



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CATALÍTICO
DE NANOFIBRAS CERÂMICAS PRODUZIDAS POR
SOLUTION BLOW SPINNING, APLICADAS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE NÍQUEL
NOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

THAMYSCIRA HERMINIO SANTOS DA SILVA

João Pessoa

2022

THAMYSCIRA HERMINIO SANTOS DA SILVA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CATALÍTICO
DE NANOFIBRAS CERÂMICAS PRODUZIDAS POR
SOLUTION BLOW SPINNING, APLICADAS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE NÍQUEL
NOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais

Orientador: **Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo**

**João Pessoa
2022**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Thamyscira Herminio Santos da.

Produção, caracterização e estudo catalítico de nanofibras cerâmicas produzidas por Solution Blow Spinning, aplicadas como catalisadores heterogêneos a base de níquel nos processos de reforma do metano para produção de hidrogênio / Thamyscira Herminio Santos da Silva. - João Pessoa, 2022.

142 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Solution Blow Spinning. 3. Produção de hidrogênio - Gás. I. Macedo, Daniel Araújo de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 62(043)



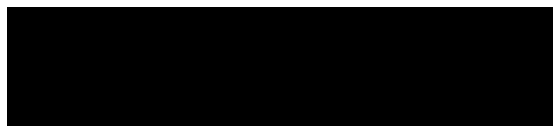
Documento assinado digitalmente

DANIEL ARAUJO DE MACEDO

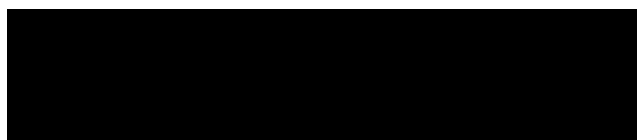
Data: 18/05/2023 16:19:23-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

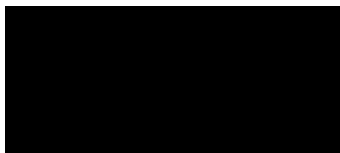
Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Presidente, Orientador – PPCEM/UFPB



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
Examinador Interno – PPCEM/UFPB



Profª. Drª. Laura Isavel Vilas Holz
Examinadora Externa à Instituição – Universidade de Aveiro



Prof. Dr. Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros
Examinador Externo à Instituição – UFRN



Documento assinado digitalmente

ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

Data: 18/05/2023 15:24:00-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Externo à Instituição – UFCG

AGRADECIMENTOS

Venho aqui exprimir em poucas palavras, mas que são carregadas de imenso sentimento de gratidão, as pessoas, instituições e aleatoriedades da vida, que me ajudaram a conquistar mais esse objetivo na minha carreira profissional, assim como, transformaram o meu ser para um estado mais elevado de autoconhecimento e confiança.

Primeiramente, gostaria de agradecer a banca de avaliação pelo aceite do convite de apreciação deste trabalho e por sua disponibilidade em assistir a defesa do meu trabalho de tese.

A pessoa primordial para a realização desse trabalho, sem dúvidas é o Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo, a quem eu quero imensamente agradecer e que tem me acompanhado desde a graduação até esse momento, me orientando e principalmente me encorajando a ser uma pesquisadora. Obrigada por depositar em mim tanta confiança e me motivar a continuar nos inúmeros momentos em que me dei por vencida nas dificuldades do desenvolvimento desta tese.

A execução deste trabalho foi possível graças ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no qual eu gostaria de agradecer a todos os membros da coordenação, em especial ao Professor Ricardo Peixoto Suassuna Dutra que tanto me auxiliou no esclarecimento de dúvidas e organização das muitas documentações que eu precisei ao longo desse período de doutorado. Gostaria de agradecer a FAPESQ-PB pelo financiamento de bolsa de doutorado. Adicionalmente, gostaria de agradecer ao CNPq, pois parte desta tese foi desenvolvida no exterior, através de Bolsa de Doutorado Sanduíche fomentado pelo Conselho Nacional de Pesquisa. Esta etapa foi possível graças ao Dr. Moisés Rômolo Cesário que abriu as portas e o contato com a parceira estrangeira representa pelos professores Dr. Cédric Gennequin e Dr. Edmond ABI AAD, devo-lhe agradecer imensamente por isso.

A universidade do Littoral Côte d'Opale (ULCO), não apenas abriu as portas para o desenvolvimento da pesquisa, como também para o meu desenvolvimento profissional através de formações acadêmicas, participação em eventos e uma prorrogação parcialmente financiada para concluir as atividades do doutorado sanduíche que foram interrompidas devido a pandemia de COVID-19. Tais oportunidades são frutos do trabalho e da gentileza do professor Edmond ABI AAD ao

qual eu sou extremamente grata. Jamais esquecerei a paciência e simpatia ao me acolher mesmo com a minha imensa dificuldade linguística, e por sempre que possível, falar da minha pesquisa para os convidados que ele recebia ao apresentar o laboratório.

As atividades laboratoriais no exterior foram desenvolvidas na *Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant* (UCEIV) sob a supervisão do Dr. Cédric GENEQUIN, ao qual sempre foi muito calmo e paciente com meu inúmeros “What?” e “Quoi?”. Muito obrigada por toda a autonomia para executar o trabalho, por toda a tranquilidade que me passou nos momentos em que achei que tudo estava errado e por me lembrar que sempre vai haver algo para melhorar mesmo que se passe 1 minuto ou 10 anos trabalhando em um mesmo texto. Gostaria de agradecer a toda a *Equipe Traitement Catalytique et Energie Propre* (TCEP), na qual eu fiz parte. Muito obrigada aos Dr. Stéphane Siffert, Dr. Renaud Cousin, Dr. Christophe Poupin e especialmente, a Dra. Lucette Tidahy que me instruiu no dia a dia do laboratório e que me ensinou tanto sobre todos os equipamentos que eu nunca havia utilizado antes, que se empolgou comigo quando consegui fazer fibras pela primeira vez e também se irritou nas vezes que quebrei um reator, mas que estava sempre lá para me ajudar com alguma coisa. Muito obrigada pelos seus ensinamentos e espero um dia ser tão boa profissional quanto você, Lucette.

No Brasil, diversos laboratórios contribuíram para alguma parte do desenvolvimento da pesquisa. Quero agradecer aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) da UFPB, que ajudaram não só nesse doutorado, mas durante toda a minha vida acadêmica. Isaque, Meyson, Joelma, Breno e Lucas, obrigada por todo auxílio nesses anos e por toda amizade e incentivo que vocês me deram. Obrigada ao Professor Dr. Eliton S. de Medeiros por abrir as portas do LAMAB para produzir as minhas amostras, e principalmente, por ter me iniciado na pesquisa acadêmica, aprendi muito com o senhor. Meus imensos agradecimentos a Vinicius Dias, que além de me relembrar os princípios da produção de nanofibras, de ter me reintroduzido nesse mundo, de tanto ter me ensinado sobre ensaios eletroquímicos, é ainda um dos amigos que a UFPB me deu que eu mais estimo. Sem Vini, a conclusão desse trabalho não teria sido possível, muito obrigada! Sou grata aos demais laboratórios e pessoas que me auxiliaram com alguma caracterização de amostra, tais como Laís do LACOM na UFPB, o NACA da USP de São Carlos, João Grilo e Allan

Araújo da Universidade de Aveiro, muito obrigada por terem tirando um pouco do seu tempo para me ajudar. Em especial, quero agradecer a Rafael Alexandre Raimundo que tanto me ajudou sendo a ponte entre a UFPB e a UFRN desde o início do desenvolvimento desse trabalho. Além disso, muito obrigada por ter quebrado a cabeça junto comigo nos meus refinamentos, e pelos momentos de cafezinho para dar aquela respirada antes de retomar o trabalho.

Meus imensos agradecimentos a Muriel por ter sido meu guia e amiga quando estava perdida com as inúmeras burocracias em Dunkerque, por ter me introduzido ao seu grupo de amigos, e por ter feito, junto com Rebbeca, Madan, Mirian, Aida, Rita e demais colegas da UCEIV, que eu me sentisse menos sozinha e tornado meus dias no exterior mais divertidos e cheios de novas experiências! Quero agradecer a todas as minhas amigas que me acompanharam nesses anos de doutorado e que sempre entenderam o porquê de eu não aparecer em todos os encontros. Girlene, Lisandra, Cecília, Suelen, Rosa, Natália, Renata, vocês são muito pacientes comigo. Thayse não é! Mas foi essa agoniada que me trouxe de volta para motivação no laboratório quando eu não estava bem, muito obrigada por estar lá me dando esse apoio desde os primeiros anos de graduação. Olho para trás e tenho muito orgulho da nossa jornada!

A lista de agradecimentos ainda é bem grande, pois eu tive a imensa sorte de ser rodeada por pessoas incríveis, inspiradoras e que me dedicaram um pouco da sua energia para me trazer algo de bom e ajudar a ser a pessoa de quem eu gosto de ser hoje. Entre amigos, familiares e profissionais de saúde (que não foram poucos), muito obrigada por me ajudarem a passar esses anos da melhor maneira possível. Obrigada a Lucas por cuidar de mim como um pai, a Samuel por ter me dado tanto apoio para seguir meus sonhos, a Artur por me mostrar como é possível amar alguém tão irritante e a Anthony por me mostrar como é a vida que eu sempre sonhei e por construir junto comigo o nosso futuro. Por fim, quero especialmente agradecer as mulheres da minha vida que são minhas musas inspiradoras, guerreiras e confiantes de si, que tanto me ajudaram a vida inteira e que eu espero um dia poder retribuir, Mainha (Telma), Vó Lora, Tia Tânia, e Taty, amo vocês mais que tudo.

*“Muitos são os estranhos acasos do
mundo e, quando os Sábios
tropeçam, a ajuda costuma vir das
mãos dos fracos” – Mithrandir*

J.R.R. Tolkien

RESUMO

A produção de hidrogênio e gás de síntese através dos processos de reforma catalítica do metano foi realizada utilizando-se catalisadores fibrilares preparados pela técnica de *Solution Blow Spinning*. As nanofibras de catalisadores a base de níquel foram produzidas com diferentes tipos de suportes, caracterizados e comparado com seus pares preparados por técnicas convencionais de síntese. A influência do método de preparação foi estudada em condições de reação de reforma do metano, e os resultados experimentais foram separados em três capítulos, de acordo com o tipo de suporte utilizado. O catalisador fibrilar de Ni-CeO₂ produzido por SBS, apresentou uma boa atividade catalítica e estabilidade de 30h em reação de reforma a seco do metano, quando comparado a um catalisador convencional preparado por impregnação a úmido de mesma composição. As caracterizações por DRX, MEV e XPS, evidenciam que o bom desempenho do catalisador de nanofibras se deve a boa interação metal-suporte, alta estabilidade térmica e boa mobilidade do oxigênio associada ao uso do CeO₂, que impedem a formação de depósitos e crescimento das partículas metálicas. No segundo estudo, catalisadores bimetálicos de Ni/Co-MgAl₂O₄ preparados por SBS foram comparados a catalisadores de mesma composição preparados pela decomposição térmica de hidrotalcitas sintetizadas por co-precipitação. O método de preparação influenciou o desempenho dos catalisadores tanto na reação de reforma a vapor, como na reforma a seco do metano. As nanofibras apresentaram boas propriedades superficiais e de redução, e uma mistura de óxidos com forte interação que garantiram o bom desempenho catalítico frente as demais amostras, assim como maior resistência a desativação por deposição do carbono cristalino. Por fim, suportes de nanofibras de aluminato de cálcio foram obtidas em uma temperatura de calcinação inferior aos suportes produzidos por reação de estado sólido. Um resíduo industrial proveniente do setor marisqueiro foi utilizado como fonte de CaCO₃ para síntese por reação de estado sólido, com o objetivo de agregar valor ao resíduo. Os suportes foram impregnados a úmido para produzir catalisadores à base de níquel, para aplicações na reforma a vapor do metano. Independentemente do tipo de preparação do suporte, os catalisadores apresentaram conversão de metano superiores a 80% e se mantiveram estáveis ao longo das 8 horas de testes. Deste modo, a partir dos resultados obtidos por ensaios de caracterização de DRX, MEV, TPR, XPS, adsorção de N₂ e análise térmica, constatou-se a viabilidade de produção nanofibras cerâmicas preparadas por SBS e o impacto positivo do seu uso como catalisadores fibrilares na catalise heterogênea do metano. Quando comparadas a métodos de preparações convencionais, sob diferentes condições de reações de reforma do metano, as nanofibras se mostraram capazes de manter uma boa atividade catalítica, com alta resistência térmica para evitar a sinterização das partículas e pouco impacto de depósitos de carbono cristalino que poderiam resultar em uma desativação dos catalisadores.

Palavras-chaves: hidrogênio, gás de síntese, reforma a vapor, reforma a seco, metano, nanofibras, catalisadores de níquel, *solution blow spinning*.

ABSTRACT

The production of hydrogen and synthesis gas through catalytic methane reforming processes was carried out using fibrous catalysts prepared by the Solution Blow Spinning technique. Nickel-based catalyst nanofibers were produced with different types of supports, characterized, and compared with their counterparts prepared by conventional synthesis techniques. The influence of the preparation method was studied under methane reforming reaction conditions, and the experimental results were separated into three chapters, according to the type of support used. The Ni-CeO₂ fibrous catalyst produced by SBS showed good catalytic activity and stability of 30 hours in the dry reforming reaction of methane when compared to a conventional catalyst prepared by wet impregnation of the same composition. Characterizations by XRD, SEM, and XPS evidenced that the good performance of the nanofiber catalyst is due to the good metal-support interaction, high thermal stability, and good oxygen mobility associated with the use of CeO₂, which prevent the formation of deposits and growth of metal particles. In the second study, Ni/Co-MgAl₂O₄ bimetallic catalysts prepared by SBS were compared with catalysts of the same composition prepared by thermal decomposition of hydrotalcites synthesized by co-precipitation. The preparation method influenced the performance of the catalysts in both steam reforming and dry methane reforming reactions. The nanofibers presented good surface and reduction properties, and a mixture of oxides with strong interaction that ensured good catalytic performance compared to the other samples, as well as greater resistance to deactivation by deposition of crystalline carbon. Finally, calcium aluminate nanofiber supports were obtained at a lower calcination temperature than supports produced by solid-state reaction. An industrial waste from the shellfish sector was used as a source of CaCO₃ for solid-state synthesis, with the aim of adding value to the waste. The supports were wet impregnated to produce nickel-based catalysts for applications in steam reforming of methane. Regardless of the type of support preparation, the catalysts showed methane conversion above 80% and remained stable throughout the 8-hour tests. Thus, based on the results obtained from XRD, SEM, TPR, XPS, N₂ adsorption, and thermal analysis characterization tests, the viability of producing ceramic nanofibers prepared by SBS and the positive impact of their use as fibrous catalysts in heterogeneous methane catalysis was verified. When compared to conventional preparation methods under different methane reforming reaction conditions, the nanofibers showed good catalytic activity, high thermal resistance to prevent particle sintering, and little impact of crystalline carbon deposits that could result in catalyst deactivation.

