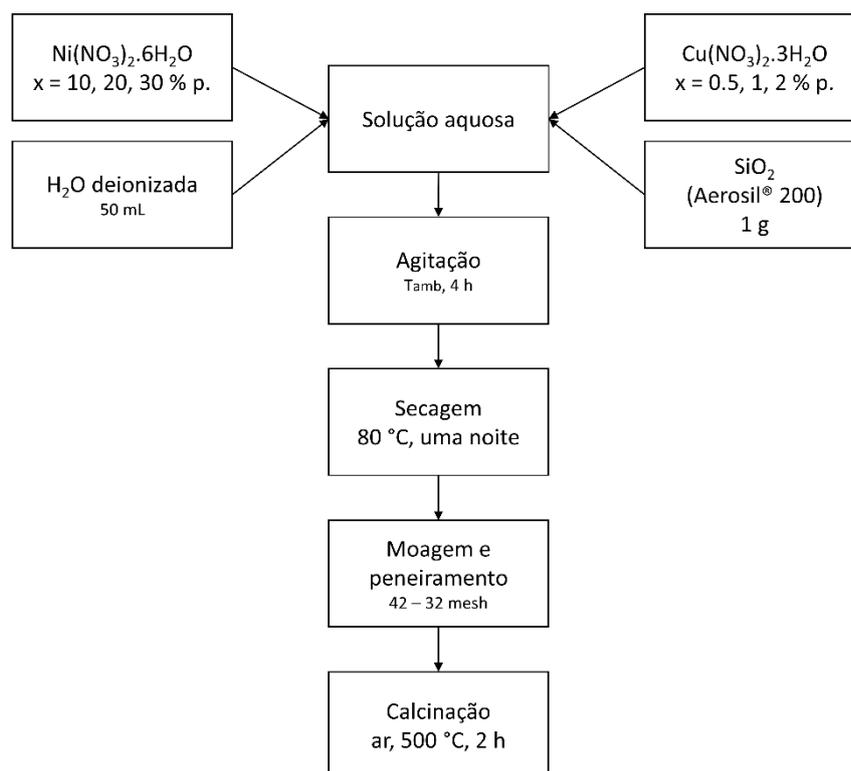
<sup>b</sup> Percentuais nominais dos metais em mol (%mol)

<sup>c</sup> Catalisador incluso nos Grupos III e IV

<sup>d</sup> M refere-se ao metal promotor que substitui parcialmente Ni ou Al

#### 4.1.1 Preparo dos catalisadores por impregnação úmida

Os catalisadores suportados (Grupo I) foram preparados pelo método de impregnação úmida, utilizando nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97% P.A., Sigma-Aldrich), e nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98% P.A. ACS, Synth) como metais ativo e promotor, respectivamente, e sílica ( $\text{SiO}_2$ , Aerosil® 200, Evonik Degussa) como suporte. A Figura 4.1 apresenta a esquematização do método de preparo descrito a seguir. Os nitratos dos metais foram dissolvidos simultaneamente em 50 mL de água deionizada, nas proporções mássicas especificadas, com a adição de 1 g de  $\text{SiO}_2$ . As soluções foram postas em agitação por 4 h à temperatura ambiente, sendo posteriormente secas em estufa a 80 °C por uma noite, com os sólidos remanescentes moídos e peneirados (32-42 mesh) e calcinados em ar sintético a 500 °C por 2 h. Para fins de análise dos resultados, os materiais foram divididos em dois grupos: (i) catalisadores com razão mássica Ni/Cu = 10 e teores de metais variáveis, e (ii) catalisadores com razão mássica Ni/Cu variável e teor de Ni fixo (20% %p.). Os catalisadores foram denominados como  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y$ , onde x é o teor de níquel (10, 20, 30 %p.) e y é o teor de cobre (0.5, 1, 2, 3 %p.) (BERNDT, 2016; DIAS, 2019).

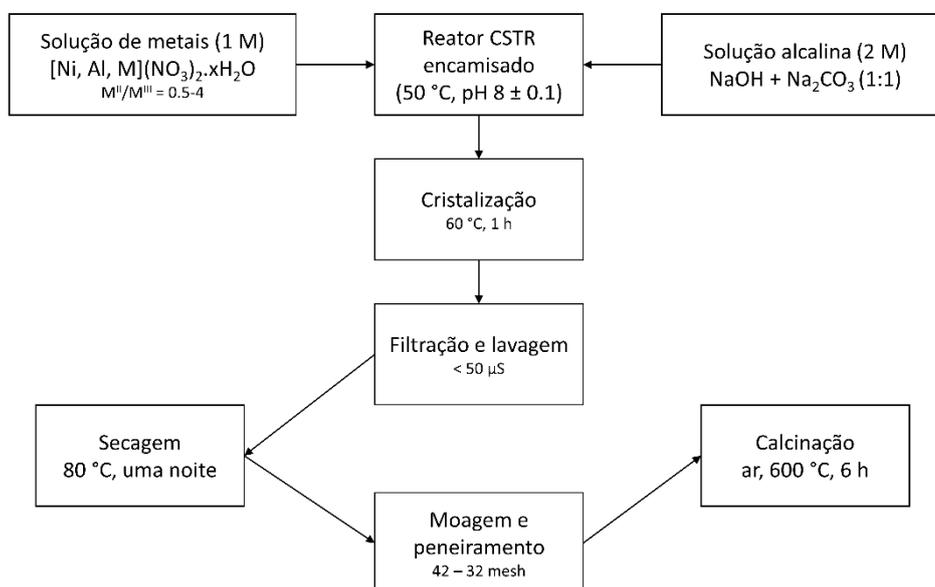


**Figura 4.1.** Fluxograma representativo da preparação de catalisadores suportados por impregnação úmida.

#### 4.1.2 Preparo dos catalisadores por co-precipitação

Os catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (Grupos II, III e IV) foram preparados via co-precipitação, utilizando nitratos de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97% P.A., Sigma-Aldrich), alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98% P.A. ACS, Synth), lítio ( $\text{LiNO}_3$ , 99% ACS, Sigma-Aldrich), magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98% P.A. ACS, Vetec/Sigma-Aldrich), cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99% P.A., Vetec/Sigma-Aldrich) e lantânio ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% P.A., Vetec/Sigma-Aldrich), além de hidróxido ( $\text{NaOH}$ , 97% ACS, Synth) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99.5% ACS, Synth). A Figura 4.2 demonstra a metodologia descrita a

seguir. Soluções contendo os nitratos dos metais nas proporções e composições desejadas (1 M) e com mistura equimolar de agente precipitante (2 M) foram gotejadas continuamente em um reator encamisado tipo tanque contínuo agitado (CSTR), com controle de temperatura (50°C) e de pH ( $8 \pm 0,1$ ), sendo a solução contendo o material precipitado coletada continuamente até esgotamento das soluções iniciais. Após, a solução foi levada à etapa de cristalização, sob agitação vigorosa a 60 °C por 1 h, então filtrada e lavada até atingir condutividade elétrica inferior a  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ , e levada à secagem em estufa a 80 °C por uma noite. O material sólido resultante foi então moído e peneirado (32-42 mesh) e calcinado em ar sintético a 600 °C por 6 h (CALGARO, 2019; LIMA, 2019; ROSSET, 2021).



**Figura 4.2.** Fluxograma representativo da preparação de catalisadores derivados de HDL por co-precipitação.

## 4.2 Caracterização dos catalisadores

Uma série de caracterizações foi realizada no intuito de avaliar as propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas dos catalisadores frescos, calcinados, reduzidos e usados em reações. As metodologias de análise estão detalhadas nas subseções a seguir.

### 4.2.1 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Análises de fisissorção de N<sub>2</sub> foram realizadas de forma a avaliar as propriedades físico-químicas dos catalisadores calcinados, sendo utilizado um analisador de poros e superfície Quantachrome 4200e. Anteriormente à realização das análises, as amostras foram submetidas a degassagem a 300 °C por 3 h a vácuo, sendo então realizadas com atmosfera de N<sub>2</sub> na temperatura de N<sub>2</sub> líquido (-196 °C). Os métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) multipontos e BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para estimação das áreas superficiais, volume e tamanho de poros, respectivamente (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2020; LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2021).

### 4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram efetuadas em difratômetro de raios-X D2 Phaser (Bruker, 30 kV, 10 mA), aplicando uma fonte de radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm), com passo de 0,02° e tempo de exposição de 1 s. Foram

realizadas análises de amostras frescas (Grupos II-IV) entre 5 e 70°, calcinadas, reduzidas e após reações de rampa e estabilidade entre 10 e 70° (Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021; WENZEL; PEREZ-LOPEZ, 2023). Na determinação do diâmetro de cristalitos médio, a equação de Scherrer (Eq. 4.1) foi aplicada:

$$D_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

onde K é o fator de forma (0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte de radiação (0,154 nm),  $\beta$  é a largura do pico principal à meia altura e  $\theta$  é o ângulo respectivo.

#### 4.2.3 Redução à temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)

As análises térmicas foram realizadas em equipamento multipropósito (SAMP3), munido de detector de condutividade térmica (TCD). As reduções à temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR) foram empreendidas com o intuito de obter os perfis de redução dos catalisadores calcinados. 100 mg de amostra foram carregados em reator de quartzo tipo U, sendo submetida a pré-tratamento a 100 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub> até estabilização do sinal. Os testes foram então realizados com atmosfera de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) até 800 °C para catalisadores suportados (Grupo I), e 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) até 850 °C para

catalisadores derivados de HDL (Grupos II-IV), com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (CALGARO *et al.*, 2021; ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021).

#### 4.2.4 Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (CO<sub>2</sub>-TPD)

As análises de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (CO<sub>2</sub>-TPD) foram realizadas em equipamento multipropósito de forma a identificar as propriedades básicas dos catalisadores calcinados. 200 mg de amostra foram inicialmente reduzidos em 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) a 600 °C por 1 h, sendo então transferidos para reator em U para purga com He (30 mL min<sup>-1</sup>) a 100 °C por 30 min, com posterior adsorção de CO<sub>2</sub> – 30 mL min<sup>-1</sup> por 30 min (Grupos II e III) ou 15 mL min<sup>-1</sup> por 1 h (Grupo IV) –, e nova purga com He (30 mL min<sup>-1</sup>) por 30 min. A etapa de dessorção foi realizada entre 100 e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> utilizando He (30 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste e de referência (DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023; WENZEL; PEREZ-LOPEZ, 2023).

#### 4.2.5 Dessorção de H<sub>2</sub> à temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPD)

As análises de dessorção de H<sub>2</sub> à temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPD) foram realizadas em equipamento multipropósito para determinar a habilidade de quimissorção de H<sub>2</sub> dos catalisadores calcinados (Grupos II-IV). 200 mg de amostra foram inicialmente reduzidos em 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) a 600 °C por 1 h, sendo então transferidos para reator em U para purga com N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>)

em temperatura inferior a 50 °C por 30 min, com posterior adsorção de H<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>) por 1 h, e purgados com N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) por 30 min. A etapa de dessorção foi realizada entre 50 e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> utilizando N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste e de referência (DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023; STANGELAND *et al.*, 2018). As Equações 4.2 e 4.3 foram aplicadas na estimação da área superficial metálica e da dispersão de níquel, respectivamente, conforme reportado por Stangeland *et al.* (2018):

$$S_{Ni^0} (m^2 g^{-1}) = \frac{Y \times N_A \times F_S}{A} \quad (4.2)$$

$$\gamma_{Ni^0} (\%) = \frac{Y \times F_S}{\frac{W_m}{M_m}} \times 10 \quad (4.3)$$

onde Y representa a quantidade de H<sub>2</sub> quimissorvido (mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>), N<sub>A</sub> é o número de Avogadro (6.023 × 10<sup>23</sup> atoms mol<sup>-1</sup>), A é o número de átomos de Ni localizados em uma unidade de área (1.54 × 10<sup>19</sup> atoms m<sup>-2</sup>), F<sub>S</sub> é o fator estequiométrico (H<sub>2</sub>/Ni = 2), W<sub>m</sub> é o teor de Ni (g<sub>Ni</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) e M<sub>m</sub> é a massa molar de Ni (58.69 g<sub>Ni</sub> mol<sup>-1</sup>).