Keywords: hydrogen, synthesis gas, steam reforming, dry reforming, methane, nanofibers, nickel catalysts, solution blow spinning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Variação da concentração de CO ₂ e temperatura da superfície terrestre global em relação à temperatura entre 1850-1900 (pré-industrial) ao longo da evolução geológica terrestre.....	30
Figura 3.2 - Representação dos setores que mais contribuíram para as emissões de diferentes Gases de Efeito Estufa (GEE) no ano de 2019. Probabilidade de eventos climáticos associados ao aquecimento da superfície terrestre global previstos para 2100 de acordo com diferentes cenários de emissões de GEE.	32
Figura 3.3 - Representação dos setores responsáveis pela emissão de metano na atmosfera. Quando na atmosfera, o CH ₄ se decompõe na presença de atmosfera oxidante, produzindo gases com diferentes potenciais de aquecimento climático. A queda de 45% das emissões de CH ₄ até 2030, pode reduzir o aumento nas temperaturas a curto prazo, e além disso, podem evitar mortes prematuras, doenças respiratórias e perda de plantações.	34
Figura 3.4 - Classificação em escala cromática do hidrogênio produzido de acordo com a energia primária utilizada e da tecnologia adotada para sua produção.....	37
Figura 3.5 - Produção de hidrogênio na presença, ou não, de um adsorbante de CO ₂ [63].	47
Figura 3.6 - Evolução de um teste de SESMR através do tempo [63].	48
Figura 3.7 - Desenho esquemático da técnica Solution Blow Spinning [24].....	52
Figura 3.8 - Desenho esquemático da geometria dos bicos de SBS, apresentando o fluxo de gás que deforma a solução polimérica em um cone [24].....	53
Figura 3.9 - Preparação de nanofibras cerâmicas pela técnica de Solution Blow Spinning. Formação de fibras tubulares ocas a partir da decomposição térmica do PVP [106].	58
Figura 3.10 - Mecanismo de formação de fibras tubulares através de calcinação controlada [114].....	59
Figura I.1 - Refinamento Rietveld dos padrões de raios X das fibras: (a) Ni/CeO ₂ após teste, (b) Ni/CeO ₂ reduzido e (c) NiO/CeO ₂ calcinado. As fases cristalinas foram identificadas e quantificadas de acordo com (círculo azul) CeO ₂ – AMCSD 11686, (losango laranja) NiO – AMCSD 11153 e (quadrado verde) Ni – AMCSD 11371.	68
Figura I.2 - Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo mostram fibras calcinadas com morfologia uniforme (a), com a seção transversal circular oca (b) e	

diâmetro médio de 310 nm (f). A superfície tubular rugosa (c) foi mapeada por EDS. O mapeamento EDS mostra a distribuição uniforme das fases CeO_2 (d) e NiO (e).. 70

Figura I.3 - XPS das fibras de NiO/CeO_2 mostra uma visão do espectro geral (a) com contribuições principais de Ni, Ce e O. 71

Figura I.4 - Teste de estabilidade a 700 °C por 30h de catalisador fibroso de Ni/CeO_2 (símbolos preenchidos). Amostra de um catalisador clássico de Ni-CeO_2 são representados por símbolos vazios. Conversão de CH_4 corresponde ao símbolo quadrado preto; Conversão de CO_2 corresponde ao círculo vermelho; Razão H_2/CO corresponde ao losango azul. 72

Figura I.5 - Curvas termogravimétricas do catalisador Ni-CeO_2 testado em teste de estabilidade de 30h. 75

Figura II.1 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores calcinados. Os picos marcados como $\odot$ são característicos da estrutura periclásio MgO e NiO . Os picos marcados como $\boxplus$ são característicos da estrutura espinélio formada pelos óxidos MgAl_2O_4 e Co_3O_4 , e soluções sólidas de NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 , CoAl_2O_4 e Co_2AlO_4 85

Figura II.2 – Perfis das curvas H_2 -TPR dos catalisadores preparados por diferentes métodos..... 88

Figura II.3 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição dos tamanhos dos poros dos catalisadores calcinados a 800 °C..... 90

Figura II.4 - Imagens MEV ilustrando o efeito do método de preparação na morfologia dos catalisadores NF (A-B), HT (C-D) e SP (E-F), preparados por Solution Blow Spinning, co-precipitação e impregnação a úmido, respectivamente..... 91

Figura II.5 - Conversão do CH_4 em testes isotérmicos a 700 °C, por um período de 12h sob as condições de reforma a vapor do metano..... 93

Figura II.6 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores utilizados na reforma a vapor do metano, após ensaio de estabilidade de 12h. Os picos marcados como $\mathbb{W}$ são atribuídas as espécies metálicas de Ni° e Co° . Os picos marcados como $\odot$ são característicos da estrutura periclásio MgO . Os picos marcados como $\boxplus$ são característicos da estrutura do tipo espinélio MgAl_2O_4 95

Figura II.7 - Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos catalisadores submetidos a testes de estabilidade de 12h na reforma a vapor do metano. 97

Figura II.8 - Conversão do CH_4 (a), Conversão do CO_2 (b), razão H_2/CO (c), e balanço de carbono (d), para os catalisadores submetidos a testes isotérmicos a 700 °C, por um período de 12h sob as condições de reforma a seco do metano. 98

Figura II.9 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores utilizados na reforma a seco do metano, após ensaio de estabilidade de 12h. O pico de carbono cristalino é representado por ϕ . Os picos marcados como ∇ são atribuídas as espécies metálicas de Ni^0 e Co^0 . Os picos marcados como $\odot$ são característicos da estrutura periclásio MgO . Os picos marcados como $\boxplus$ são característicos da estrutura do tipo espinélio MgAl_2O_4 .	102
Figura II.10 - Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos catalisadores submetidos a teste de estabilidade por 12 na reforma a seco do metano.	103
Figura III.1- Airbrush convencional utilizado como matriz de fiação.	109
Figura III.2- Arranjo do espaço para produção de nanofibras por SBS, incluindo a câmara aquecida em volta do coletor estático de nanofibras.	110
Figura III.3 - Padrões de difração de raios X do resíduo de conchas de mariscos.	114
Figura III.4 - Microscopia eletrônica de varredura do pó resultante do resíduo de conchas de mariscos.	115
Figura III.5 - Padrões de difração de raios X dos suportes preparados por reação do estado sólido (CA-PO) e por SBS (CA-NF).	117
Figura III.6 - Isotermas de adsorção e dessorção dos suportes CA-NF e CA-PO.	118
Figura III.7 - Imagens de MEV de nanofibras de PVP preparadas pela técnica SBS utilizando um aerógrafo como matriz de fiação.	119
Figura III.8 - Morfologia de fibras de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ produzidas por SBS antes (a) a etapa de calcinação e após a calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (b).	120
Figura III.9 - Imagem de MEV do suporte preparado por reação do estado sólido.	121
Figura III.10 - Padrão de difração de raios X de catalisador de níquel impregnado via úmida em suporte preparados por reação do estado sólido (Ni.CA-POW).	122
Figura III.11 - Padrão de difração de raios X de catalisador de níquel impregnado via úmida em suporte preparados por SBS (Ni.CA-NFW).	123
Figura III.12 - Padrão de difração de raios X de catalisador de níquel adicionado em uma etapa na solução polimérica utilizada para a produção de fibras por SBS (Ni.CA-NFO).	123
Figura III.13 - Imagens de MEV dos catalisadores a base de Ni.	124

Figura III.14 – Atividade catalítica sob condições de reforma a vapor do metano em teste de estabilidade por 8 horas a 650 °C. Resultados de conversão de CH₄, razão H₂/CO e razão CO/CO₂ dos catalisadores a base de níquel e suportados em Ca₁₂Al₁₄O₃₃ preparados por diferentes metodologias de produção de suporte e catalisadores.126

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}), parâmetros de rede (a) e valores dos fatores de concordância do refinamento Rietveld, para as amostras de fibras calcinadas, reduzidas e do catalisador testado. Os valores dentro de colchetes, representam a fração em peso de cada fase.	69
Tabela II.1 - Razões molares, tamanho de cristal do pico principal de difração, consumo de H_2 , área superficial e volume/diâmetro do poro dos catalisadores calcinados.	84
Tabela II.2 - Resultados da atividade catalítica dos catalisadores preparados por diferentes métodos na reação de reforma a vapor, tamanho de cristalito da fase metálica e perda de massa após o teste catalítico.	94
Tabela III.1- Atmosferas de reação da reforma a vapor do metano.	112
Tabela III.2 - Quantidades percentuais das fases cristalinas para os suportes de aluminato de cálcio, calculadas por Refinamento Rietveld a partir dos dados de difração de raios X.	116
Tabela III.3 - Área superficial e Volume do poro calculados por BET para suportes de $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	119

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	20
2 – OBJETIVOS	26
2.1 – OBJETIVO GERAL	26
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 – A CONSCIÊNCIA SOBRE A MUDANÇA CLIMÁTICA RESULTANTE DA AÇÃO HUMANA	29
3.2 – IMPORTÂNCIA E CARACTERÍSTICAS DO H ₂ COMO VETOR PARA DESCARBONIZAÇÃO	35
3.3 – PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA REFORMA DO METANO	39
3.3.1 – REFORMA A VAPOR DE METANO	40
3.3.2 – REAÇÃO DE REFORMA A SECO	43
3.3.3 – REFORMA A VAPOR DO METANO OTIMIZADA POR ABSORÇÃO DE CO ₂	44
3.4 – APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS UNIDIMENSIONAIS NA CATÁLISE	50
4 – ABORDAGEM EXPERIMENTAL	62
<u>CAPÍTULO I:DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NANOFIBRAS DE NI/CEO₂ PRODUZIDAS POR SOLUTION BLOW SPINNING PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE VIA REFORMA A SECO DE METANO</u>	63
I.1 - INTRODUÇÃO	63
I.2 - EXPERIMENTAL	65
I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
I.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS FIBRAS CALCINADAS, REDUZIDAS E USADAS EM TESTE CATALÍTICO.	68
I.3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO	70
I.3.3 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X DAS FIBRAS CALCINADAS	71
I.3.4 - TESTE DE REFORMA A SECO DE METANO	72

I.3.5 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR TESTADO NA REFORMA A SECO DO METANO	74
I.4 - CONCLUSÃO	76

CAPÍTULO II:PRODUÇÃO DE NI/CO-MGAL₂O₄ POR SOLUTION BLOW SPINNING E POR CO-PRECIPITAÇÃO DE HIDROTALCITAS, PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE H₂. INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA ATIVIDADE CATALÍTICA NAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO. 77

II.1 - INTRODUÇÃO	77
II.2 - METODOLOGIA	79
II.2.1 - SÍNTESE DOS CATALISADORES	79
II.2.2 - TESTE CATALÍTICO	81
II.2.3 - CARACTERIZAÇÕES	82
II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
II.3.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	83
II.3.2 - ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REFORMA A VAPOR DO METANO	92
II.3.3 - ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REFORMA A SECO DO METANO	98
II.4 - CONCLUSÃO	105

CAPÍTULO III:INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE SUPORTES DE CA₁₂AL₁₄O₃₃ NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE CATALISADORES DE NÍQUEL APLICADOS NA REFORMA A VAPOR DO METANO 106

III.1 - INTRODUÇÃO	106
III.2 - METODOLOGIA	108
III.2.1 - PREPARAÇÃO DOS SUPORTES DE CA ₁₂ AL ₁₄ O ₃₃	108
III.2.2 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE NÍQUEL	110
III.2.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES	111
III.2.4 - TESTES CATALÍTICOS	112
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
III.3.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES	113
III.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL	121
III.3.3 - ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES DE NI-CA ₁₂ AL ₁₄ O ₃₃	125

III.4 - CONCLUSÃO	127
<u>5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	<u>129</u>
5.1 – PERSPECTIVAS E SUGESTÕES	130
<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>131</u>

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas resultantes do aquecimento global gerado por emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, têm causado prejuízos globais que afetam tanto o meio ambiente como a qualidade de vida nas regiões mais afetadas pelo aumento de temperatura [1]. No intuito de reduzir as mudanças climáticas, uma cooperação internacional entre diversos países tem proposto a implementação de políticas públicas que visam a neutralidade das emissões de carbono, limitando o aumento da temperatura média global [2–5].

As cadeias de produção de energia, transporte e bens de consumo utilizam combustíveis fósseis que geram altas emissões de dióxido de carbono e metano, os dois principais gases responsáveis pelo efeito estufa. Para reduzir o impacto dessas emissões, têm-se buscado tecnologias que transformem o CO_2 e CH_4 em combustíveis menos poluentes, como o gás hidrogênio (H_2) e o gás de síntese. A utilização do hidrogênio como vetor de transição para uma economia neutra em emissões de carbono, é uma estratégia promissora para atingir as metas de mitigação do aquecimento global.

O H_2 pode ser produzido através da eletrólise da água, no entanto são necessárias mudanças nos processos de produção para aumentar a eficiência, fazendo com que a aplicação em setores industriais ainda seja economicamente inviável [6]. Enquanto a eletrólise da água ainda não é economicamente interessante, o H_2 pode ser obtido através de combustíveis fósseis, mais precisamente por técnicas de conversão do metano, tais como reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial e reforma autotérmica do metano [7]. Utilizar a estrutura do gás natural para produção e transporte do H_2 , pode reduzir as emissões de gases de efeito estufa e proporcionar uma produção de H_2 mais econômica [8].

A reforma a vapor do metano é uma tecnologia consolidada industrialmente e a mais utilizada para obter hidrogênio e gás de síntese [9]. No processo de reforma a vapor do metano o gás natural na presença de vapor d'água é convertido em uma mistura gasosa de H_2 , CO e CO_2 , através de uma reação altamente endotérmica e termodinamicamente favorável à altas temperaturas e baixas pressões. Para ocorrer a reação, é necessário o uso de catalisadores, geralmente a base de níquel, que por

sua vez são passíveis de sofrer desativação devido à deposição do carbono que é produzido através de reações secundárias durante o processo de reforma [10].

A desvantagem da reforma a vapor do metano é a necessidade de etapas de separação e purificação dos produtos, devido a produção indesejada de CO_2 , que é capturado e estocado separadamente. Com o objetivo de valorizar o CO_2 estocado, a sua utilização tem sido estudada em processos de produção de hidrogênio através da reforma catalítica do CO_2 e CH_4 . A reforma a seco do metano consiste na conversão desses dois gases de efeito estufa, na presença de um catalisador, em H_2 e CO com uma proporção interessante para produção de uma variedade de produtos através de sínteses Fischer-Tropsch [11].

Os catalisadores utilizados na reforma a vapor e reforma a seco do metano, devem apresentar bom desempenho catalítico sob altas temperaturas, devido a característica endotérmica das reações de reforma. O níquel é um dos catalisadores mais utilizados pela sua boa atividade catalítica e baixo custo, no entanto, é suscetível a sofrer desativação por deposição de carbono sólido e sinterização das partículas, que levam a uma redução na quantidade de sítios ativos disponíveis para as reações catalíticas [7].

Neste cenário, os materiais usados como suporte para os catalisadores possuem um papel fundamental na atividade catalítica e vida útil do catalisador. A alumina é um dos materiais mais utilizados como suporte devido à alta área superficial, boa estabilidade térmica e alta resistência mecânica e química, porém sofre desativação por deposição de coque devido ao seu caráter ácido. Para aumentar a basicidade do suporte, aluminatos de cálcio (como o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, por exemplo) têm sido estudados para evitar a deposição de carbono nos sítios ativos do catalisador [12]. Materiais a base de óxido de cério (CeO_2) são amplamente estudados como suportes para catalisadores devido as suas boas propriedades de oxirredução e alta capacidade de armazenamento de oxigênio, característica benéfica para facilitar a gaseificação de depósitos de carbono [13]. Materiais obtidos através da degradação térmica da hidrotalcita também apresentam propriedades interessantes para aplicação como catalisadores nos processos de reforma. As hidrotalcitas são argilas aniônicas com estrutura lamelar que quando calcinadas (300-500 °C) são capazes de formar uma mistura de óxidos com alta área superficial, boa estabilidade térmica e alta atividade catalítica [14–17].

A adição de materiais capazes de capturar *in situ* seletivamente o CO₂ é uma outra abordagem que vem sendo estudada com o objetivo de melhorar a atividade catalítica nos processos de reforma a vapor [12,18–20]. Materiais adsorbantes com alta capacidade de captura, tal como o óxido de cálcio, podem reduzir a necessidade de altas temperaturas para promover a conversão do metano em hidrogênio devido ao fornecimento *in situ* de energia fornecida pela reação exotérmica de carbonatação do CaO. Assim, a utilização de material adsorbante de CO₂ na reforma a vapor do metano pode representar uma redução nos custos de produção e aumento na pureza do H₂ produzido, sem a necessidade de etapas adicionais de purificação.

Para aumentar o desempenho catalítico dos catalisadores empregados na produção de hidrogênio através das reações de reforma do metano, mudanças em suas características superficiais, propriedades de oxirredução e boa interação do metal com suporte, devem ser realizadas. Neste sentido, a utilização de nanofibras como catalisador pode aumentar a atividade e seletividade catalítica, e melhorar a durabilidade e estabilidade térmica dos catalisadores empregados, sem que ocorra a desativação do catalisador mesmo sob as condições de operação das reações de reforma do metano [21].

As nanofibras cerâmicas apresentam grande área superficial específica, boa estabilidade térmica, alta porosidade e morfologia controlável que favorece o acesso dos reactantes aos sítios ativos, e consequentemente, aumentam performance catalítica dos catalisadores [21,22]. Além disso, a morfologia fibrilar pode melhorar a taxa de transferência de massa para as espécies químicas envolvidas e prevenir a aglomeração das partículas metálicas que leva a uma redução dos sítios ativos. Quando polímeros precursores com grande teor de carbono são utilizados na produção de nanofibras cerâmicas, vacâncias de oxigênio podem ser geradas em maior quantidade após a etapa de calcinação para eliminação do polímero [23]. A maior mobilidade de oxigênio gerada pelas vacâncias pode auxiliar na oxidação do carbono depositado e reduzir a desativação do catalisador.

A utilização de catalisadores fibrilares está limitada pelo método de preparação das nanofibras, na qual o processo convencional *electrospinning* produz um volume baixo de material a um alto custo, devido a necessidade de altas voltagens para deformar uma solução polimérica até uma estrutura fibrilar. Para contornar as desvantagens da técnica de *electrospinning*, a técnica de *Solution Blow Spinning*

(SBS) foi proposta. Nesse processo, um gás de arraste de alta pressão deforma a solução polimérica em um formato de cone, em que fibras são ejetadas até um coletor posicionado em uma distância suficiente para fazer a evaporação do solvente [24].

Com base no contexto exposto, o presente trabalho de tese se propõe em produzir nanofibras cerâmicas pela técnica de *Solution Blow Spinning* para aplicação como catalisadores heterogêneos nos processos de produção de hidrogênio através das reações de reforma do metano. Buscou-se utilizar diferentes materiais de suporte para produzir as nanofibras por SBS, com o objetivo de enriquecer a literatura referente a utilização de nanofibras como catalisadores heterogêneos. Atualmente, as nanofibras aplicadas na reforma do metano são produzidas por *electrospinning*, e não se encontrou registros de catalisadores fibrilares produzidos por *Solution Blow Spinning* na literatura.