#### 4.2.6 Oxidação à temperatura programada (TPO)

As análises de oxidação à temperatura programada (TPO) foram realizadas para catalisadores usados em testes de estabilidade de forma a observar as

alterações na massa de catalisador relacionadas à oxidação do carbono. As análises dos catalisadores suportados (Grupo I) foram feitas em equipamento multipropósito, onde 50 mg de amostra foram aquecidos entre 50 e 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>). As análises dos catalisadores derivados de HDL (Grupos II-IV) foram realizadas em termobalança SDT Q600 (TA Instruments), onde 10 mg de amostra foram submetidos a aquecimento da temperatura ambiente a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético (100 mL min<sup>-1</sup>) (CALGARO; ROCHA; PEREZ-LOPEZ, 2020; DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2020).

#### 4.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas de forma a avaliar a composição química e os estados de oxidação na superfície dos catalisadores derivados de HDL usados em testes de estabilidade (Grupo III). As análises foram realizadas em um analisador Omicron Sphera, usando uma fonte de raios-X Al K- $\alpha$  ( $h\nu = 1486.7$  eV), com pressão base de  $5 \times 10^{-9}$  mbar. As medidas foram realizadas em espectro de baixa resolução em intervalo amplo nas regiões de Ni 2p, Al 2p, O 1s e C 1s, com energia de passagem de 50 eV e 10 eV, passo de energia de 1 eV e 0,05eV, para escaneamento longo e de alta resolução, respectivamente, e tempo de medida por ponto de 0,1 s. Os espectros foram calibrados usando a componente de carbono adventício C 1 s em 284,6 eV (THILL *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2022).

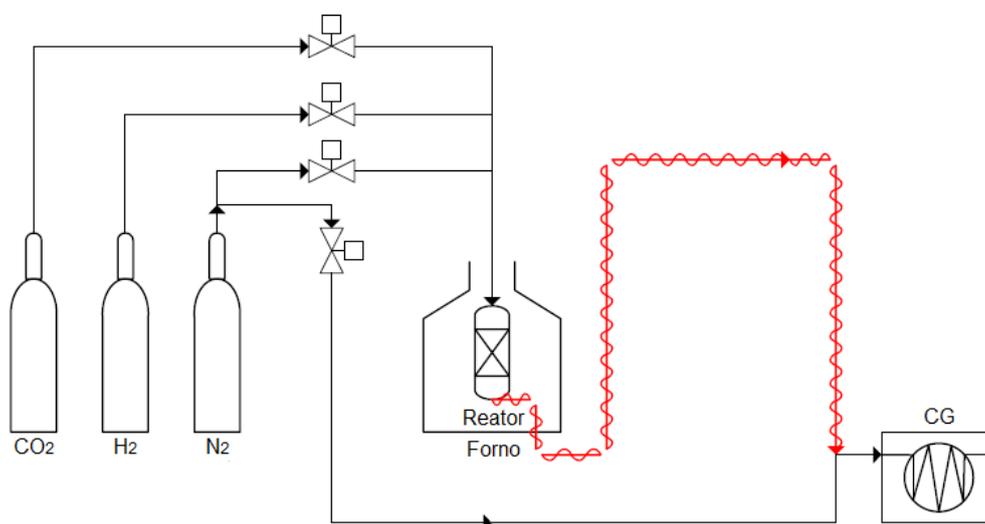
#### 4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) foram realizadas para avaliação da morfologia dos catalisadores suportados usados em reações de estabilidade (Grupo I). Anteriormente às análises, as amostras afixadas em *stubs* foram metalizadas por recobrimento com uma fina camada de ouro (Au). As imagens foram obtidas em um microscópio Phenom ProX (ThermoFisher Scientific) com elétrons retroespalhados a 10 kV e magnificação de 2500x (DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2022; LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2019).

### 4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um sistema reacional, conforme apresentado na Figura 4.3, composto por um forno resistivo no qual um reator tubular de quartzo de leito fixo foi aquecido, contendo o leito catalítico suportado em lã de quartzo. Um termopar externo ao reator, na altura do leito, foi utilizado para monitoramento da temperatura, com as vazões dos gases afluentes controladas em controladores mássicos digitais (Sierra Instruments). A saída do sistema foi conectada em linha a um cromatógrafo gasoso (CG) 3600 Cx (Varian) munido com detector de condutividade térmica (TCD), coluna cromatográfica

Porapak-T ( $T_{\text{coluna}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e utilizando  $\text{N}_2$  como gás de arraste, no qual os gases efluentes foram analisados (DIAS, 2019; SOUZA, 2010).



**Figura 4.3.** Esquema do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos. Fonte: (DIAS, 2019), adaptado de (SOUZA, 2010).

Anteriormente aos testes catalíticos, cerca de 100 mg das amostras foram reduzidos *in situ* a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , para catalisadores suportados (Grupo I), ou  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , para catalisadores derivados de HDL (Grupos II-IV), por 1 h sob atmosfera de  $10\% \text{ H}_2/\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ). Os testes em rampa de temperatura foram realizados à pressão atmosférica (1 atm) sob mistura gasosa de  $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 4:1:15$  (v/v) ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) e velocidade espacial horária de gás (GHSV) de  $60000 \text{ mL (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1}$ . Os testes de catalisadores suportados (Grupo I) foram realizados entre  $250$  e  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto para catalisadores derivados de HDL (Grupos II-IV) de  $200$  a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , com  $\Delta T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde cinco análises cromatográficas foram realizadas para cada temperatura reacional (CALGARO, 2019; DIAS, 2019; ROSSET, 2021).

Os testes de estabilidade foram realizados após redução das amostras (100 mg), nas mesmas condições de redução e reação dos testes em rampa, a exceção dos catalisadores do Grupo III, onde a mistura reacional teve proporção  $H_2:CO_2:N_2 = 4:1:5$  (v/v). Os testes ocorreram em temperaturas fixas, determinadas em função das condições de maiores conversões nos testes em rampa ou de mais propensas à desativação, com as análises sendo tomadas conforme o tempo reacional a cada 10 ou 15 min, nas seguintes condições: 450 °C por 300 min (5 h) para os catalisadores do Grupo I; 300 °C por 300 min (5 h) para os catalisadores do Grupo II; 300 °C por 600 min (10 h) para os catalisadores do Grupo III; e 250 °C por 600 min (10 h) (CALGARO, 2019; DIAS, 2019). A Tabela 4.2 detalha os parâmetros utilizados nos testes catalíticos de rampa e de estabilidade.

**Tabela 4.2.** Parâmetros reacionais dos testes catalíticos em rampa e de estabilidade.

Grupo	Testes em rampa			Testes de estabilidade		
	T <sub>redução</sub> (°C)	T <sub>reacional</sub> (°C)	Alimentação de gás (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> , v/v)	T <sub>reacional</sub> (°C)	t <sub>reacional</sub> (min)	Alimentação de gás (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> , v/v)
Grupo I	400	250-450	4:1:15	450	300	4:1:15
Grupo II				300		
Grupo III	600	200-400			600	4:1:5
Grupo IV				250		4:1:15

As conversões de CO<sub>2</sub>, seletividade para CH<sub>4</sub> e rendimento para CH<sub>4</sub>, em base seca, foram calculados conforme as Equações 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}}{F_{CO_2in}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4out}}{F_{CH_4out} + F_{COout}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$Y_{CH_4}(\%) = X_{CO_2} \cdot S_{CH_4} \times 100 \quad (4.6)$$

onde  $F_{CO_2in}$  é vazão molar de CO<sub>2</sub> afluyente,  $F_{CO_2out}$ ,  $F_{CH_4out}$  e  $F_{COout}$  são as vazões molares de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO efluentes, respectivamente.

## Capítulos 5, 6, 7 e 8

Os capítulos a seguir são apresentados na forma de artigos científicos, onde os artigos referentes aos Capítulos 5 e 6 já foram publicados, o artigo contido no Capítulo 7 está submetido, e o artigo apresentado no Capítulo 8 encontra-se em fase final de elaboração.

O Capítulo 5 apresenta o primeiro artigo, denominado “*Effect of Ni/Cu on activity and selectivity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts*”, no qual catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub> promovidos por Cu foram preparados por impregnação úmida, com variação dos teores dos metais e proporção Ni/Cu constante, e com teor de Ni fixo e variação na proporção Ni/Cu, sendo avaliados quanto às alterações na atividade e na seletividade. O artigo está publicado no periódico *Greenhouse Gases Science and Technology* 12:156-169 (2022). DOI: doi.org/10.1002/ghg.2133.

O Capítulo 6 aborda o segundo artigo, denominado “*CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio*”, onde foram estudados os efeitos decorrentes de diferentes proporções Ni/Al em catalisadores derivados de HDL preparados por co-precipitação e seu desempenho catalítico na metanação de CO<sub>2</sub>. O artigo está publicado no periódico *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 68 102381 (2023). DOI: doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102381.

O Capítulo 7 é composto pelo terceiro artigo, denominado “*Improving low-temperature CO<sub>2</sub> methanation by promoting Ni-Al LDH-derived catalysts with alkali metals*”, que investigou catalisadores Ni-Al preparados por co-precipitação

e promovidos pelos metais de caráter básico Li, Mg, Ca, e La com proporção molar fixa, quanto às alterações na basicidade dos catalisadores e seu efeito no desempenho a baixas temperaturas reacionais. O artigo está publicado no periódico *ChemCatChem*. DOI: doi.org/10.1002/cctc.202300834.

O Capítulo 8 apresenta o quarto artigo, denominado “Adjusting Ca content on Ni-Ca-Al layered double hydroxide catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation”, no qual catalisadores Ni-Ca-Al foram preparados por coprecipitação com diferentes proporções de Ca, no intuito de otimizar o teor de Ca como promotor e melhorar as propriedades do catalisador para aumentar o seu desempenho catalítico a baixas temperaturas. O artigo está em processo de submissão (consulta: <http://lattes.cnpq.br/3673962576007238>).

## **5 Effect of Ni/Cu ratio on activity and selectivity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts**

Artigo publicado no periódico *Greenhouse Gases Science and Technology*  
12:156-169 (2022). DOI: [doi.org/10.1002/ghg.2133](https://doi.org/10.1002/ghg.2133).

Yan Resing Dias<sup>1</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Catalíticos–PROCAT, Departamento de Engenharia  
Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Ramiro  
Barcelos, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brasil

## Abstract

In the present work two series of Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts were evaluated in CO<sub>2</sub> methanation. Samples with fixed Ni/Cu ratio and variable total metal loadings, and samples with fixed Ni loadings and variable Ni/Cu ratio were prepared by wet impregnation and characterized by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffractometry, H<sub>2</sub> temperature programmed reduction, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy and temperature programmed oxidation. The catalytic tests were carried out from 250 to 450 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 and 1 atm in a fixed bed tubular reactor with online analysis by gas chromatography. Higher Ni loadings lead to higher Ni<sup>0</sup> crystallite sizes for samples with fixed Ni/Cu ratio, whereas no difference was observed for samples with variable Ni/Cu ratio. In addition, higher Ni/Cu ratios shifted the reduction temperature to higher values, revealing an increase in metal-support interaction. Catalysts with Ni/Cu=10 ratio presented almost equal CO<sub>2</sub> conversion regardless of the Ni content, which is attributed to the increase in the Ni<sup>0</sup> crystallite size as the Ni content increases, whereas the selectivity for CH<sub>4</sub> increased with the Ni content due to Ni migration to the surface. For catalysts with fixed Ni content, the higher the Ni/Cu ratio, the greater the CO<sub>2</sub> conversion and the CH<sub>4</sub> selectivity, demonstrating that the proper adjustment of the Ni/Cu ratio is essential for a high CH<sub>4</sub> yield. The catalyst with the highest Ni/Cu ratio achieved a CO<sub>2</sub> conversion of 63.3% and CH<sub>4</sub> selectivity of 95.7% at 400 °C, showing the greatest resistance to sintering during 5 h and low carbon

formation, which can be attributed to the small crystallite size (~15 nm) and high metal-support interaction, resulting from an appropriate Ni/Cu ratio.

Keywords: CO<sub>2</sub> conversion; GHGs mitigation; methanation; Ni/Cu ratio; Ni-based catalysts.

## 6 CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio

Artigo publicado no periódico *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 68 102381 (2023).

DOI: [doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102381](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102381).

Yan Resing Dias<sup>1</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Catalíticos–PROCAT, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Ramiro Barcelos, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brasil

### Highlights

- The increase in the Ni/Al ratio caused a decrease in the specific surface area.
- The amount of H<sub>2</sub>-chemisorbed was higher for Ni/Al = 1.
- The highest amount of alkaline sites was obtained for Ni/Al = 2.
- Catalysts with a Ni/Al ratio between 1 and 2 are highly suitable for CO<sub>2</sub> methanation.
- CO<sub>2</sub> conversion of 92.3% and 100% CH<sub>4</sub> selectivity was obtained at 300 °C for Ni/Al = 2.