Deste modo, catalisadores a base de níquel foram preparados pela técnica de *Solution Blow Spinning* e comparados com catalisadores preparados por métodos convencionais de preparação, tais como impregnação a úmido, reação do estado sólido e co-precipitação. A performance dos catalisadores foi avaliada tanto em condições de reforma a vapor, como na reforma a seco do metano, de acordo com o tipo de material utilizado.

Este trabalho está organizado em tópicos que abordam uma introdução do tema da tese, os principais objetivos a serem alcançados, uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos e teorias relacionados diretamente com a temática pesquisada, e uma abordagem experimental com a metodologia utilizada e discussão dos resultados obtidos. A abordagem experimental foi organizada em três capítulos de acordo com o tipo de suporte preparado.

No Capítulo I:, nanofibras de Ni-CeO₂ foram preparadas por SBS e submetidas à reação de reforma a seco do metano. Os resultados de caracterização e atividade catalítica foram publicados no periódico *Environmental Chemistry Letters* (Fator de impacto 13,6 (2021), DOI: doi.org/10.1007/s10311-020-00968-0), com o título original “CO₂ reforming of methane to produce syngas using anti-sintering carbono-resistant Ni/CeO₂ fibers produced by Solution Blow Spinning”, sendo até então o primeiro artigo a relatar a utilização de nanofibras preparadas por SBS na reforma a seco do metano.

O estudo do Capítulo II: foi voltado para a produção de catalisadores bimetalicos de Ni/Co-MgAl₂O₄ preparados por SBS e a partir da decomposição térmica

da hidrotalcita preparada por co-precipitação. A influência do método de preparação na atividade catalítica foi estudada sob condições tanto de reforma a vapor, como de reforma a seco do metano. Os resultados desse capítulo estão em fase de formatação para publicação em periódico internacional.

Por fim, o Capítulo III:destinou-se ao estudo e preparação de suportes de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ por SBS e por reação do estado sólido, e posteriormente, impregnados a úmido com solução de níquel para produção de catalisadores aplicados na reforma a vapor do metano. O impacto da impregnação a úmido na preparação dos catalisadores foi estudado e os resultados estão em fase de formatação para publicação em periódico internacional.

A partir das diferentes abordagens, métodos de preparação, e aplicações na reforma do metano, espera-se enriquecer o conhecimento científico a respeito do potencial de nanofibras preparadas por *Solution Blow Spinning* como catalisadores heterogêneos para produção de hidrogênio e gás de síntese.

OBJETIVOS

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

O presente trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores fibrilares através da técnica de *Solution Blow Spinning* com o objetivo de produzir materiais com melhores propriedades capazes de promover um maior desempenho da atividade catalítica, e consequentemente, maior produção de hidrogênio. Além disso, a estabilidade contra a desativação por deposição de carbono e sinterização das partículas da fase ativa é uma importante característica buscada neste trabalho.

2.2 – Objetivos específicos

- Preparação de nanofibras por SBS contendo alto teor de níquel (45%) combinado com céria;
- Avaliação da performance catalítica de nanofibras de níquel-céria sob reação de reforma a seco do metano;
- Caracterização do catalisador Ni-CeO₂ antes e após testes catalíticos;
- Aplicação de *airbrush* convencional na preparação de nanofibras bimetálicas de Ni/Co-MgAl₂O₄ como meio de adaptação da técnica de SBS;
- Estudo da atividade catalítica das nanofibras bimetálicas em comparação a catalisadores preparados por métodos de co-precipitação;
- Caracterização dos catalisadores antes e após testes catalíticos;
- Preparação e caracterização de resíduo de conchas de mariscos para uso como matéria-prima na produção de suportes para catalisadores;
- Preparação de suportes de aluminato de cálcio através do processo de reação no estado sólido utilizando resíduo de conchas e alumina comercial.
- Preparação de nanofibras de aluminato de cálcio por SBS;
- Caracterização dos suportes de aluminato de cálcio;
- Preparação de catalisadores por impregnação a úmido com nitrato de níquel;

- Estudo da atividade catalítica dos catalisadores preparados sob diferentes atmosferas de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$;
- Caracterização antes e após testes dos catalisadores de $\text{Ni-CaO/Al}_2\text{O}_3$.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

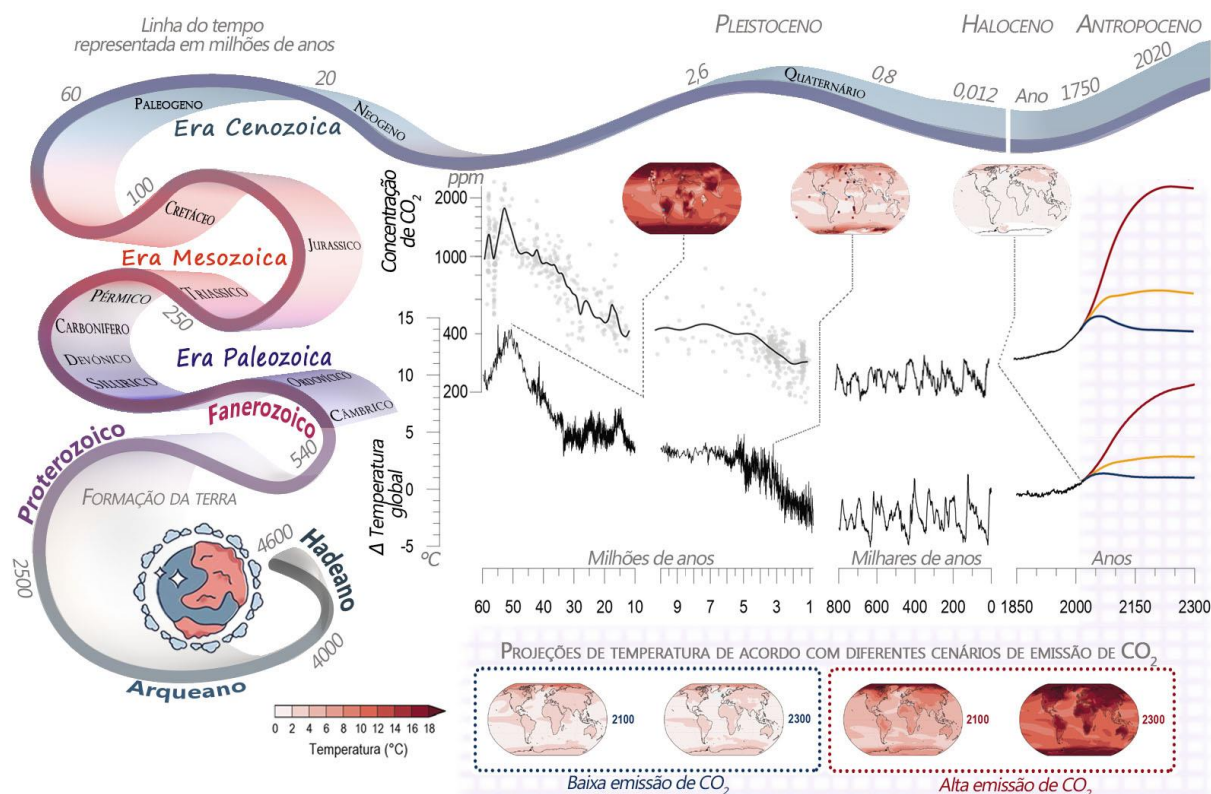
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – A consciência sobre a mudança climática resultante da ação humana

Em relação a evolução geológica da Terra observada na Figura 3.1, atualmente estamos no período Quaternário da Era Cenozoica, finalizando a época conhecida como holoceno (início a aproximadamente 12 mil anos atrás) e iniciando a época determinada como antropoceno (início em 1750) [25,26]. Partindo de um entendimento do antropoceno, os diferentes estágios do desenvolvimento humano coincidem com o tipo de fonte de energia mais comumente utilizada e o impactos causados nesse período nos sistemas naturais da Terra [1]. Assim, desde a primeira Revolução Industrial, o rápido desenvolvimento de tecnologias atrelado ao enorme crescimento populacional que marcam o período da “Grande Aceleração” [27], tornaram as atividades desenvolvidas pelos seres humanos causadoras de profundas alterações nos ciclos naturais na superfície terrestre, gerando um impacto em escala global na atmosfera, biosfera, no ciclo das águas e nos ciclos geoquímicos que podem afetar seriamente o desenvolvimento sustentável da ecologia e da sociedade humana [1,26].

Na era primitiva dos seres humanos, a emissão extra de CO₂ devido a utilização do fogo podia ser facilmente incorporada ao ciclo natural do carbono na Terra. Com a evolução humana, o domínio da agricultura e desmatamento de florestas, as concentrações de CO₂ aumentaram e passaram a alterar lentamente o ciclo de carbono, porém sem consequências drásticas. O ciclo natural de carbono passou a ser profundamente alterado a partir do século XVIII devido ao início da industrialização, na qual o uso extensivo de combustível na forma fóssil (carvão mineral e petróleo) passou a ser a principal fonte de energia. Como pode ser observado na Figura 3.1, a partir do processo de industrialização em 1850 houve um crescimento das emissões de CO₂, e outros Gases de Efeito Estufa (GEE), resultando em um desbalanceamento na atmosfera terrestre que elevou a temperatura média global à níveis capazes de reduzir a estabilidade climática que o planeta estava [26].

Figura 3.1 - Variação da concentração de CO₂ e temperatura da superfície terrestre global em relação à temperatura entre 1850-1900 (pré-industrial) ao longo da evolução geológica terrestre.



Fonte: Autoria própria com dados adaptados da tabela internacional cronoestratigráfica e relatório IPCC [25].

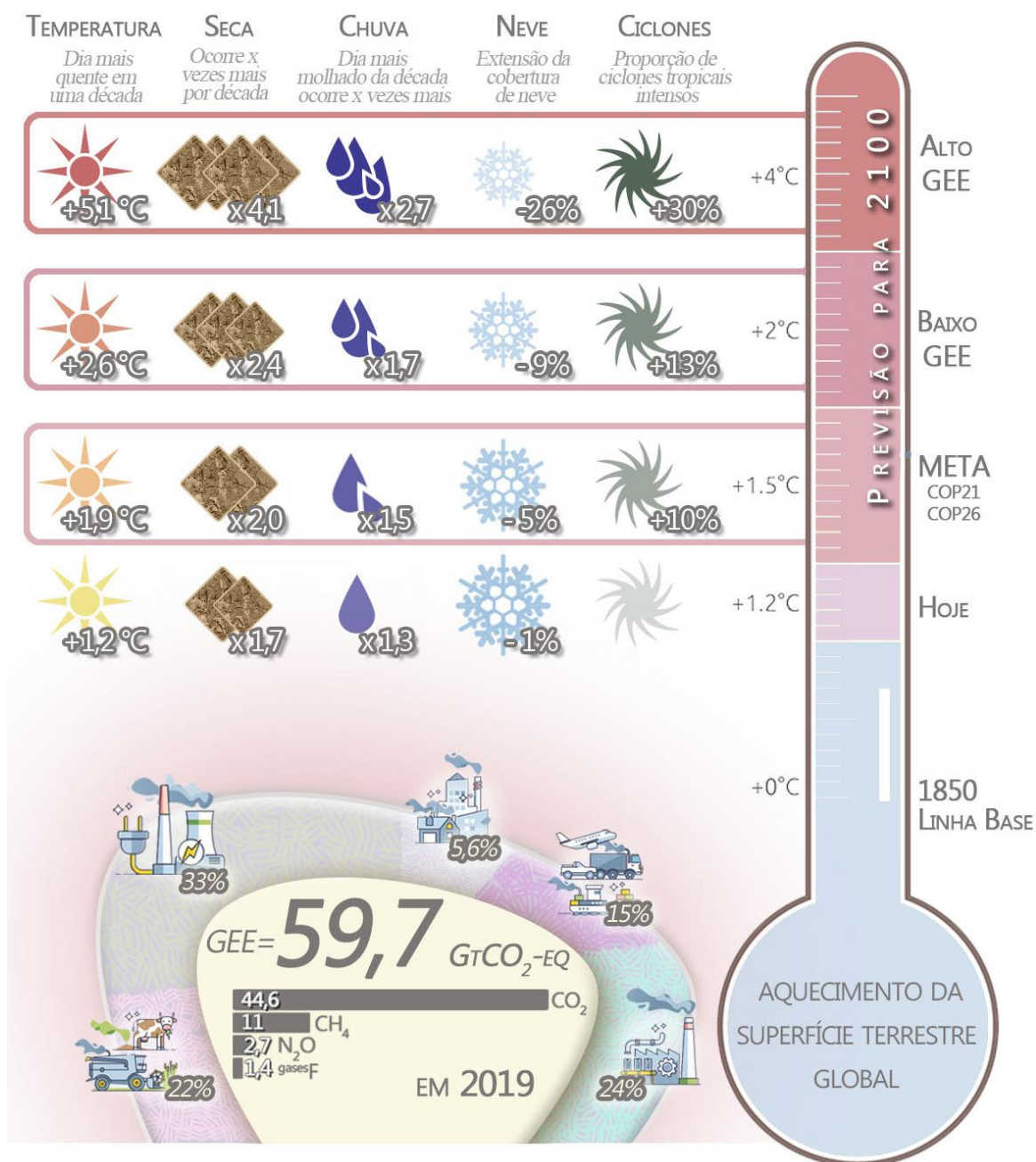
Neste cenário pouco otimista que representa uma ameaça potencialmente irreversível a variados ecossistemas em todo o planeta, firmou-se um acordo em dezembro de 2015 entre 195 países reconhecendo a urgência em tomar medidas de contenção contra as mudanças climáticas. O chamado Acordo de Paris [2], reconhece a necessidade em realizar medidas de contenção contra as mudanças climáticas através de políticas públicas de investimentos voltados para redução do impacto antropogênico nas emissões globais de gases de efeito estufa. Levando-se em consideração os relatórios produzidos pelo *Intergovernmental Panel On Climate Change* (IPCC), ficou definido como meta no acordo de Paris manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C acima dos níveis pré-industriais, esforçando-se para manter o aumento da temperatura a 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais até 2100.

Os dados do sexto relatório do IPCC [28] indicam que a média anual de emissões de gases de efeito estufa entre a década 2010-2019 foi a maior em todo o

tempo da história da humanidade ($56 \text{ GtCO}_2\text{-eq ano}^{-1}$), crescendo cerca de $9,1 \text{ GtCO}_2\text{-eq ano}^{-1}$ que a década anterior (2000-2009). No entanto, a taxa de crescimento das emissões de GEE desacelerou de 2,1% em 2000-2009 para 1,3% em 2010-2019, devido ao início da adoção de fontes renováveis de produção de energia. Ainda assim, segundo o relatório, as emissões de GEE continuam aumentando globalmente em todos os setores e subsetores da atividade humana. Apenas em 2019, as emissões globais de GEE foram de $59,7 \text{ GtCO}_2\text{-eq}$, sendo o setor energético responsável por 33% das emissões, a indústria por 24%, setores que envolvem agricultura, silvicultura e que usam a terra como meio de produção representam 22% das emissões, transporte representa 15% e o setor civil 5,6% das emissões de GEE. Como pode ser observado na Figura 3.2, as projeções apresentadas indicam que se continuarmos neste patamar (alta emissão de GEE), até 2100, ou se os esforços para mitigação das emissões não sejam suficientes (baixa emissão de GEE), o aquecimento global será agravado, e conseqüentemente, acarretará maior ocorrência de ciclones, ondas de calor, derretimento de geleiras, períodos mais longos de seca ou inundações, acidificação dos mares, entre outras catástrofes que afetará as dinâmicas sociais, econômicas e de imigração, além do prejuízo ao meio ambiente em todo o planeta [1,3].

Assim, para atingir a meta de aquecimento global de $1,5^\circ\text{C}$ definido no acordo de Paris, as emissões de GEE devem ser zeradas, sendo está uma responsabilidade principalmente de países desenvolvidos que tanto contribuíram para o aumento do aquecimento global devido à ampla utilização de meios de produção e transporte altamente poluentes. A responsabilização dos países altamente emissores e o comprometimento em reduzir GEE a zero, é uma forma de tentar diminuir o impacto climático em países subdesenvolvidos que pouco contribuíram para o aquecimento global e não possuem recursos financeiros próprios para enfrentar as consequências ambientais catastróficas que podem ocorrer ao longo deste século.

Figura 3.2 - Representação dos setores que mais contribuíram para as emissões de diferentes Gases de Efeito Estufa (GEE) no ano de 2019. Probabilidade de eventos climáticos associados ao aquecimento da superfície terrestre global previstos para 2100 de acordo com diferentes cenários de emissões de GEE.



Fonte: Autoria própria criada com dados dos relatórios do IPCC [3,25,29].