## Abstract

CO<sub>2</sub> methanation is a promising technology to recycle CO<sub>2</sub> into useful chemicals, fuels, and energy, avoiding its emissions in the atmosphere, as well as for the purification of H<sub>2</sub> streams containing CO<sub>2</sub>. In this work, Ni-Al LDH-derived catalysts with Ni/Al ratio between 0.5 and 4 were prepared by co-precipitation and evaluated in CO<sub>2</sub> methanation. The samples were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction, temperature-programmed desorption (CO<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPD) and oxidation. Catalytic tests were carried out in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure, inlet mixture of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 4:1:15 and GHSV = 60000 mL (g<sub>cat</sub> h)<sup>-1</sup>, in stepwise mode (200-400 °C) and stability at 300 °C. The catalysts presented high activity and selectivity, reaching 92.3% of CO<sub>2</sub> conversion at 300 °C, along with 100% CH<sub>4</sub> selectivity for the catalyst with Ni/Al = 2 due to its high number of weak-to-medium strength basic sites. The amount of H<sub>2</sub>-chemisorbed was higher for Ni/Al = 1, whereas the highest number of basic sites was for Ni/Al = 2. These results indicate that LDH derived Ni-Al catalysts with a Ni/Al ratio between 1 and 2 would be suitable for CO<sub>2</sub> methanation.

Keywords: CO<sub>2</sub> methanation; H<sub>2</sub> carrier; LDH-derived catalysts; Ni-Al proportion; basicity.

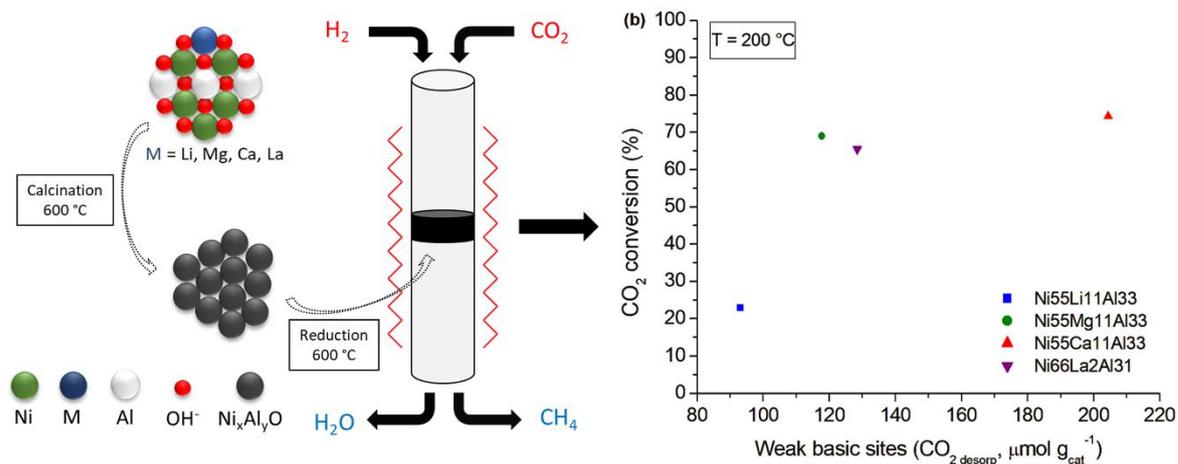
## 7 Improving low-temperature CO<sub>2</sub> methanation by promoting Ni-Al LDH-derived catalysts with alkali metals

Artigo publicado no periódico *ChemCatChem*. DOI: doi.org/10.1002/cctc.202300834.

Yan Resing Dias<sup>1</sup>, Fabiano Bernardi<sup>2</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Catalíticos–PROCAT, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Ramiro Barcelos, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil



## Abstract

Fossil fuels depletion and environmental impacts caused by greenhouse gas emissions such as CO<sub>2</sub> are significant issues to secure the nature preservation within a sustainable economy. CO<sub>2</sub> methanation is a promising process to mitigate CO<sub>2</sub> emissions and reuse it to produce CH<sub>4</sub>, serving as fuel, chemical feedstock, and energy source. A series of LDH-derived Ni-Al catalysts promoted by Li, Mg, Ca, and La were prepared via the co-precipitation method. Characterization by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction (XRD) and photoelectron spectroscopy (XPS), as well as thermal techniques as temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), desorption (CO<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPD), and oxidation (TPO) analyses were performed. Low-temperature catalytic tests (200-400 °C) revealed that alkali metal modification improves performance even at 200 °C, where Ni<sub>55</sub>Ca<sub>11</sub>Al<sub>33</sub> catalyst achieved 74% CO<sub>2</sub> conversion with 100 % CH<sub>4</sub> selectivity by enhancing basicity and metal-support interaction, high Ni dispersion and small crystallite sizes, providing proper sites to adsorb and activate CO<sub>2</sub>. Moreover, the catalysts presented excellent resistance to deactivation, maintaining high stability during 10 h on stream. These results prove that Ni-Al mixed oxides, LDH-derived catalysts performances can be further improved by incorporating alkali metals into less energy-spending, low-temperature CO<sub>2</sub> methanation processes.

Keywords: Heterogeneous catalysis; LDH-derived catalysts; Ni-Al mixed oxides; Alkali metals promotion; CO<sub>2</sub> methanation; Low-temperature process.

## 8 Adjusting Ca content on Ni-Ca-Al layered double hydroxide catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation

Yan Resing Dias<sup>1</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Catalytic Processes–PROCAT, Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Ramiro Barcelos Street, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brazil

### Abstract

Mitigating CO<sub>2</sub> emissions is an immediate challenge for humankind. CO<sub>2</sub> valorization as a carbon feedstock is a good strategy to reduce its environmental effects and produce fuels and chemicals such as CH<sub>4</sub>, which can be used as synthetic natural gas (SNG). Layered double hydroxide-derived (LDH) Ni-Ca-Al catalysts with multiple Ca contents (3-33 mol%) were synthesized through co-precipitation, characterized by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed analyses (H<sub>2</sub>-TPR, CO<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPD, TPO), and tested for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation (200-400 °C, 1 atm, GHSV of 60000 mL (g<sub>cat</sub> h)<sup>-1</sup>). Outstanding performances were observed in temperatures as low as 200 °C, where the catalyst Ni<sub>60</sub>Ca<sub>6</sub>Al<sub>33</sub> achieved 79.4% CO<sub>2</sub> conversion and 100% CH<sub>4</sub> selectivity, results attributed to the improved metal-support interaction that provided high surface area, dispersion, and small-sized crystallites, thus presenting plenty of Ni active sites, and to the high basicity in the weak-medium

range, which facilitated the adsorption and activation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The stability test (250 °C, 10 h) confirmed the high activity and resistance to deactivation by sintering and carbon deposition. Therefore, the Ni-Ca-Al LDH-derived catalysts were proved as feasible catalysts for CO<sub>2</sub> methanation, where the further adjusting of Ca content in the lattice improves their properties, allowing to perform the process closer to the thermodynamic equilibrium in low temperatures and preventing high energy spending.