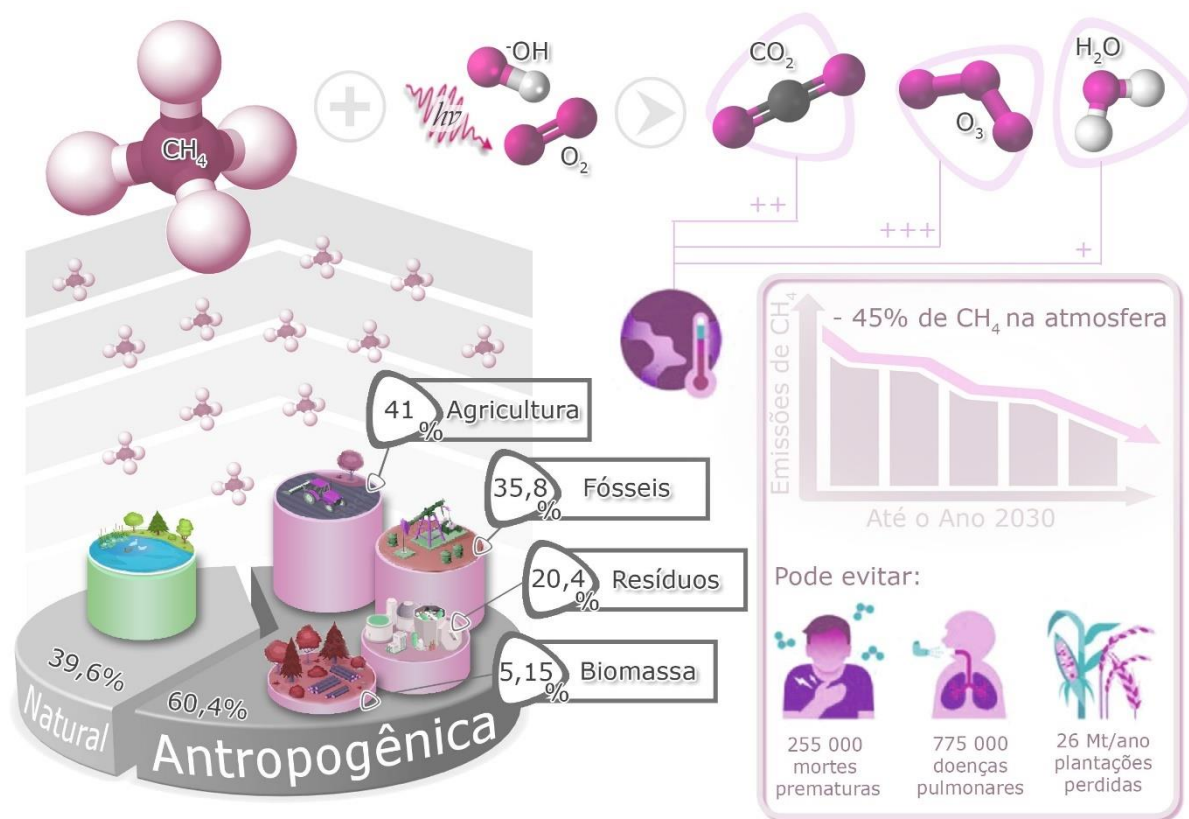
Pensando nisso, em novembro de 2021, durante a COP26, firmou-se o Pacto pelo Clima em Glasgow (*Glasgow Climate Pact*), em que foram estabelecidas ações para redução das emissões de GEE, ajuda para países já afetados pelo aquecimento global, financiamento a países menos desenvolvidos para atingir suas metas climáticas e colaboração geopolítica. Uma das iniciativas mais importantes foi o

comprometimento de mais de 100 países em reduzir as suas emissões de metano, incluindo o Brasil. O *Global Methane Pledge* se propõe a manter as emissões de metano provenientes dos setores de óleo e gás, agricultura e manejo de resíduos abaixo de 30% até 2030, levando as emissões totais de metano à 46% [5]. Essa redução, pode evitar em aproximadamente 0,3 °C de aumento das temperaturas em 2040 e auxiliar nos esforços para atingir as metas globais de mudanças climáticas a longo prazo. Além disso, a redução nas emissões de metano pode aumentar o tempo e a qualidade de vida de pessoas que sofrem de problemas respiratórios e perdas de safras de culturas básicas (arroz, trigo, soja e milho), consequências relacionadas a presença de altos índices de gás ozônio [4].

O metano (CH_4) é o componente orgânico mais comum na atmosfera, sendo um gás resultante da decomposição na ausência de oxigênio de matéria orgânica. As emissões de CH_4 podem ser de fonte natural ou antropogênica, e têm crescido rapidamente nos últimos anos. A quantidade de emissões devido a fonte antropogênicas representa mais de 60% do total de metano na atmosfera. Como pode ser visto na Figura 3.3, os maiores responsáveis são os setores de produção de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás: ~35%), da agricultura (fermentação, cultivo de arroz, grãos e ração para animais bovinos: ~41%) e do manejo de resíduos (depósitos abertos de resíduos sólidos e tratamento de águas poluídas: ~20%) [30]. A queima de biomassa, seja como fonte para geração de energia ou proveniente da queima de floresta, representa aproximadamente 5% das emissões de CH_4 [4].

Quando comparado ao CO_2 , o potencial de aquecimento global em um período relativo a 100 anos do CH_4 é aproximadamente 30 vezes maior, e em uma escala de 20 anos, sua potência é 83 vezes maior [31]. O potencial de aquecimento global (ou *Global Warming Potential* - GWP), representa a capacidade de um determinado gás em absorver calor durante um determinado período de tempo. Os raios que incidem sobre a estrutura molecular tetraédrica do CH_4 aumentam facilmente a sua vibração molecular, na qual essa energia cinética é transformada em calor, enquanto na molécula de CO_2 os movimentos vibracionais são mais restritos devido a ligações duplas e menor volume da molécula. O CH_4 contribui em ao menos um quarto do aquecimento atual, sendo o segundo gás de efeito estufa responsável pelo aumento da temperatura média global [30].

Figura 3.3 - Representação dos setores responsáveis pela emissão de metano na atmosfera. Quando na atmosfera, o CH_4 se decompõe na presença de atmosfera oxidante, produzindo gases com diferentes potenciais de aquecimento climático. A queda de 45% das emissões de CH_4 até 2030, pode reduzir o aumento nas temperaturas a curto prazo, e além disso, podem evitar mortes prematuras, doenças respiratórias e perda de plantações.



Fonte: Autoria própria criada com dados do relatório *Global Methane Assessment* [4].

Devido à alta reatividade, aproximadamente 95% do CH_4 presente na atmosfera pode ser decomposto por reações fotoquímicas com oxigênio ou radicais hidroxilas, resultando na formação de CO_2 , vapor de água estratosférico e gás ozônio (O_3) (Figura 3.3) [32]. Os produtos resultantes do deterioramento do CH_4 , além de contribuir para o aumento do aquecimento global devido a produção de outros gases de efeito estufa, diminuem a qualidade do ar, principalmente no caso da formação de ozônio. O O_3 está associado com doenças respiratórias como asma, maior mortalidade prematura, e redução do funcionamento do pulmão. Além disso, também pode ser prejudicial a produção de plantas devido à redução da taxa de fotossíntese. Outra consequência preocupante é a redução na concentração de oxidantes presentes na atmosfera (radical OH), que leva a uma menor formação de aerossol de sulfato ($\text{SO}_2 + \text{OH}$), responsável por um efeito de resfriamento no clima [33].

No entanto, essa alta reatividade resulta em um tempo de vida do CH₄ na atmosfera expressivamente mais curto (em torno de 12 anos) que o CO₂, que pode permanecer inerte durante séculos na atmosfera, alterando o ciclo de carbono natural da Terra [31]. Essa característica é favorável no sentido de que pequenos esforços para reduzir as emissões antropogênicas de metano vão representar um impacto positivo a curto e médio prazo para conter o aquecimento global.

Uma alternativa para reduzir as emissões antropogênicas de CH₄ está na busca por soluções e tecnologias que facilitem a transição de combustíveis fósseis que emitem um grande volume de GEE, para o gás natural ou biogás, por exemplo. A valorização econômica do CH₄, pode reduzir a sua emissão para atmosfera e servir como matéria-prima para produção de gás hidrogênio e gás de síntese (mistura de H₂ e CO). O gás de síntese serve como insumo na produção de produtos químicos, em refinarias e em processos de redução, enquanto o hidrogênio assume um papel tanto como vetor energético quanto como material de insumo, podendo ser aplicado tanto para a conversão direta de energia, como matéria-prima para produção de outros combustíveis ou para processos de redução em indústrias altamente emissoras de CO₂, como é o caso da produção do aço e alumínio [34,35].

A adoção de tecnologias que promovam a formação de uma economia voltada para a utilização do hidrogênio molecular como vetor energético global, mostra-se como uma forma de mitigar o aquecimento global, ganhando destaque nas discussões científicas e políticas [36]. Deste modo, o metano transformado em hidrogênio apresenta um grande potencial de transição para uma economia com baixas emissões de carbono que almeja atingir as metas de mitigação do aquecimento global [37].

3.2 – Importância e características do H₂ como vetor para descarbonização

O hidrogênio na forma molecular gasosa (H₂), não está amplamente disponível para utilização na Terra, devido à alta reatividade do hidrogênio em se difundir rapidamente nos materiais para formar moléculas com outros elementos na natureza [38], sendo necessário obtê-lo em grandes quantidades através de processos industriais que sejam eficientes e de baixo custo de produção.

O hidrogênio é o menor e mais abundante elemento químico do universo, representando 75% da massa elementar universal e presente em 90% das moléculas [39]. Atomicamente, é composto por apenas um elétron em um único nível eletrônico circundando um núcleo composto de um único próton, e dependendo do isótopo, diferentes números de nêutrons. Pode formar uma ligação iônica ao “receber” um elétron de um metal e uma ligação covalente ao compartilhar seu elétron com um elemento não-metálico ou com ele mesmo, formando o gás hidrogênio (H_2) [40].

O H_2 é considerado como a melhor alternativa para substituir os combustíveis fósseis, devido a sua alta densidade de energia. Em processos de combustão com o oxigênio, o gás hidrogênio possui um valor calorífico (140.4 MJ/kg), 3 a 4 vezes maior que a gasolina, por exemplo [41]. Além de aplicações em máquinas a combustão, o hidrogênio pode ser utilizado em células combustíveis, chegando a mais de 90% de eficiência energética e gerando como subproduto vapor de água e calor. Atualmente, busca-se utilizar a energia das células a combustível para aplicações comerciais, industriais, residenciais, e em dispositivos portáteis dos mais diversos tipos. Para além do contexto de potencial vetor de transição energética para um sistema descarbonizado, o hidrogênio tem ganhado notoriedade devido a sua capacidade de estocar excesso de eletricidade de fontes renováveis intermitentes de geração de energia (solar ou eólica), para uso posterior. O hidrogênio também pode ser utilizado como matéria-prima na produção de produtos químicos e outros combustíveis, assim como pode auxiliar na descarbonização de indústrias pesadas (refino do aço e alumínio, por exemplo) e nos transportes de longa distância [42].

A ampla utilização do hidrogênio como vetor energético e em aplicações industriais, está condicionada a eficiência de obtenção do H_2 . Os custos que envolvem a produção do hidrogênio também são um fator limitante para a sua utilização. É de extrema importância a busca por uma expansão de uma economia do H_2 que abrange tanto melhorias dos processos de produção, assim como do armazenamento e transporte do gás hidrogênio.

O hidrogênio pode ser classificado em uma escala cromática de acordo com a matéria-prima usada para sua extração, do sistema energético aplicado para realizar os processos e a tecnologia utilizada para obtê-lo. De acordo com os subprodutos obtidos durante o processo de produção, o hidrogênio poder ser considerado “limpo”, isto é, sem emissões de CO_2 ou de alto potencial para emissão de gases de efeito

estufa. O hidrogênio pode ser extraído de fontes renováveis ou não, tais como hidrocarbonetos, gás natural, biomassa, água, petróleo, carvão mineral ou vegetal, etanol, entre outras fontes ricas em hidrogênio.

De acordo com o tipo de matéria-prima, a tecnologia utilizada para realizar a extração do H_2 é outro fator que determina a classificação do hidrogênio. Em resumo, quando a água é utilizada como matéria-prima, utiliza-se como tecnologia a eletrolise da água para separar a molécula em hidrogênio e oxigênio. Quando petróleo, carvão ou biomassa são usados como matéria-prima, processos que envolvem a gaseificação desses materiais são os mais adequados para produção do H_2 . Já no caso do gás natural, podem ser utilizados tanto processos de pirólise, de reforma com e sem captura de carbono, sendo esta última tecnologia a mais industrialmente madura [43]. A fonte de energia utilizada para realizar os processos de obtenção do H_2 é outro fator que deve ser avaliado, pois está diretamente relacionado ao custo final da produção e pode determinar a adoção ou não do uso do hidrogênio como vetor energético. A Figura 3.4, apresenta um resumo de como o hidrogênio é classificado de acordo com a fonte e processo utilizados na produção do H_2 , assim como os subprodutos obtidos e os custos estimados.

Figura 3.4 - Classificação em escala cromática do hidrogênio produzido de acordo com a energia primária utilizada e da tecnologia adotada para sua produção.



Fonte: Autoria própria criada a partir dos dados da literatura [43–45].

Como pode ser observado na Figura 3.4, apenas os hidrogênios classificados como verde (fontes renováveis) e rosa (energia nuclear), não apresentam emissão direta de gases de efeito estufa durante o processo de eletrólise da água [44]. No caso do hidrogênio amarelo, deve-se considerar que a rede elétrica que fornece a energia necessária para realizar a eletrólise pode ser abastecida por sistemas energéticos de alta emissão de GEE, e, portanto, tal hidrogênio não pode ser totalmente considerado como zero emissor de GEE [43]. O hidrogênio descrito no presente trabalho como bege, é proveniente de fontes renováveis de biomassa que passam por processos termo ou bioquímicos para produzir H₂. Uma cor específica ainda não foi atribuída na literatura a esse tipo de hidrogênio devido à ausência de uma investigação científica mais aprofundada. No entanto, os recentes estudos têm indicado o grande potencial da produção de hidrogênio a partir de biomassa (seja a base de celulose, algas ou lodo residual), transformada através de processos de gaseificação, pirolise, refino e/ou biológicos em hidrogênio com baixa emissão de GEE, ou até mesmo com emissão negativa quando tecnologias para realizar a captura de carbono são utilizadas [45].

O hidrogênio marrom, cinza, azul, e turquesa são provenientes de fontes não-renováveis, tais como carvão (hulha ou linhita), petróleo e gás natural, em que a produção de GEE pode variar de acordo com a tecnologia empregada. Atualmente, aproximadamente 96% do hidrogênio produzido mundialmente utiliza combustíveis fósseis como matéria-prima, sendo a reforma a vapor do metano a tecnologia industrial mais bem desenvolvida e com maior eficiência de produção [41,42]. Para aplicações em sistemas energéticos que visam reduzir a emissão de CO₂ a zero, esse tipo de hidrogênio não apresenta ganhos em termos ambientais. No entanto, têm-se explorado a captura, armazenamento e utilização do carbono (no inglês: *carbon capture, utilisation and storage* – CCUS), como meio de transformar a produção do H₂ menos poluente através da geração de gás de síntese que é transformado em outros produtos químicos e combustíveis de alto valor [43,44].

O gás de síntese (no inglês: *synthetic gas* ou *syngas*), é o produto intermediário de processos de gaseificação de fontes sólidas (biomassa ou carvão) ou de processos químicos como a reforma de hidrocarbonetos, e geralmente, consiste na mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. De acordo com o processo adotado, o gás de síntese pode variar de proporção entre H₂/CO e apresentar quantidades de CO₂, CH₄, H₂O, N₂ e outras impurezas presentes na matéria-prima original [46]. A utilização do

CO₂ como matéria-prima para produção de outros produtos de maior valor agregado, tem sido realizada através da reforma catalítica do CO₂ na presença de CH₄, processo também conhecido como reforma a seco do metano. O gás de síntese resultante desse processo apresenta uma proporção H₂/CO próximo a 1, sendo ideal para a produção de químicos oxigenados (álcoois e éteres), e hidrocarbonetos líquidos via síntese Fischer-Tropsch (FT) [47]. Na síntese FT, o monóxido de carbono e hidrogênio em proporções H₂/CO abaixo de 2, são convertidos em combustíveis líquidos através da dissociação do CO e H₂ na superfície de um metal de transição (geralmente, catalisadores a base de ferro ou cobalto), na qual ocorrem seguidos processos de hidrogenação e polimerização. Em processos FT de alta temperatura (300-350 °C) utilizando catalisadores a base de ferro é possível produzir gasolina e olefinas de cadeia linear e de baixa massa molecular, enquanto em processos a baixa temperatura (200-240 °C) utilizando ferro ou cobalto como catalisador, a síntese FT pode produzir ceras de cadeia linear de maior massa molecular [48].

A valorização do gás de síntese como meio de reduzir as emissões provenientes da produção de H₂, aumenta o apelo para acelerar a transição do modelo atual baseado em combustíveis fósseis para um novo modelo baseado na economia do hidrogênio. Enquanto o hidrogênio verde que utiliza a eletrólise como tecnologia principal ainda não é rentável economicamente ou submetido a aplicações industriais de larga escala, a produção de hidrogênio através do uso do metano se mostra como uma via de transição. No entanto, iniciativas para a mitigação das emissões do CO₂ devem ser exploradas, quer seja pela valorização do CO₂ como fonte para produção de outros produtos de alto valor agregado além do hidrogênio, quer seja pela captura *in situ* do CO₂ produzido como forma de aumentar a pureza do H₂ final. A próxima seção destina-se a explicar a tecnologia mais bem estabelecida para a produção de H₂ a partir da reforma do metano, assim como alguma das tecnologias mais exploradas cientificamente para reduzir a emissão de CO₂.