Keywords: CO<sub>2</sub> valorization; Low-temperature methanation; Layered double hydroxides; Ni-Al catalysts; Ca promotion; Basicity.

## 9 CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho foram preparados catalisadores de níquel (Ni) suportados por impregnação com excesso de solvente e derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) por co-precipitação para aplicação na metanação de CO<sub>2</sub>.

Catalisadores de Ni suportados em sílica (SiO<sub>2</sub>) e promovidos por cobre (Cu) foram preparados por impregnação úmida, em diferentes teores dos metais e proporção mássica Ni/Cu fixa (Ni = 10, 20, 30%p, Cu = 1, 2, 3%p) e com teor de Ni fixo e diferentes proporções Ni/Cu (Ni = 20%p, Ni/Cu = 10, 20, 40). A presença de Cu afeta fortemente a conversão e a seletividade dos catalisadores na metanação. Nesses termos, o melhor desempenho foi atingido pelo catalisador com menor teor de Cu (Ni<sub>20</sub>Cu<sub>0.5</sub>) com conversão de CO<sub>2</sub> de 63,3% e seletividade para CH<sub>4</sub> de 95,7% a 400 °C, o que mostra que o Cu pouco contribui para a atividade na metanação, apenas apresentando melhor desempenho a temperaturas acima de 350 °C, no entanto deslocando progressivamente o equilíbrio da reação no sentido da formação de CO. A adição de Cu afetou a redutibilidade, que foi facilitada com maiores teores de Cu, enquanto os diâmetros de cristalitos pouco variaram após a reação o que, associado à baixa formação de carbono e estabilidade catalítica, comprovou a alta resistência à desativação. Logo, a promoção por pequenas quantidades de Cu pode beneficiar a resistência do catalisador, minimizando efeitos negativos sobre sua atividade.

Por meio de co-precipitação, catalisadores Ni-Al derivados de HDL com diferentes proporções molares Ni/Al ( $M^{II}/M^{III} = 0,5-4$ ) foram obtidos. Todos os materiais apresentaram estruturas típicas de hidrotalcitas e, após tratamento térmico, verificou-se que o aumento da proporção  $M^{II}/M^{III}$  levou a um aumento na cristalinidade dos óxidos e diminuição na área superficial. Ainda, o aumento da proporção facilitou a redução dos óxidos, embora temperaturas elevadas sejam necessárias em função dos óxidos mistos tipo espinélio ( $NiAl_2O_4$  e  $Ni_2AlO_4$ ) formados. Também relacionado à maior dificuldade em reduzir os catalisadores com menor proporção Ni/Al está o fato destes possuírem menores diâmetros de cristalitos, maiores dispersões metálicas (até  $M^{II}/M^{III} = 1$ ) e, conseqüentemente, maiores interações metal-suporte. O aumento da proporção  $M^{II}/M^{III}$  até 2 aumentou a basicidade dos catalisadores, principalmente ampliando o número de sítios básicos fracos e médios. Estes resultados estão diretamente associados à elevada atividade dos catalisadores, onde o melhor desempenho foi obtido pelo catalisador com proporção  $M^{II}/M^{III} = 2$ , com 92,3% de conversão de  $CO_2$  e 100 % de seletividade para  $CH_4$  a 300 °C; o catalisador com proporção  $M^{II}/M^{III} = 1$  demonstrou alta atividade entre 300 e 350 °C devido à sua alta dispersão. Ainda, os catalisadores demonstraram elevada resistência à desativação, seja por sinterização ou por formação de carbono. Dessa forma, catalisadores com proporções Ni/Al entre 1 e 2 apresentam-se como adequados para a metanação em função de sua dispersão e basicidade.

No intuito de elevar o número e a força básica dos catalisadores Ni-Al ( $M^{II}/M^{III} = 2$ ), metais com características básicas (Li, Mg, Ca e La) foram incorporados

por co-precipitação, formando estruturas tipo hidrotalcita com sucesso. A promoção com estes metais aumentou as interações metal-suporte, o que pode ser constatado pelo aumento nas temperaturas de redução dos óxidos mistos, incremento na dispersão e área metálica, e pequenos diâmetros de cristalitos, o que foi comprovado por sua elevada estabilidade catalítica e resistência à sinterização e deposição de carbono. A incorporação dos metais, em especial de Ca, aumentou significativamente o número de sítios básicos em relação ao catalisador Ni-Al, principalmente na faixa de força básica fraca e média, resultando em elevada atividade a baixas temperaturas. Enquanto os catalisadores promovidos com Mg, Ca e La atingiram em torno de 86% de conversão de CO<sub>2</sub> a 250 °C, o catalisador com Ca obteve 74,3% de conversão já em 200 °C, em ambos os casos com 100% de seletividade para CH<sub>4</sub>. Logo, a adição de metais com características básicas pode mostrar desempenhos excepcionais em temperaturas tão baixas quanto 200 °C, o que ainda permite a condução do processo em condições de menor gasto energético.