3.3 – Produção de hidrogênio e gás de síntese através da reforma do metano

3.3.1 – Reforma a Vapor de Metano

A produção industrial do gás H_2 é realizada principalmente através da reforma a vapor do metano, na qual o uso dessa tecnologia representa 70% de todo hidrogênio produzido globalmente [36]. O processo de reforma a vapor do metano (em inglês: *Steam Methane Reforming* – SMR), é considerado como a melhor opção para converter combustíveis fósseis em um gás de síntese e hidrogênio para aplicações em células a combustível ou produtos de maior valor agregado, tais como amônia, metanol, combustíveis líquidos e hidrocarbonetos de maior peso molecular [49,50].

Na reforma a vapor, hidrocarbonetos são convertidos cataliticamente na presença de vapor de água em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, de acordo com a reação (1) [10]. Os hidrocarbonetos podem ser líquidos, tais como nafta, querosene, etanol e metanol, porém se prioriza o uso do gás natural devido à grande presença de metano, que quando convertido produz subprodutos que podem ser reutilizados em outros processos.



A reação catalítica (1) da reforma a vapor do metano é altamente endotérmica e necessita de altas temperaturas de operação (entre 700 e 900 °C) para promover a quebra da ligação C–H e garantir a consistência de conversão do CH_4 em H_2 [8]. A produção do vapor de água também representa um expressivo consumo energético que é suprido pela queima do gás natural utilizado como combustível primário que fornece a energia necessária para todo o processo de reforma [51]. No entanto, a presença do vapor de água é essencial para favorecer a redução de depósitos de carbono que podem se formar sobre o catalisador devido a ocorrência das reações secundárias (2), (3) e (4).





A reação (2) de decomposição do metano é favorável a temperaturas maiores que 500 °C, enquanto a reação (3) de Boudouard e a reação (4) reversa de gaseificação do carbono podem ocorrer em temperaturas abaixo de 750 °C [52]. Termodinamicamente, tais reações podem ocorrer na faixa de temperatura utilizada para operação do processo de reforma, formando depósitos de carbono sólido que são a principal causa de desativação dos catalisadores [53]. A formação desse carbono sólido também pode causar obstrução dos gases dentro do reator, e consequentemente, levar a uma queda da pressão utilizada [54].

O excesso de vapor d'água pode auxiliar na redução da fração molar do monóxido de carbono presente no gás de síntese através da conversão de CO em H₂ e CO₂, de acordo com a reação (5) conhecida como reação de deslocamento Gás-Água (no inglês: *Water Gas Shift* – WGS) [55]. A reação (5) WGS é um processo levemente exotérmico que permite aumentar a produção global do hidrogênio através da alimentação do gás de síntese produzido por SMR em reatores dedicados a reação WGS [54].



Inicialmente, o gás natural e o vapor d'água são inseridos em uma unidade de pré-reforma que tem a função de aumentar a eficiência do processo através da conversão dos gases mais pesados em metano e prevenir a presença de fuligem. Em seguida, mais vapor de água é inserido no reator principal que irá produzir o gás de síntese através da reação catalítica (1). O reator principal é composto de segmentos radiais e convectivos. O segmento radial contém tubos para reação catalítica e queimadores que utilizam gás natural combustível. O segmento convectivo recebe o fluxo de gás que sai do segmento radial, recuperando o calor e diminuindo a temperatura do gás de síntese que será inserido nos reatores destinados a reação de WGS para aumentar a concentração de H₂.

Em aplicações industriais, a reação de deslocamento gás-água ocorre em reatores com diferentes temperaturas de operação, geralmente entre 200 e 350 °C [54]. O gás de síntese que sai do reator principal é resfriado de 870 °C e contém vapor

de água suficiente para ser inserido no reator WGS de alta temperatura que opera a 320 °C, no qual a concentração do CO reduz de 10 para 2 mol%. Em um segundo reator que opera em temperaturas abaixo de 250 °C, a concentração de CO reduz para 0,2-0,4 mol%. O produto resultante destas reações consiste em uma mistura de gases de H₂, CO e CO₂ que passam por um processo de separação e purificação do H₂. Esta etapa é realizada por um sistema de colunas verticais de material adsorbante que tem como função reduzir as emissões do CO₂ gerado após a reação de WGS e retirar outras impurezas [56].

Devido à natureza endotérmica do processo de reforma a vapor do metano, catalisadores devem ser utilizado para promover a conversão do CH₄. O catalisador deve apresentar o melhor desempenho em termos de performance termoquímica e custos de produção. Materiais de suporte são utilizados para maximizar a área superficial do catalisador, através do controle do formato e tamanho do suporte, reduzir os custos através da redução do material catalisador usado e estabilizar as propriedades termomecânicas do catalisador. Os catalisadores mais empregados e consolidados industrialmente na SMR são a base de níquel suportados em um óxido, geralmente alumina, devido ao seu custo benefício e boa disponibilidade. No entanto, são suscetíveis a sofrerem desativação por deposição de carbono sólido (coque) e podem apresentar decaimento na atividade catalítica devido a sinterização de partículas (ocasionada pelas altas temperaturas de operação) que leva ao decréscimo dos sítios ativos disponíveis para reação catalítica [8,57].

Em resumo, a reforma a vapor do metano (SMR) é uma tecnologia industrialmente estável, que não precisa de um suprimento de oxigênio puro para operar e possui uma alta seletividade para produção de H₂. No entanto, o consumo energético para produzir vapor d'água e manter as altas temperaturas de operação são uma desvantagem, mesmo no caso de utilizar a mistura de gases combustíveis (H₂, CO, CH₄, etc) que não foi possível separar no processo como combustível. A necessidade de um sistema adicional para separação dos gases representa um custo adicional no planejamento de novas plantas industriais. Além do mais, a alta emissão de CO₂ proveniente da reação de deslocamento gás-água é uma das desvantagens mais críticas da tecnologia SMR, em que as exigências do cenário atual é reduzir ou eliminar a formação de CO₂ tendo em conta as metas de redução de emissão previstas pelo acordo de Paris [58].

3.3.2 – Reação de reforma a seco

A captura, utilização e armazenamento de carbono é uma abordagem que tem sido explorada para mitigar as emissões de CO₂ visando reduzir os impactos do aquecimento global ao mesmo tempo que converte o principal gás responsável pelo efeito estufa em produtos de alto valor agregado. Neste contexto, a utilização do CO₂ e do CH₄ (segundo gás responsável pelo efeito estufa) como reagentes para produzir hidrogênio e gás de síntese é uma das alternativas tecnológicas mais promissoras no contexto atual [59].

O processo conhecido como reforma a seco do metano (no inglês: *Dry Reforming of Methane – DRM*), ou reforma do CO₂, converte os dois principais GEE em gás de síntese de acordo com a reação (6) [8]. O processo DRM também pode ser aplicado na reforma do biogás proveniente de biomassa, que contém entre 50-70% de CH₄ e 30-50% de CO₂, como uma alternativa para aumentar a eficiência e utilização do biogás [59].



Além da energia necessária para realizar a quebra da ligação C–H do metano, a alta estabilidade do oxidante CO₂ devido a ligação dupla entre o carbono e o oxigênio (C=O) faz com que a reação (6) DRM seja mais endotérmica que a reação (1) SMR. Deste modo, o catalisador utilizado no processo DRM deve apresentar uma boa performance de atividade e seletividade em altas temperaturas, durante longos períodos para obter conversões adequadas de CO₂ e CH₄ [59].

O consumo energético para fornecer as altas temperaturas de operação (acima de 1100 °C) que a reação endotérmica DRM exige, pode dificultar a adoção industrial da tecnologia de reforma a seco do metano. No entanto, diferentemente do processo SMR, não há a injeção direta de vapor d'água no reformador DRM para promover os processos de reforma, representando uma redução nos custos de produção ao eliminar equipamentos dedicados apenas a geração do vapor [8].

O gás de síntese produzido no processo DRM apresenta uma proporção H₂/CO próximo a unidade, ideal para aplicações como matéria-prima para produção de produtos químicos oxigenados e hidrocarbonetos de longa cadeia através da síntese

de Fischer-Tropsch. A razão H₂/CO pode ser alterada devido a ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento gás-água (no inglês: *reverse Water-Gas Shift reaction* – rWGS), que reduz a fração molar do H₂ produzido através do seu consumo com o CO₂, levando a formação de monóxido de carbono e vapor d'água, como pode ser observado na reação (7).



O vapor d'água gerado pela reação (7) rWGS, pode ser útil para eliminar os depósitos de carbono formados pelas reações de decomposição do metano (2) e de Boudouard (3) que podem ocorrer simultaneamente na faixa de temperatura de operação do processo de reforma a seco do metano, principalmente se catalisadores de níquel são utilizados. O aumento do vapor d'água devido a reação rWGS pode auxiliar na gaseificação do coque através da reação (8) [60].



Do ponto de vista de produção de H₂ puro, a reforma a seco não é mais vantajosa quando comparada com a tecnologia SMR, no entanto, para a produção de gás de síntese de alta pureza, o processo DRM apresenta ganhos do ponto de vista industrial, pois elimina a necessidade de unidades complexas de pós-tratamento de separação e purificação. Atualmente, é a tecnologia que apresenta os maiores avanços para utilização e valorização do dióxido de carbono.

3.3.3 – Reforma a Vapor do Metano Otimizada por Absorção de CO₂

A reforma a vapor do metano (SMR) é um dos processos em escala industrial mais utilizados para a produção de H₂. Apesar de ser uma tecnologia madura, a eficiência energética, tecnologia para separação dos gases produzidos, e os sistemas purificação do H₂, podem ser melhorados. Quando a reação de reforma está em um estado de equilíbrio termodinâmico, a mistura de gases produzida pode alcançar 75% de pureza do H₂, sendo necessário utilizar tecnologias para separar o CO₂ presente no produto gasoso final. Tecnologias como *Pressure Swing Adsorption* (PSA),

lavagem química ou separação por membranas, podem ser aplicadas para separar o CO₂ produzido, mas representam um elevado custo e consumo energético para o processo de SMR [61].

Com o objetivo de aumentar a pureza do H₂ e de eliminar sistemas de separação do CO₂ durante o processo SMR, Hufton *et al* [62], propuseram um novo processo que possibilitasse uma alta conversão catalítica dos reagentes em hidrogênio de elevada pureza através da captura *in situ* do CO₂ produzido, em temperaturas de operação mais baixas que as utilizadas em SMR. A combinação do catalisador destinado a reação de reforma a vapor com um material adsorbante de CO₂ em um mesmo reator deu origem ao processo de reforma a vapor do metano melhorada por adsorção (no inglês: *Sorption Enhanced Steam Methane Reforming* – SESMR) [18,62]. A tecnologia SESMR se mostra como uma alternativa para aumentar a eficiência da tecnologia SMR sem a necessidade de reatores dedicados a outras etapas do processo, e consequentemente, reduzir as perdas termodinâmicas associadas as etapas de reação WGS e purificação do H₂ [19,63].

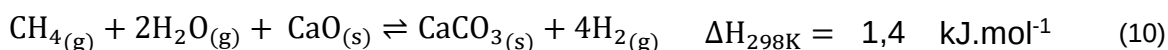
O processo de SESMR é baseado no princípio de Le Chatelier [18,64] em que a retirada seletiva de um dos produtos indesejados (CO₂) da reação de SMR, através da captura *in situ* utilizando materiais adsorbantes, desloca o equilíbrio da reação de reforma para favorecer uma maior produção do produto desejado (H₂) em apenas uma única etapa, com uma conversão de metano para hidrogênio que pode chegar a valores maiores que 95% (base seca) [61,64].

Os materiais utilizados para adsorção do CO₂ consistem na maioria de óxidos metálicos que podem ser provenientes de fontes naturais ou sintetizados, na qual reagem seletivamente com o CO₂ através de uma reação exotérmica de carbonatação. O calor emitido da reação de carbonatação leva a uma redução da energia necessária para a reação endotérmica de reforma a vapor (1). Além disso, no processo SESMR, o equilíbrio termodinâmico é alterado devido a presença do adsorbante, resultando em maiores taxas de conversão a uma temperatura de operação mais baixa [61].

Quando o material adsorbante é saturado, o mesmo pode ser reciclado através de processos de calcinação, na qual o CO₂ de alta pureza liberado da calcinação pode ser aplicado em outros processos industriais. Um dos óxidos metálicos mais utilizados em aplicações como sorbantes para SESMR é o óxido de cálcio (CaO), que apresenta

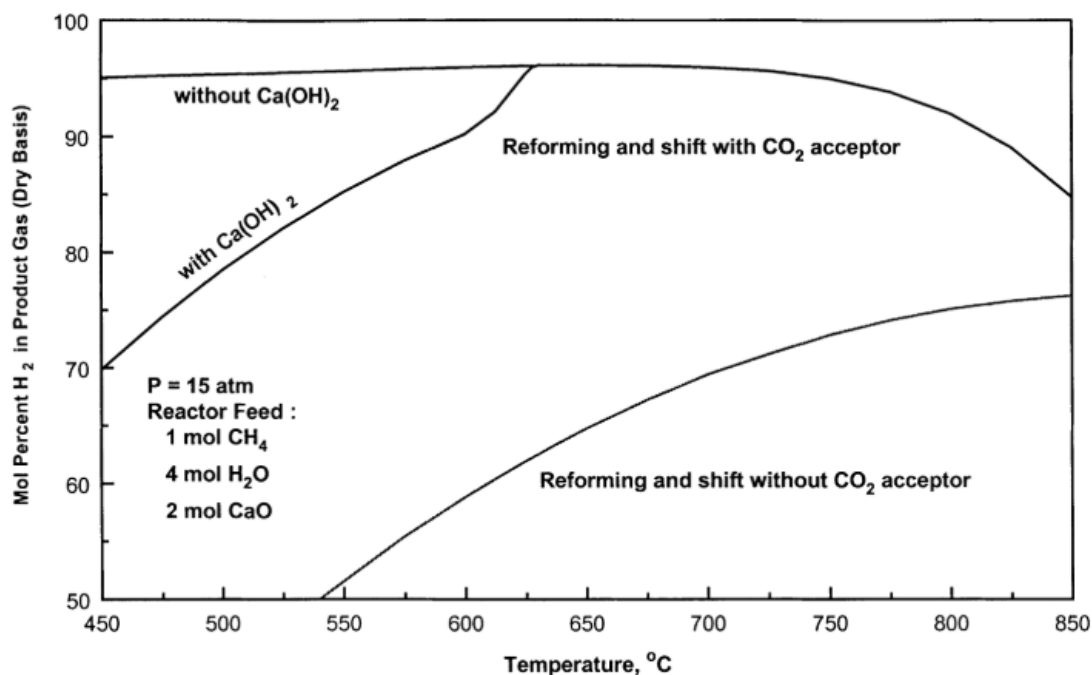
alta capacidade de captura de CO₂ e boa cinética, porém, sua desvantagem é a perda da capacidade de absorção ao longo dos ciclos de carbonatação/calцинаção [65].

A reação (9) de carbonatação do óxido de cálcio é altamente exotérmica e quando combinada com a reação (1) SMR, torna o processo SESMR termodinamicamente neutro de acordo com a reação (10), e consequentemente, reduz a necessidade de altas temperaturas para promover a conversão de CH₄ em H₂ devido ao fornecimento *in situ* de energia para realizar as reações de conversão, reduzindo assim os problemas de formação de carbono sólido e sinterização das partículas [66].



Ainda que o processo de regeneração do adsorbante seja um processo endotérmico (reverso da reação (9)), a demanda de energia total é 20-25% menor do que a energia necessária para o processo de SMR [54,63,67], podendo chegar até 52% de redução da energia consumida, e portanto, compensando a energia necessária para realizar a calcinação do material adsorbante após a sua saturação [61]. A menor demanda de energia para produção de hidrogênio é demonstrada na Figura 3.5 do estudo do equilíbrio termodinâmico realizado por Balasubramanian *et al* [63], que compara a formação de H₂ na presença ou não de um adsorbante de CaO em relação a temperatura, a uma pressão de 15 atm e uma relação vapor-para-metano igual a 4.

Figura 3.5 - Produção de hidrogênio na presença, ou não, de um adsorbante de CO_2 [63].



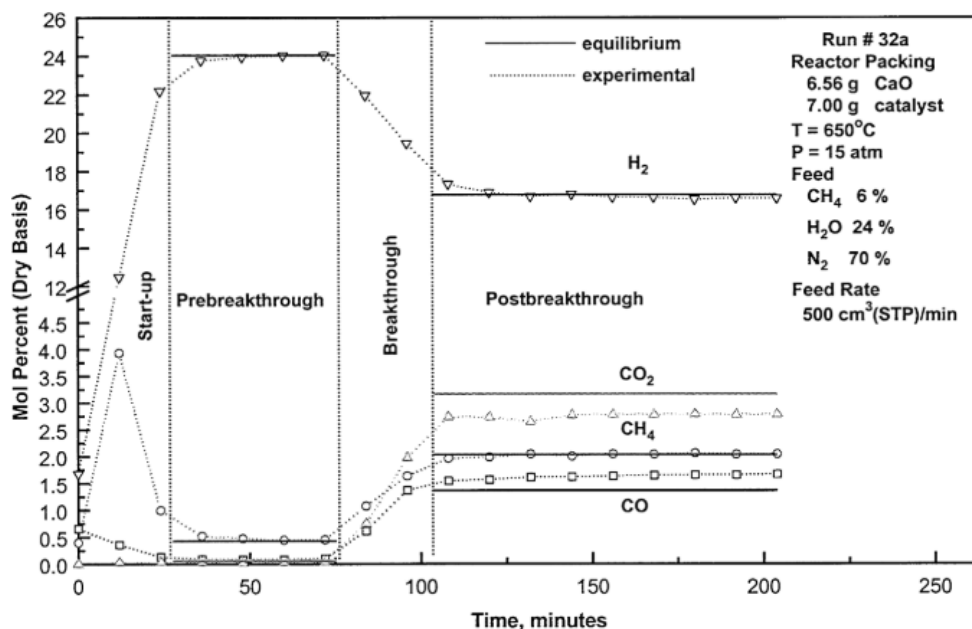
A produção máxima de H_2 sem a presença do adsorbante ocorre à 850 °C e representa 76% do gás produzido em base seca, na qual a taxa de produção aumenta com a temperatura. Na presença de um adsorbante, a produção máxima de H_2 atinge 96% a 650 °C e continua próximo desse patamar até 750 °C, mesmo considerando que Ca(OH)_2 pode se formar durante o processo, produto que dificulta a carbonatação do CaO para o produto sólido CaCO_3 e se decompõe em torno de 600 °C. A baixas temperaturas, o metano não reagido é a principal impureza do produto e a temperaturas mais altas, o CO e CO_2 não capturado passam a ser a principal impureza.

O processo de absorção por um adsorbante sólido pode ser melhor compreendido através da dinâmica de interação gás-sólido entre o CO_2 - CaO [54,68,69]. O processo pode ser dividido em dois regimes que ocorrem em taxas diferentes. No primeiro regime a cinética da reação de absorção ocorre rapidamente devido a extensa área superficial disponível do adsorbante. Uma camada do produto CaCO_3 começa a se formar na superfície do CaO a partir de núcleos que crescem na medida em que o processo de absorção se desenvolve. O processo continua com uma alta cinética de reação até que a superfície de CaO se transforme quase completamente em uma casca de CaCO_3 , então a cinética passa a ser regida por processos difusionais das moléculas de CO_2 para atingir o CaO contido no interior.

Neste modelo cinético, apenas 70-90% do CaO é convertido em CaCO₃ [69]. O CaCO₃ pode ser regenerado através da calcinação, que por sua vez tem uma cinética rápida e devido a liberação de CO₂, permite que o CaO regenerado possua uma estrutura porosa.

A Figura 3.6 apresenta a evolução de um teste de SESMR ao longo do tempo, a uma temperatura fixa de 650 °C, pressão equivalente a 15 atm e razão vapor-CH₄ igual a 4, em que a proporção entre adsorbante e catalisador é de 1:1 [63]. A fase inicial corresponde ao momento em que os gases reagentes são adicionados ao reator e o NiO é reduzido para Ni metálico (fase ativa do catalisador). Em um primeiro período chamado de *prebreakthrough* as reações de reforma do CH₄, WGS e a captura do CO₂ ocorrem simultaneamente com máxima eficiência, fazendo com que o H₂ produzido atinja seu valor máximo, enquanto CH₄ não reagido, CO e CO₂ permaneçam em seus valores mínimos. As frações molares são próximas ao equilíbrio esperado, onde as linhas horizontais correspondem ao valor de equilíbrio indicada para cada produto.

Figura 3.6 - Evolução de um teste de SESMR através do tempo [63].



O período que corresponde ao breakthrough está associado a redução da capacidade de adsorção de CO₂ pelo adsorbante, levando a uma redução do H₂ produzido e aumento nas concentrações de CH₄, CO e CO₂. Após a saturação do

adsorbante, último período chamado de *postbreakthrough*, a absorção corresponde a zero e a reação de reforma do CH_4 e a reação de WGS são as únicas ativas e a concentração dos gases produzidos são semelhantes ao processo de SMR [63]. Para uma maior eficiência do processo de SESMR, é interessante que o período de *prebreakthrough* seja o mais longo possível para atrasar a necessidade da regeneração do adsorbante.

Em resumo, os materiais adsorbantes devem apresentar alta capacidade de adsorção de CO_2 , apresentar alta estabilidade térmica e de performance devido aos processos cíclicos de carbonatação e calcinação, além de cinética de reação adequada nas temperaturas de operação usuais tanto para os processos de captura como de regeneração [54,70]. Em caso de aplicações em reatores de leito fluidizado, é interessante que os adsorbantes apresentem estabilidade mecânica devido ao fluxo de partículas gerado. Ao atender os critérios para aplicação como adsorbantes, é importante que o material e a sua produção sejam de baixo custo para não elevar os custos de produção do hidrogênio.

Quando comparado a tecnologia SMR, a produção de hidrogênio de alta pureza pela tecnologia SESMR é vantajosa de um ponto de vista da termodinâmica envolvida no processo [18,19]:

- O processo é mais simples pois proporciona a separação do CO_2 em uma única etapa de reação;
- Pode eliminar as etapas de purificação para obter grandes quantidades de H_2 puro, pois realiza a produção direta do produto desejado com alta pureza;
- Não precisa de reatores ou catalisadores dedicados para reação de WGS;
- Reduz a necessidade de ligas especiais para reatores que operam em alta temperatura, reduzindo os custos de construção dos reatores;
- Reduz (ou pode eliminar totalmente) a formação de depósitos de carbono;
- Permite operação em temperaturas mais baixas para atingir as mesmas taxas de conversão quando comparados apenas ao uso de catalisadores;
- As menores temperaturas de operação reduzem as perdas por troca de calor;
- São obtidas taxas de conversões do metano mais altas;
- Apesar do processo de regeneração do adsorbante através da sua calcinação demandar alta energia, é possível recicla-lo de forma simples e o consumo de energia total é menor que para o processo SMR.

No entanto, a tecnologia SESMR não é aplicada amplamente na indústria devido a necessidade de incorporar materiais adsorbantes nos reatores em conjunto com o material catalisador, que podem elevar o custo do processo. A perda da capacidade de captura do CO₂ devido aos repetidos ciclos de carbonatação/calцинаção, principalmente dos adsorbantes a base de CaO, é outro obstáculo que pode dificultar a adoção da tecnologia SESMR. Deste modo, é necessário buscar soluções de baixo custo que possam favorecer a adoção do uso de adsorbantes para a produção do H₂.

3.4 – Aplicação de Nanoestruturas Unidimensionais na Catálise

Para realizar a produção de hidrogênio e gás de síntese, é fundamental que os catalisadores heterogêneos empregados sejam eficientes nas condições de operação dos processos de reforma do metano. Devido as altas temperaturas empregadas para garantir uma boa conversão dos reagentes, assim como a ocorrência de reações secundárias que geram carbono sólido, os catalisadores devem ser capazes de resistir a sinterização das partículas e a desativação por deposição de carbono. Para aumentar a eficiência dos catalisadores, estes devem possuir uma boa área superficial para garantir uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para realizar as reações de reforma.

Neste sentido, têm-se explorado o uso de nanoestruturas unidimensionais (fios e fibras) como catalisadores ou como suporte para catalisadores heterogêneos devido as suas propriedades, tais como [21,22]:

- Grande área superficial específica;
- Morfologia controlável mesmo em dimensões nanométricas;
- Boa estabilidade térmica e propriedades eletrônicas variáveis de acordo com o material utilizado;
- Alta porosidade e completa acessibilidade aos poros das nanoestruturas, e consequentemente, aos sítios ativos;

- Habilidade de proteger as partículas do catalisador contra a desativação causada pela agregação ou lixiviação, principalmente sob condições severas, devido a boa interação entre o metal e o suporte;
- Apresentar uma boa taxa de transferência de massa para as espécies químicas envolvidas na reação catalítica;
- Ser facilmente incorporado ou separado/recuperado do meio reacional, e assim, regenerar a partícula metálica de eventuais deposições de impurezas.

Devido a essas características, utilizar nanofibras como suportes pode aumentar a atividade e seletividade catalítica, e melhorar a durabilidade e estabilidade térmica dos catalisadores empregados, sem que ocorra a desativação do catalisador mesmo sob as condições de operação das reações de reforma do metano [21].

Diversas técnicas são usadas para produzir nanoestruturas em uma dimensão, tais como *melt blowing* [71], *centrifugal spinning* [72], *phase separation* [73], *template synthesis* [74], e *electrospinning* (ES), sendo esta última a técnica mais utilizada atualmente na produção de nanofibras.

A técnica de *electrospinning* consiste em processos eletro-hidrodinâmicos, na qual, a construção do aparato é relativamente simples e acessível, e consiste em uma fonte de alta voltagem, uma bomba de seringa, um bico de fiação e um coletor condutivo [75]. O processo de formação das nanofibras é dividida em quatro etapas, na qual inicia-se com a formação de uma gota resultante de tensões superficiais no bico de fiação, que quando submetido a uma corrente elétrica, deforma a gota em um cone (cone de Taylor), devido a repulsão eletrostática entre cargas superficiais de mesmo sinal. Com a eletrificação, o cone se deforma em um jato fino de solução que dá origem as fibras que são solidificadas em um coletor aterrado [76–78].

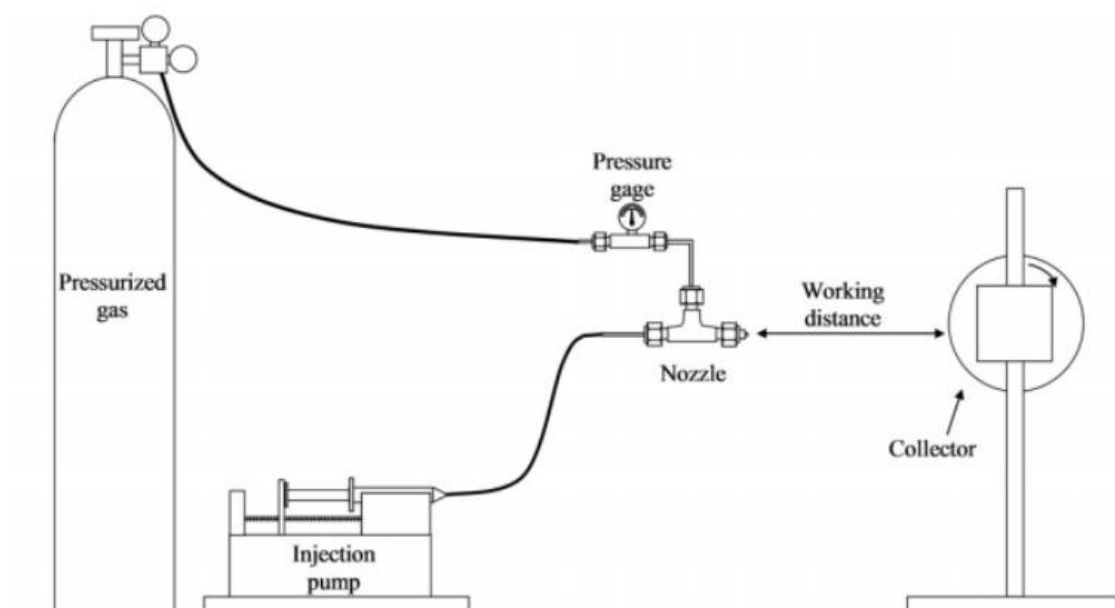
A maioria das nanofibras produzidas por *electrospinning* são de polímeros orgânicos na forma de solução ou fundido, no entanto, pode-se gerar nanofibras de vários tipos de materiais, tais como fibras de carbono, nanofibras metálicas, nanofibras cerâmicas e nanofibras com incorporação de nanopartículas. No entanto, para aplicações em escala industrial, a técnica de ES é limitada pelo volume de produção reduzido, pela dificuldade de controle da morfologia das fibras, pelo uso limitado de polímeros e pela preocupação ambiental envolvida na produção, tanto em relação a necessidade de evaporação do solvente como da utilização de altas voltagens que encarece a produção das nanofibras por essa técnica [79,80]. Neste

sentido, o desenvolvimento de técnicas que produzam micro e nanofibras em escala comercial devem ser privilegiadas.

Solution Blow Spinning (SBS) é uma técnica relativamente nova, sendo publicada pela primeira vez em 2009 [24], e foi desenvolvida com intuito de contornar as limitações da técnica de electrospinning. A produção de nanofibras em larga escala por SBS é possível devido a um sistema simples de bicos concêntricos em que ar pressurizado é introduzido pelo bico exterior, utilizado como gás de arraste de alta velocidade para deformar a solução polimérica injetada no bico interior. Da ponta da solução polimérica formada, são ejetados pequenos filamentos que “voam” até um coletor na qual são coletados na forma de nanofibras.

Diferentemente da técnica de ES, não é necessário altas voltagens ou um coletor aterrado para a produção das fibras, reduzindo assim os custos de produção relacionados ao uso de eletricidade. Os componentes básicos da técnica de *Solution Blow Spinning* consistem em uma fonte de gás pressurizado, uma bomba de seringa, um sistema de bicos concêntricos e um coletor [24]. Como é possível observar na Figura 3.7, o sistema é simples, sem muitos requisitos para sua aplicação, de fácil adaptabilidade, e com possibilidade de aplicação das nanofibras nos mais diversos tipos de substratos. O sistema de bicos e a bomba para injeção da solução polimérica podem ser substituídos por um *airbrush* comercial, em que a alimentação da solução polimérica geralmente se dá por ação da gravidade [81,82].

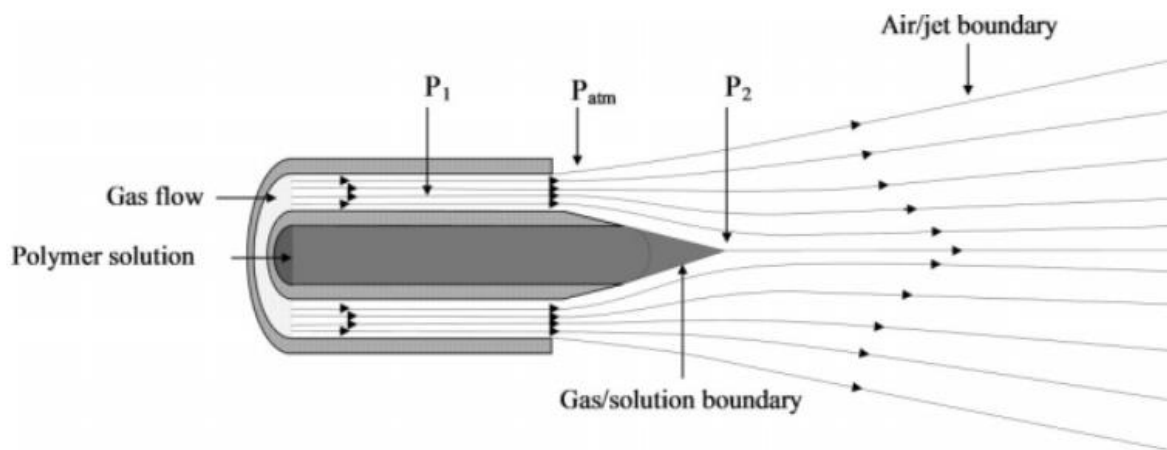
Figura 3.7 - Desenho esquemático da técnica *Solution Blow Spinning* [24].



A formação das nanofibras por SBS se dá por processos hidrodinâmicos e pode ser dividida em quatro etapas principais: formação do cone, alongamento do jato de solução polimérica, solidificação do jato e deposição das fibras.

Na primeira etapa, assim como na técnica de ES, uma gota da solução polimérica se forma na ponta do bico, no entanto, na técnica de SBS, a deformação dessa gota em forma de cone se dá por ação do fluxo de alta velocidade do gás pressurizado. Como pode ser observado na Figura 3.8, a técnica de SBS faz uso do princípio de Bernoulli em que a mudança da pressão (P_1) para a pressão ambiente acelera a velocidade do gás e esse aumento da velocidade promove um cisalhamento na interface gás-solução formando um cone. A segunda etapa também é resultante da diferença de pressão entre P_1 e P_{atm} , que gera uma queda de pressão no centro do jato (P_2) responsável por acelerar a solução polimérica e promover o estiramento do jato que se forma na ponta do cone [24,83].

Figura 3.8 - Desenho esquemático da geometria dos bicos de SBS, apresentando o fluxo de gás que deforma a solução polimérica em um cone [24].



A terceira etapa ocorre quando as tensões superficiais da solução polimérica são superadas e o jato formado deixa o bico do cone em pequenos fluxos que são lançados em direção a um coletor. É necessária uma distância de trabalho mínima para que ocorra a evaporação do solvente durante o “voo” das fibras até o coletor, seguida da sua solidificação. Por fim, as fibras solidificadas são depositadas em um coletor ou um substrato e se acumulam de forma aleatória formando uma manta. O coletor pode ser estacionário ou rotatório, equipado com uma bomba a vácuo para

garantir a adesão das fibras ou alocado dentro de uma estufa para promover a total evaporação do solvente [84–86].