De forma a avaliar o teor ótimo de Ca a ser adicionado na formulação dos catalisadores Ni-Ca-Al, diferentes proporções do promotor (3-33 mol%) foram testadas na preparação por co-precipitação. Para teores de Ca a partir de 11% (mol%) fases segregadas de CaCO<sub>3</sub> são formadas, com a fase hidrotalcita sendo formada em menor proporção. Observou-se que, embora todos catalisadores tenham apresentado características positivas para a metanação de CO<sub>2</sub>, a adição de até 6% (mol%) de Ca permitiu o aumento tanto da interação metal-suporte, promovendo maior área metálica, dispersão e baixos diâmetros de

cristalitos, fornecendo assim elevado número de sítios ativos, quanto a melhoria na basicidade, em especial na região de sítios fracos e médios, elevando a capacidade de adsorção e ativação de  $H_2$  e  $CO_2$ . Dessa forma, o catalisador contendo 6% (mol%) de Ca atingiu 79,4% de conversão de  $CO_2$  em 200 °C e máximo de 86,6% em 250 °C, com 100% de seletividade para  $CH_4$ , demonstrando que a melhoria e a sinergia de suas propriedades permitiram excelente desempenho catalítico a baixas temperaturas, com menor gasto energético e maior eficiência do que catalisadores convencionais, além de fornecer elevada estabilidade, evitando a ocorrência de sinterização e deposição de carbono.

Portanto, os resultados obtidos mostram que a adequada formulação dos catalisadores de Ni, sejam estes suportados ou derivados de HDLs, possui grande potencial para uso na metanação de  $CO_2$ , sendo que suas propriedades podem ser cuidadosamente modificadas de forma a obter melhores desempenhos no processo, tornando-o mais eficiente, tendo aplicação factível e escalável, de forma a contribuir na mitigação dos danos ambientais causados pelo  $CO_2$  e no reaproveitamento deste na obtenção de produtos de alto valor agregado.

## 10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito de diferentes parâmetros na metodologia (pH, tempo e temperatura de cristalização, grau de filtração e lavagem) de preparação de catalisadores co-precipitados, bem como diferentes formas de incorporação do Ca para controle de propriedades dos mesmos (co-precipitação, reconstrução, impregnação, uso de métodos auxiliares);
- Estudar diferentes temperaturas e tempos de tratamentos térmicos, como na calcinação e na redução, de forma a aprimorar as interações entre os componentes dos catalisadores e melhoria de suas propriedades;
- Testar os catalisadores em condições reacionais diferentes, como vazão de alimentação, proporções de reagentes, pressão e massa de catalisador;
- Realizar estudos cinéticos, bem como avaliação dos mecanismos de reação por Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para aprofundamento do conhecimento do processo de forma a traçar estratégias adequadas para que a reação proceda em baixas temperaturas com máximo desempenho;

- Empreender análises avançadas (XPS, MET) e, quando possível, *in situ* (FT-IR, DRX), para melhor entendimento do sistema reacional e alterações de propriedades dos catalisadores quando de seu uso;
- Realizar estudos técnicos, energéticos e econômicos quanto à viabilidade de aplicação de tais catalisadores no processo de metanação de CO<sub>2</sub> em escala piloto e/ou industrial e, quando possível, integrado a outros processos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, S. *et al.* Synthesis, Characterization, and Activity Pattern of Ni-Al Hydrotalcite Catalysts in CO<sub>2</sub> Methanation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 30, p. 8299–8308, 2016.

ASHOK, J. *et al.* A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 356, n. May, p. 471–489, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>.

AZIZ, M. A. A. *et al.* CO<sub>2</sub> methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 757–764, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.031>.

AZIZ, M. A. A. *et al.* Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 147, p. 359–368, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.015>.

BERNDT, F. M. **Decomposição do metano sobre catalisadores a base de níquel modificados com cobre**. 2016. 66 f. [s. l.], 2016.

BOUMERIAME, H. *et al.* Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 64, p. 406–431, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.050>.

BOUZALAKOS, S.; MAROTO-VALER, M. M. Overview of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)

capture and storage technology. **Developments and Innovation in Carbon Dioxide (Co**, [s. l.], v. 2, p. 1–24, 2010.

BP. BP Statistical Review of World Energy 2022(71st edition). **Bp**, [s. l.], p. 1–60, 2022. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>.

BURGER, T. *et al.* CO<sub>2</sub> methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 558, n. March, p. 44–54, 2018.

CALGARO, C. O. *et al.* Biogas Dry Reforming Over Ni–Mg–La–Al Catalysts: Influence of La/Mg Ratio. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 151, n. 1, p. 267–280, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03296-8>.

CALGARO, C. O. **Decomposição e reforma a seco do metano utilizando catalisadores tipo óxidos mistos**. 2019. [s. l.], 2019.

CALGARO, C. O.; ROCHA, A. L.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Deactivation control in CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni–Mg–Al catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 130, n. 1, p. 159–178, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01770-3>.

CARVALHO, D. F. de. Hidrogenação catalítica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para síntese de metanol e dimetil éter utilizando catalisador sólido bifuncional. [s. l.], 2018.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 11, n. 2, p.

173–301, 1991.

D'AGOSTO, M. de A. **Air pollutant and greenhouse gas emissions (GHG)**. [S. l.: s. n.], 2019. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128134542000064>.

DAROUGHEGI, R.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Characterization and evaluation of mesoporous high surface area promoted Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> methanation. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 482–495, 2020.

DAROUGHEGI, R.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 22, p. 15115–15125, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.244>.

DENARDIN, F. G.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Methane dehydroaromatization over Fe-M/ZSM-5 catalysts (M= Zr, Nb, Mo). **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 295, n. December 2019, p. 109961, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109961>.

DEWANGAN, N. *et al.* Recent progress on layered double hydroxide (LDH) derived metal-based catalysts for CO<sub>2</sub> conversion to valuable chemicals. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 356, n. May, p. 490–513, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.020>.

DIAS, Y. R. **METANAÇÃO DE CO<sub>2</sub> SOBRE CATALISADORES Ni-M/SiO<sub>2</sub> (M = Cu, Fe, Co, Zn)**. 2019. [s. l.], 2019.

DIAS, Y. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Carbon dioxide methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 203, 2020.

DIAS, Y. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 68, n. September 2022, p. 102381, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102381>.

DIAS, Y. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Effect of Ni/Cu ratio on activity and selectivity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 156–169, 2022.

DOGAN, M. Y. *et al.* Effect of ceria content in Ni–Ce–Al catalyst on catalytic performance and carbon/coke formation in dry reforming of CH<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 48, n. 60, p. 23013–23030, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.011>.

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**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 105460, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>.

FANG, X. *et al.* Progress in Adsorption-Enhanced Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Layered Double Hydroxide (LDH) Derived Catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 95, p. 16–27, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.12.027>.

FENG, J. *et al.* Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: general functionality and promising

application prospects. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 15, p. 5291–5319, 2015.

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

GABROVSKA, M. *et al.* Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO<sub>2</sub> removal by methanation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 79–99, 2012.