Diversos parâmetros são responsáveis pela morfologia das fibras produzidas por SBS:

- Geometria dos bicos: o diâmetro do bico interno em que é injetada a solução é quem ditará o tamanho inicial das fibras, devendo ser pequeno o suficiente (entre 0.2 e 0.7 mm) para produzir nanofibras sem granulados ou obstruções, além disso deve estar posicionado concentricamente ao bico externo para evitar distúrbios durante o alongamento da fibra [24,81,83,87,88];
- Propriedades da solução polimérica: a viscosidade da solução, a tensão superficial, a massa molar do polímero e a concentração da solução são os fatores que afetam mais a morfologia das fibras produzidas por SBS. O diâmetro das fibras é significativamente afetado pela concentração da solução polimérica, em geral, fibras com menor diâmetro médio são obtidas com concentrações menores, por outro lado, apresentam morfologias fundidas e microporosas além de menor aderências das fibras produzidas ao coletor. A massa molar do polímero implica em um emaranhamento maior das cadeias poliméricas e afeta a viscosidade da solução, que por sua vez é responsável por manter a estabilidade do jato e produzir fibras mais regulares de diâmetro médio maior. O ponto de ebulição do solvente e a interação com o polímero também afetam o tipo de morfologia a ser obtida, em que uma evaporação rápida pode levar a morfologias não uniformes e uma evaporação muito lenta pode ocasionar soldagem das fibras e formação de um filme [24,89–92].
- Taxa de injeção: este parâmetro é utilizado para controlar a morfologia e a qualidade das fibras. A solução polimérica pode ser alimentada por gravidade, como nos sistemas em que se utiliza um airbrush comercial, ou através de uma bomba de seringa, em que o controle do fluxo de alimentação é mais preciso. O valor ideal da taxa de injeção é afetado diretamente pela viscosidade da solução e deve ter um equilíbrio com a pressão do gás utilizado. Taxas muito baixas não liberam uma

quantidade suficiente de solução e podem ocasionar obstrução da agulha da solução. No entanto, ao utilizar taxas muito altas o fornecimento de solução polimérica pode ser excessivo, ocasionando um bloqueio na ponta da agulha devido a solidificação da gota de solução. Quando não há a solidificação na ponta, as fibras formadas possuem diâmetros maiores, com maior distribuição de tamanho, formação de filme no coletor devido a fusão entre as fibras ou fibras com muita estrutura granular devido a não remoção total de solvente [24,90,93].

- Pressão e tipo do gás: a função do gás pressurizado em SBS é romper a tensão superficial da solução polimérica para estica-la em fibras ao mesmo tempo em que evapora o solvente para solidificar e formar as nanofibras. Diferentes tipos de gases podem ser usados, tais como Ar, CO₂, H₂, N₂ e ar pressurizado, sendo este último geralmente acompanhado de umidade que pode afetar a morfologia das nanofibras produzidas. Em geral, gases com maior massa molecular e baixa condutividade térmica produzirão fibras de menor diâmetro, maior tamanho de poro e alta rugosidade superficial. Gases com maior condutividade térmica fornecem mais calor para a superfície da fibra levando a uma evaporação mais rápida do solvente e reduzindo o alongamento da solução. Como explicado anteriormente, a gota da solução se transforma em um cone à medida que o fluxo de gás aumenta, portanto se a velocidade do gás é demasiado baixa, o cone não é formado, mas se a velocidade é muito alta, o cone formado é instável e as fibras produzidas secam em direções aleatórias. Assim, pressões altas implicam em fibras de menor diâmetro e distribuição de tamanhos, mas que podem apresentar morfologias não regulares e torcidas devido a turbulência. Por outro lado, pressões baixas geram jatos inconsistentes e fibras mais espessas, com maior distribuição de tamanho e maior porosidade devido a evaporação ineficiente do solvente. Portanto, pressões adequadas para cada tipo de aplicação devem ser avaliadas [92–96].

- Distância de trabalho e coletor: é considerada como distância de trabalho a distância mínima necessária do bico de solução para que as fibras sequem e a distância máxima necessária para que elas não se dispersem para fora do coletor. Se a distância de trabalho é abaixo do ideal, estruturas fibrosas semi-solidificadas se aglomeram no coletor, levando a morfologias de fibras mais espessas e com grânulos. Se a distância é maior que o ideal, o solvente evapora adequadamente, as fibras se alongam sem a presença de grânulos, mas se perdem para o meio antes de serem “capturadas” no coletor. O coletor por sua vez não precisa ser necessariamente sólido, rotatório, ou em superfícies inorgânicas. O tipo de coletor também não afetará o diâmetro ou distribuição de tamanho, mas tem um papel importante no alinhamento das fibras. Em geral, em coletores estacionários as fibras são depositadas aleatoriamente sem alinhamento, proporcionando mantas com comportamento mecânico isotrópico [24,96,97].
- Condições ambientais: o controle da umidade relativa do ar e da temperatura são fatores que auxiliam na evaporação do solvente e na morfologia final das fibras produzidas. Polímeros higroscópicos serão fortemente afetados pela umidade do ar do meio de fiação e do gás pressurizado. A umidade relativa é responsável pela produção de fibras com poros micrométricos na sua superfície. A temperatura do meio de fiação também influencia na velocidade de evaporação do solvente, na qual temperaturas muito baixas podem produzir fibras com grânulos e temperaturas muito altas podem produzir fibras não uniformes devido a excessiva rapidez de evaporação do solvente [97–99]. Nanofibras com estruturas porosas também podem ser obtidas através de resfriamento em banho de nitrogênio líquido. Nesta técnica criogênica, as fibras ainda com o solvente são congeladas em um banho de nitrogênio líquido e o solvente congelado é removido através de secagem livre, restando uma estrutura de fibra porosa [100].

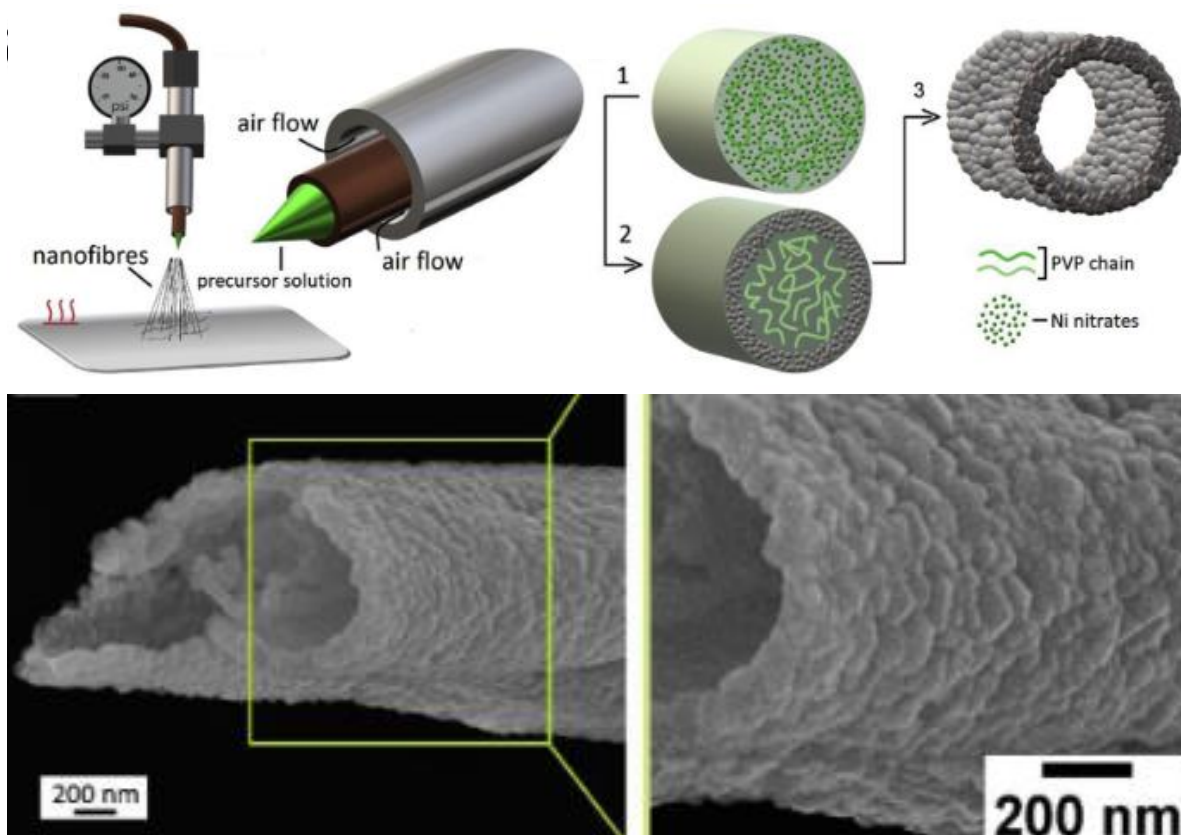
A técnica de SBS pode ser usada para produção de nanofibras de vários tipos de materiais, tais como polímeros sintéticos, biopolímeros, blendas poliméricas ou

materiais compósitos. Com o desenvolvimento dos estudos na área, abriram-se as possibilidades para outros tipos de aplicações tal como a produção de nanofibras cerâmicas. Nanofibras de materiais cerâmicos podem ser preparadas ao incorporar materiais precursores, como óxidos metálicos por exemplo, na solução polimérica antes do processo de fiação [101].

As nanofibras cerâmicas apresentam propriedades interessantes quando comparadas com o material cerâmico convencional, principalmente em relação a maior área superficial específica, a estrutura porosa permeável e melhores propriedades mecânicas [102]. Além disso, as nanofibras cerâmicas podem ser moldadas em formas complexas para serem usadas em componentes em diversos tipos de aplicações, tais como sensores, semicondutores, dispositivos para armazenamento de energia, membranas para filtração e separação, componentes ótico-eletrônicos, eletroquímicos e eletromecânicos, e catalisadores e suportes para catalisadores [102–104].

Em geral, a preparação das nanofibras cerâmicas tanto por ES como por SBS, consiste na formação de nanofibras compósitas produzidas com uma solução polimérica precursora contendo sais metálicos, seguida de uma etapa de calcinação para retirada do material polimérico, acompanhada da cristalização da fase de material cerâmico, como pode ser observado na Figura 3.9. Detalhadamente, a primeira etapa consiste na preparação de uma solução homogênea de um polímero de alto peso molecular facilmente fiável, misturado com um precursor inorgânico, em que o polímero terá como função a formação da estrutura fibrosa. A segunda etapa se destina a formação de nanofibras compósitas (material polimérico misturado com os precursores inorgânicos) por SBS nas condições adequadas de fiação. A etapa final do processo de produção das nanofibras cerâmicas consiste na eliminação do solvente residual através de uma secagem das fibras seguida da calcinação das nanofibras compósitas para retirada do material polimérico e cristalização do material cerâmico [103,105].

Figura 3.9 - Preparação de nanofibras cerâmicas pela técnica de Solution Blow Spinning. Formação de fibras tubulares ocas a partir da decomposição térmica do PVP [106].

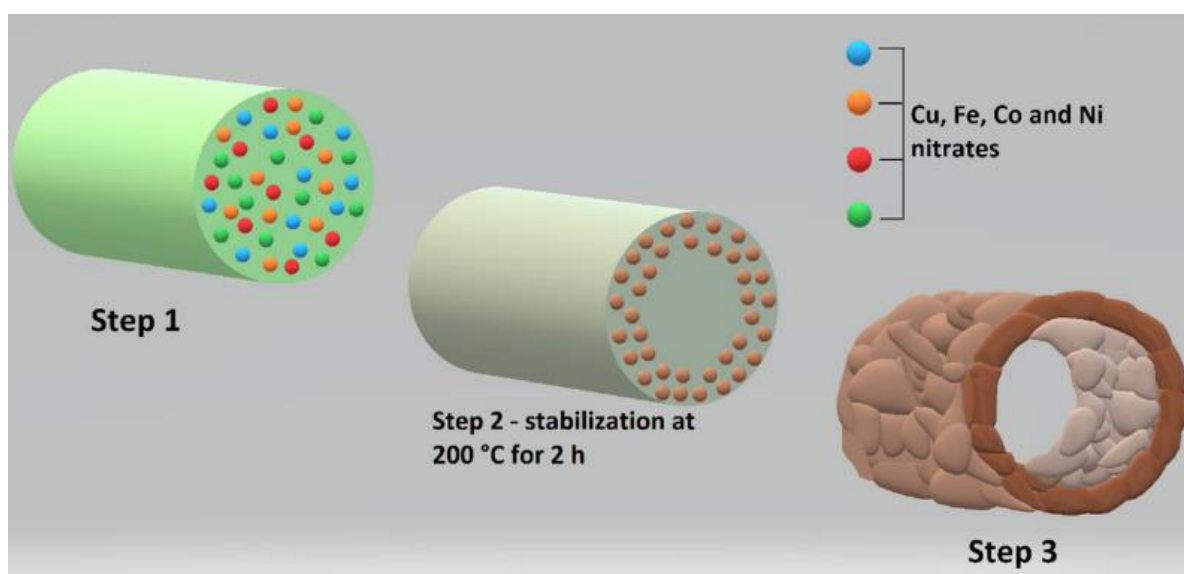


Para obter as características desejadas para aplicação nos processos de reforma do metano, é primordial fazer o controle adequado da morfologia dos nanocatalisadores fibrilares cerâmicos produzidas por SBS. Em geral, a morfologia das fibras pode ser controlada através de mudanças nos parâmetros de fiação, tais como, pressão do ar, taxa de injeção da solução polimérica e morfologia dos bicos [107]. No entanto, no caso de nanofibras cerâmicas, o tipo de polímero, a concentração da solução, as condições de evaporação do solvente, e principalmente, as condições do processo de calcinação que fará a remoção seletiva de uma das fases da nanofibra compósita, são os parâmetros que mais afetam a morfologia final das fibras cerâmicas [101,108].

O polímero polivinilpirrolidona (PVP) tem sido extensivamente utilizado na produção de fibras cerâmicas por SBS [86,104,106–115], devido a sua capacidade em gerar porosidade e controlar a morfologia final das fibras. Nos estudos realizados com o PVP conduzidos pelo grupo de Silva *et al*, foi possível obter nanofibras ocas de diversos materiais cerâmicos para aplicações como eletrocatalisadores [106,112–

114], sensores de gás [111] e eletrodos eletroquímicos para armazenamento de energia [115]. A estrutura de fibras ocas constitui-se de nanopartículas aglomeradas em forma tubular de paredes finas (Figura 3.10), em que pode proporcionar maior acesso dos reagentes aos sítios ativos tanto no exterior como no seu interior, ao longo do catalisador fibrilar. Essa morfologia, favorece uma maior difusão dos íons devido ao melhor transporte de massa garantido pelas finas paredes da fibra oca, e consequentemente, resultando em um aumento da eficiência catalítica do catalisador [106,114].

Figura 3.10 - Mecanismo de formação de fibras tubulares através de calcinação controlada [114].



O mecanismo de formação de fibras ocas sugerido por Silva *et al* [112] está relacionado com os processos de evaporação do solvente e etapas de calcinação do PVP. Em resumo, durante a etapa de fiação da nanofibra compósita, a evaporação do solvente promove a difusão dos íons do precursor cerâmico para as camadas mais externas da fibra. Com a aplicação do tratamento térmico em temperaturas próxima a temperatura de transição vítrea do PVP (aproximadamente 180 °C), a difusão dos íons metálicos para a camada exterior se acentua devido a maior mobilidade das macromoléculas do PVP, assim como devido a maior evaporação do solvente residual e das moléculas de água presente nos nitratos. Com a permanência nessa etapa, as fases se separam, na qual os íons metálicos ficam concentrados na superfície e as macromoléculas do PVP no centro da fibra. Em temperaturas de calcinação acima de 700 °C, o PVP e o precursor metálico, ambos se decompõem totalmente, enquanto

os íons se oxidam e formam núcleos, que se cristalizam e crescem quanto maior for o tempo de permanência da temperatura de calcinação, resultando em uma nanofibra cerâmica de estrutura tubular oca de paredes finas.

Pouco se tem explorado o uso da técnica de *Solution Blow Spinning* como método para produção de nanofibras cerâmicas destinada a aplicação como catalisador heterogêneo nos processos de reforma do metano para produção de gás de síntese e hidrogênio. A produção de nanocatalisadores fibrilares por SBS pode representar tanto um ganho no volume de produção de fibras cerâmicas, assim como em melhores desempenhos de conversão catalítica, acompanhada de uma redução dos problemas relacionadas a desativação do catalisador por deposição de carbono e perda de atividade catalítica resultante da sinterização das partículas metálicas.

ABORDAGEM EXPERIMENTAL

4 – ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão apresentados os resultados de sínteses, caracterizações e testes catalíticos de nanofibras preparadas pela técnica *Solution Blow Spinning*. O foco do presente trabalho foi produzir diferentes tipos de catalisadores fibrilares na reforma do metano para a produção de gás de síntese e hidrogênio.

Os resultados estão separados em três capítulos conforme o tipo da composição da nanofibra preparada por SBS, na qual a atividade catalítica é avaliada em comparação com outros catalisadores de mesma composição produzidos por rotas clássicas de síntese de catalisadores.