GAC, W. *et al.* Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 357, n. July 2019, p. 468–482, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.026>.

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

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

HUANG, X. *et al.* Synergetic adsorption and photocatalysis performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ce-doped MgAl-LDH in degradation of organic dye under LED visible light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 643, n. March, p. 128738, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128738>.

HUSSAIN, I. *et al.* A review of the indispensable role of oxygen vacancies for

enhanced CO<sub>2</sub> methanation activity over CeO<sub>2</sub>-based catalysts: Uncovering, influencing, and tuning strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], n. xxxx, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.086>.

HUSSAIN, I. *et al.* Recent advances in catalytic systems for CO<sub>2</sub> conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 62, p. 377–407, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.03.040>.

ITALIANO, C. *et al.* CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 264, n. November 2019, p. 118494, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118494>.

LEE, W. J. *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 368, n. November 2019, p. 2–19, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>.

LI, Y. *et al.* Metal-Support Interactions in Metal/Oxide Catalysts and Oxide-Metal Interactions in Oxide/Metal Inverse Catalysts. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 1268–1287, 2022.

LI, T.; MIRAS, H. N.; SONG, Y. F. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) composite materials: Design and catalytic applications. **Catalysts**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 7–10, 2017.

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

115654, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115654>.

LIMA, D. S. **Conversão catalítica do glicerol**. 2019. [s. l.], 2019.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 136, p. 828–836, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.051>.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Synthesis and properties of template-free mesoporous alumina and its application in gas phase dehydration of glycerol. **Powder Technology**, [s. l.], v. 378, p. 737–745, 2021.

LIU, H. M. *et al.* DFT study on MgAl-layered double hydroxides with different interlayer anions: Structure, anion exchange, host-guest interaction and basic sites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 2521–2529, 2020.

LIU, R. *et al.* Porous Cobalt-nickel phosphides prepared from Al-doped NiCo-LDH precursors for supercapacitor and electrocatalysis applications. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 455, n. August 2022, p. 140545, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140545>.

LIU, Z. *et al.* Recent advances in thermal catalytic CO<sub>2</sub> methanation on hydrotalcite-derived catalysts. **Fuel**, [s. l.], v. 321, n. April, p. 124115, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124115>.

MEBRAHTU, C. *et al.* **CO<sub>2</sub> Methanation: Principles and Challenges**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier B.V., 2019-. ISSN 01672991.v. 178 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7>.

MEHRABADI, B. A. T. *et al.* **A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017-. ISSN 03600564.v. 61 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 153, n. October 2017, p. 172–186, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.

NDOLOMINGO, M. J.; BINGWA, N.; MEIJBOOM, R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 55, n. 15, p. 6195–6241, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>.

PINTO, F. M. *et al.* Oxygen Defects and Surface Chemistry of Reducible Oxides. [s. l.], v. 6, n. October, 2019.

RAFIEE, A.; KHALILPOUR, K. R.; MILANI, D. **CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization Pathways**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2018. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813306-4.00008-2>.

RAY, K.; DEO, G. A potential descriptor for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni and Ni-based alloy catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 218, p. 525–537, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.009>.

RAZZAQ, R. *et al.* A highly active and stable Co<sub>4</sub>N/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO and CO<sub>2</sub> methanation to produce synthetic natural gas (SNG). **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 262, p. 1090–1098, 2015. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.073>.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 135–141, 1986.

REN, J. *et al.* Methanation of CO/CO<sub>2</sub> for power to methane process: Fundamentals, status, and perspectives. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 80, p. 182–206, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.01.034>.

ROSSET, M. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares em adsorção e processos catalíticos**. 2021. [s. l.], 2021.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 381, n. June 2020, p. 96–107, 2021.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming using Ni–Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 39, p. 20359–20376, 2021.

SAKAI, M.; IMAGAWA, H.; BABA, N. Layered-double-hydroxide-based Ni catalyst for CO<sub>2</sub> capture and methanation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 647, n. October, p. 118904, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118904>.

SEE, M. **Greenhouse Gas Emissions: Global Business Aspects**. [S. l.: s. n.], 2001.

SOUZA, G. De. **Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na Síntese de Fischer-Tropsch**. 2010. 158 f. [s. l.], 2010.

STANGELAND, K. *et al.* Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Energy**, [s. l.], v. 227, n. August 2017, p. 206–212, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.080>.

STANGELAND, K. *et al.* CO<sub>2</sub> Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 105, n. 1876, p. 2022–2027, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>.

TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. [S. l.: s. n.], 2014.

THILL, A. S. *et al.* Applied Surface Science Shifting the band gap from UV to visible region in cerium oxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 528, n. January, p. 146860, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146860>.

TICHIT, D.; LAYRAC, G.; GÉRARDIN, C. Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow processes: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 369, n. February, p. 302–332, 2019.

TSIOTSIAS, A. I. *et al.* Capture and Methanation of CO<sub>2</sub>. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, n. 812, p. 36, 2020.

UNITED NATIONS. **Goal 13: Take urgent action to combat climate change and its impacts**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change/>. Acesso em: 13 abr. 2023.

VALINEJAD MOGHADDAM, S. *et al.* Carbon dioxide methanation over Ni-

M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M: Fe, CO, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 34, p. 16522–16533, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.013>.

VAN DEELEN, T. W.; HERNÁNDEZ MEJÍA, C.; DE JONG, K. P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 955–970, 2019.

VIEIRA, G. *et al.* Applied Surface Science New insights on the electronic factor of the SMSI effect in Pd/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. [s. l.], v. 574, n. October 2021, 2022.

VOGT, C. *et al.* The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 188–197, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41929-019-0244-4>.

WANG, Z. *et al.* Recent Progress of Hydrogenation and Hydrogenolysis Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides. **Catalysts**, [s. l.], v. 12, n. 11, 2022.

WENZEL, I. G.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni–Co–Al mixed oxides derived from LDH. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], n. 0123456789, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01495-3>.

WIERZBICKI, D. *et al.* Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 83, p. 5–8, 2016.

WIERZBICKI, D. *et al.* The influence of lanthanum incorporation method on the performance of nickel-containing hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 307, n. March 2017, p. 205–

211, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.020>.

WIERZBICKI, D. *et al.* The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 37, p. 23548–23555, 2017.

ZHANG, L. *et al.* La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 2197–2206, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.082>.