O Capítulo I, tem como foco principal a aplicação de nanofibras a base de Ni/CeO₂ como catalisador para a produção de gás de síntese através da técnica de reforma a seco do metano. Um catalisador preparado com óxido de cério comercial e impregnado a úmido foi utilizado como referência para avaliar a atividade catalítica.

O Capítulo II, destina-se a avaliar como o método de preparação dos catalisadores pode influenciar na atividade catalítica quando submetidos a reforma a vapor e a reforma a seco do metano. Neste capítulo, optou-se em utilizar materiais a base de hidrotalcita devido as suas boas propriedades de oxirredução e catalisadores bimetálicos de níquel e cobalto devido ao efeito sinérgico de boa atividade catalítica combinada com a maior resistência a deposição de carbono. Os catalisadores foram preparados co-precipitação, impregnação a úmido e *Solution Blow Spinning*.

O Capítulo III, é voltado para a produção de suportes de aluminato de cálcio e catalisadores a partir da técnica SBS. Além disso, neste capítulo, um resíduo de conchas de mariscos foi utilizado como matéria-prima precursora para produção de suportes de aluminato de cálcio através da síntese por reação do estado sólido. Os suportes preparados por diferentes rotas foram impregnados a úmido e os catalisadores a base de níquel foram testados na reforma a vapor do metano.

O Capítulo I foi publicado em periódico internacional (*Environmental Chemistry Letters* – fator de impacto 13,615 (2021)), enquanto os dois últimos capítulos estão em fase de redação final para submissão em periódicos internacionais.

Capítulo I: DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NANOFIBRAS DE Ni/CeO₂ PRODUZIDAS POR SOLUTION BLOW SPINNING PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE VIA REFORMA A SECO DE METANO

Os resultados a seguir foram publicados do periódico *Environmental Chemistry Letters*, com o título “CO₂ reforming of methane to produce syngas using anti-sintering carbono-resistant Ni/CeO₂ fibers produced by Solution Blow Spinning”.

DOI: doi.org/10.1007/s10311-020-00968-0

I.1 - Introdução

Entre os grandes desafios enfrentados pela população mundial estão inclusos a proteção ambiental, a redução das emissões de gases de efeito estufa, que contribuem para o aquecimento global, e a necessidade de fontes renováveis de energia. A emissão de gases de efeito estufa poluentes na atmosfera tem chamado a atenção de pesquisadores e da população mundial [116–119]. Neste sentido, o dióxido de carbono e o metano, conhecidos gases de efeito estufa, podem efetivamente serem utilizados para produção de gás de síntese com uma razão estequiométrica H₂/CO próxima a 1 através da reforma do metano e do CO₂ de acordo com a equação I. A reforma a seco do metano é atualmente um objetivo industrial altamente estratégico para não apenas reduzir as emissões de gases de efeito estufa e valorizar o biogás (uma mistura de metano e dióxido de carbono), mas também para produzir gás de síntese com o objetivo de convertê-lo posteriormente em compostos químicos de maior valor agregado.



De um ponto de vista termodinâmico, a reforma a seco do metano deve ser realizada em uma temperatura de operação relativamente alta, entre 800 e 1000 °C, devido à alta endotermicidade do processo. Sob condições operacionais de alta

temperatura em atmosfera redutora, a desativação do catalisador pode ocorrer por deposição do carbono ou sinterização do metal [120–122]. Metais nobres como Rh, Ru e Ir estão entre os melhores catalisadores para a reforma a seco do metano [123–125]. No entanto, devido ao alto preço e baixa disponibilidade de tais catalisadores, os pesquisadores tem buscado pelo desenvolvimento de catalisadores alternativos, principalmente a base de níquel, devido a combinação da sua boa atividade catalítica com relativo baixo custo [126–128]. Os catalisadores a base de níquel são escolhidos como bons substitutos devido a sua performance catalítica comparável aos metais nobres, extensiva disponibilidade e baixo custo. No entanto, os catalisadores a base de níquel são conhecidos por sua tendência a deposição de carbono. Para reduzir a formação de carbono, a natureza do suporte é importante [129].

Materiais a base de CeO_2 têm sido amplamente estudados como catalisadores devido as suas propriedades redox únicas e capacidade de armazenamento de oxigênio alta. O óxido de cério tem a habilidade de liberar oxigênio sob uma atmosfera redutora e armazenar oxigênio em ambiente oxidante. A atividade catalítica em testes de reforma a seco do metano para catalisadores em pó a base de CeO_2 e Ni- CeO_2 , utilizando 5% em peso de níquel, foi extensivamente investigada [13,130–135].

A literatura mostra que o CeO_2 na presença de níquel metálico apresenta boa atividade catalítica [11,132,135–137]. A interação do metal e do suporte podem exercer um efeito na dispersão de tamanho da partícula metálica, aumentando assim a habilidade em ativar a conversão de CO_2 ou melhorar a quebra da ligação C-H no metano. Pode-se constatar que o cério usado como suporte apresenta alta mobilidade de oxigênio e uma intensidade de interação com o metal ativo, como o níquel, que podem afetar a gaseificação de espécies de carbono e sinterização térmica das partículas de Ni na reforma a seco do metano. De um ponto de vista econômico, o níquel é mais barato que o cério. Assim, parece ser interessante desenvolver catalisadores com grandes teores de Ni.

Já foi relatado na literatura, a produção de catalisadores a base de fibras para a reação de reforma a seco no metano através a técnica de electrospinning, que tem como característica a baixa produção de fibras e a necessidade de campo de alta voltagem [108,138]. Como alternativa ao electrospinning, Solution Blow Spinning é uma técnica de preparação de fibra econômica, simples e ambientalmente benigna e que apresenta altas taxas de produção. A produção de fibras por essa técnica é cerca de 100 vezes mais produtiva que a electrospinning. Com um sistema de operação

baseado em fluxo de ar pressurizado, um típico aparelho de SBS não requer o uso de campos elétricos elevados, oferecendo maior segurança como vantagem sobre electrospinning [24]. O SBS mostrou ser uma rota de produção de fibra versátil para obter cobaltitas de cálcio e nanocompósitos de óxido de níquel/carbono para aplicações de conversão e armazenamento de energia [104,106,114,139].

No entanto, até o presente momento, nenhum estudo abordou o uso da técnica de Solution Blow Spinning para produzir materiais catalíticos fibrilares a base de níquel-CeO₂ para reações de reforma de hidrocarbonetos por CO₂. Este trabalho, é o primeiro relato sobre a preparação, caracterização estrutural e propriedades catalíticas de nanofibras de Ni-CeO₂. A atividade catalítica de fibras de Ni-CeO₂ preparadas por SBS foi avaliada com o objetivo de obter um potencial catalisador de baixo custo com alto teor de níquel. Neste artigo, relatamos o desempenho catalítico de um novo método para sintetizar o catalisador de níquel-céria usado na reforma a seco do metano.

I.2 - Experimental

Inicialmente, nitrato de níquel [Ni(NiO₃)₂.6H₂O, Sigma-Aldrich, 99,9%] e nitrato de cério [Ce(NO₃)₃.6H₂O, Sigma-Aldrich, 99%], foram dissolvidos em 40 mL de solvente de etanol/dimetilformamida, em uma razão 1:1, em quantidades estequiométrica para atingir 45% NiO, resultando em um catalisador Ni/CeO₂ com alto teor de Ni. Em seguida, 4,8 g de polivinilpirrolidona (PVP) com massa molar de 1.300.000 g/mol foi adicionado a solução contendo os nitratos para ajustar a viscosidade e então mantida sob agitação constante durante 24h para formar uma solução precursora. As fibras compósitas (nitratos/PVP) foram obtidas pelo método de *Solution Blow Spinning* (SBS) e depositadas diretamente em uma folha de alumínio que cobriram um coletor pré-aquecido a 65 °C. Os parâmetros de SBS para produção das fibras foram pressão de 0,41 MPa, taxa de injeção de 3 mL/h e distância de trabalho de 60 cm [24]. A manta de fibras foi submetida a secagem por 8h a 70 °C para completa remoção do solvente. Em seguida, a amostra foi calcinada em ar por 1h a 800 °C, usando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, com permanência por 1h a 200 °C para obter fibras de NiO/CeO₂ com estrutura oca [106,114].

Para comparação, uma solução aquosa contendo quantidades necessárias de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para atingir 45% de NiO foi utilizada para impregnar um suporte de CeO_2 calcinado e obter um catalisador de Ni/ CeO_2 . A mistura foi submetida a secagem durante a noite, e calcinada a 800 °C por 4h para obter um catalisador clássico de NiO/ CeO_2 , sem estrutura fibrilar do tipo oca.

A estrutura cristalina do catalisador de fibras de CeO_2 calcinado, reduzido e utilizado, foram analisados por difração de raios X usando um equipamento D2PHASER da BRUKER equipado com um detector Linxeye. Os padrões de difração foram obtidos usando uma radiação de cobre- $\text{K}\alpha$ com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ em um espectro 2θ entre 20° e 90°. O tamanho do passo foi de 0,02° e o tempo de aquisição de 7 s por passo. O refinamento de Rietveld foi realizado no software TOPAS versão 4.2 da Bruker. As fases cristalinas foram identificadas e quantificadas usando o *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD). A largura total e a meia altura das famílias cristalográficas foram usadas para calcular o tamanho do cristalito usando Williamson-Hall Plot.

A espectroscopia de energia dispersiva e análises da morfologia das fibras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo Carl Zeiss modelo Supra 35-VP. A área superficial específica das fibras calcinadas de NiO/ CeO_2 foi determinada por adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C em aparelho Quanta Sorb Junior usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Fibras de NiO/ CeO_2 foram desgaseificadas por 30 min a 150 °C antes de serem analisadas. Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foram obtidos em um sistema de ultra alto vácuo com pressão de 2×10^{-10} mbar. O sistema é equipado com um analisador hemisférico de energia eletrônica SPECS Phoibos 150, um detector e uma fonte de raios X $\text{AlK}\alpha$ monocromático (1486,74 eV). Os espectros de alta resolução foram realizados em condições normais ângulo de decolagem de emissão e energia de passagem de 20 eV, fornecendo um alargamento de pico total de 0,5 eV da instrumentação. A amostra foi diluída em acetona e depositada em silício. O software de ajuste CasaXPS foi usado para deconvolução dos espectros, obtendo assim a altura, área e posição dos picos.

A performance catalítica foi avaliada na reforma a seco do metano sob pressão atmosférica. 100 mg de catalisador fibrilar foi introduzido em um reator de quartzo de leito fixo em formato de U. As fibras foram inicialmente reduzidas a 800 °C por 2h sob 5% H_2/Ar em um fluxo de 30 mL/min. A temperatura foi então reduzida a 700 °C sob

um fluxo de argônio para purgar o sistema. O reator foi então alimentado com uma mistura de CH₄ com fluxo de 20 mL/min e CO₂ com fluxo de 20 mL/min diluídos em Ar como fluxo de 60 mL/min. O fluxo total foi fixado em 100 mL/min com velocidade de gás de 60,000 mL/g/h. Para os testes de estabilidade, os catalisadores pré-tratados foram mantidos a 700 °C por 30h. Para comparação, o catalisador clássico de NiO/CeO₂ foi pré-tratado e testado sob as mesmas condições.

Para obter a razão H₂/CO, determinamos as conversões de CH₄ e CO₂, as seletividades de H₂ e CO de acordo com as equações abaixo [140].

$$xCH_4 = \frac{(CH_4)_{in} - (CH_4)_{out}}{(CH_4)_{in}} \times 100$$

$$xCO_2 = \frac{(CO_2)_{in} - (CO_2)_{out}}{(CO_2)_{in}} \times 100$$

$$S_{H_2} = \frac{(H_2)_{out}}{2((CH_4)_{in} - (CH_4)_{out})} \times 100$$

$$S_{CO} = \frac{(CO)_{out}}{((CH_4)_{in} + (CO_2)_{in}) - ((CH_4)_{out} + (CO_2)_{out})} \times 100$$

Os produtos de reações foram analisados por um cromatógrafo Varyan CP-4900 equipado com uma coluna Poraplot Q, uma peneira molecular e detectores de condutividade térmica.

A taxa de desativação foi calculada usando a seguinte equação:

$$Taxa\ de\ desativação\ (\%) = \frac{xCH_4, 1h - xCH_4, 30h}{xCH_4, 1h} \times 100$$

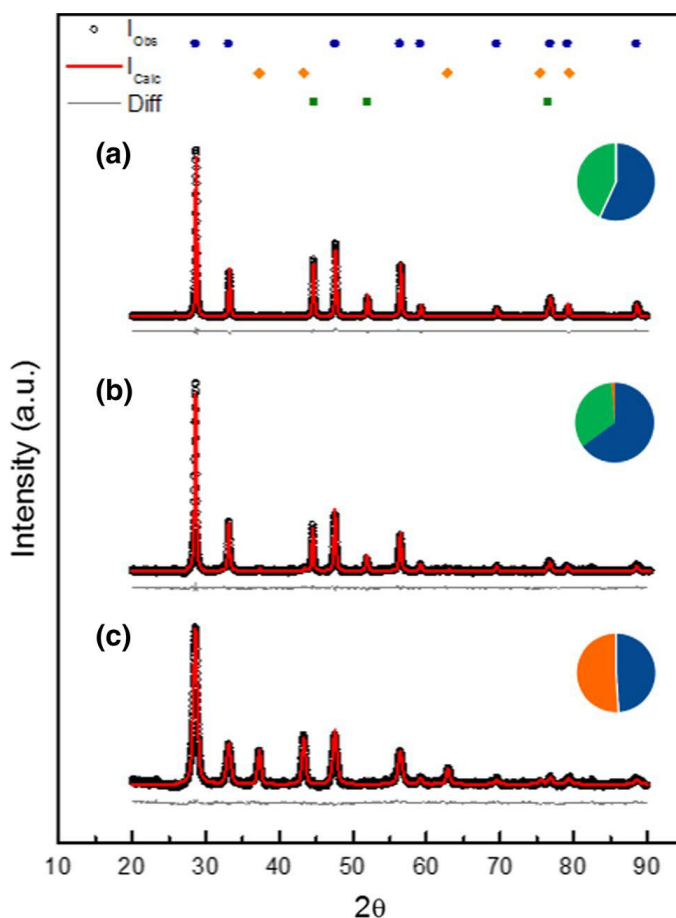
O catalisador testado foi caracterizado por termogravimetria e análise térmica diferencial, conduzido em ar da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min usando um equipamento Netzsch STA 409.

I.3 - Resultados e Discussão

I.3.1 - Difração de raios X das fibras calcinadas, reduzidas e usadas em teste catalítico.

As fibras de NiO/CeO₂ calcinadas, reduzidas e testadas foram analisadas por difração de raios X e refinamento Rietveld a partir dos dados de DRX. Os padrões refinados, observados, calculados e as diferenças são apresentadas na Figura I.1. As fibras consistem em uma mistura de duas fases cristalinas, CeO₂ (AMCSD 11686) e NiO (AMCSD 11153) ou Ni (AMCSD 11371), produzidas com as estruturas do tipo fluorita esperada, tipo cloreto de sódio, e estruturas cúbicas metálicas, respectivamente.

Figura I.1 - Refinamento Rietveld dos padrões de raios X das fibras: (a) Ni/CeO₂ após teste, (b) Ni/CeO₂ reduzido e (c) NiO/CeO₂ calcinado. As fases cristalinas foram identificadas e quantificadas de acordo com (círculo azul) CeO₂ – AMCSD 11686, (losango laranja) NiO – AMCSD 11153 e (quadrado verde) Ni – AMCSD 11371.



Os resultados do refinamento Rietveld são apresentados na Tabela I.1. Uma fração de 45% de NiO nas fibras calcinadas de NiO/CeO₂ prova que pela síntese de *Solution Blow Spinning* é possível controlar a composição de fase desejada. Não se pode descartar a formação de céria dopada com Ni, dentro de um limite de solubilidade de cerca de 10-15% Ni²⁺ na rede de CeO₂, combinada com NiO disperso. A formação de uma solução sólida entre o óxido de níquel e o óxido de cério deve diminuir o parâmetro de rede do óxido de cério cúbico devido ao menor raio iônico do Ni²⁺ (0,72 Å) em comparação ao do Ce⁴⁺ (0,97 Å). De fato, a mudança no parâmetro de rede do padrão AMCSD para o óxido de cério, de $a = 5,4110$ Å para $a = 5,4083$ Å, sugere uma possível dissolução do níquel na estrutura cúbica de CeO₂, dando origem a céria dopada com Ni. É provável que isso ocorra durante o tratamento térmico da fibra a 800 °C sob ar. Pode-se supor que a presença de íons Ce³⁺ (1,07 Å) poderia impedir alguma contração da rede. O tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio não garantiu a formação de Ni/CeO₂ puro, uma vez que 1,3% de NiO com tamanho de cristalito de 6 nm foi encontrado nas fibras reduzidas. O catalisador testado é um material com duas fases, sem a presença de óxido de níquel, apresentando tamanhos de cristalitos abaixo de 40 nm. Os baixos valores dos fatores de refinamento ($\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$) indicam excelente concordância entre os dados e os modelos refinados.

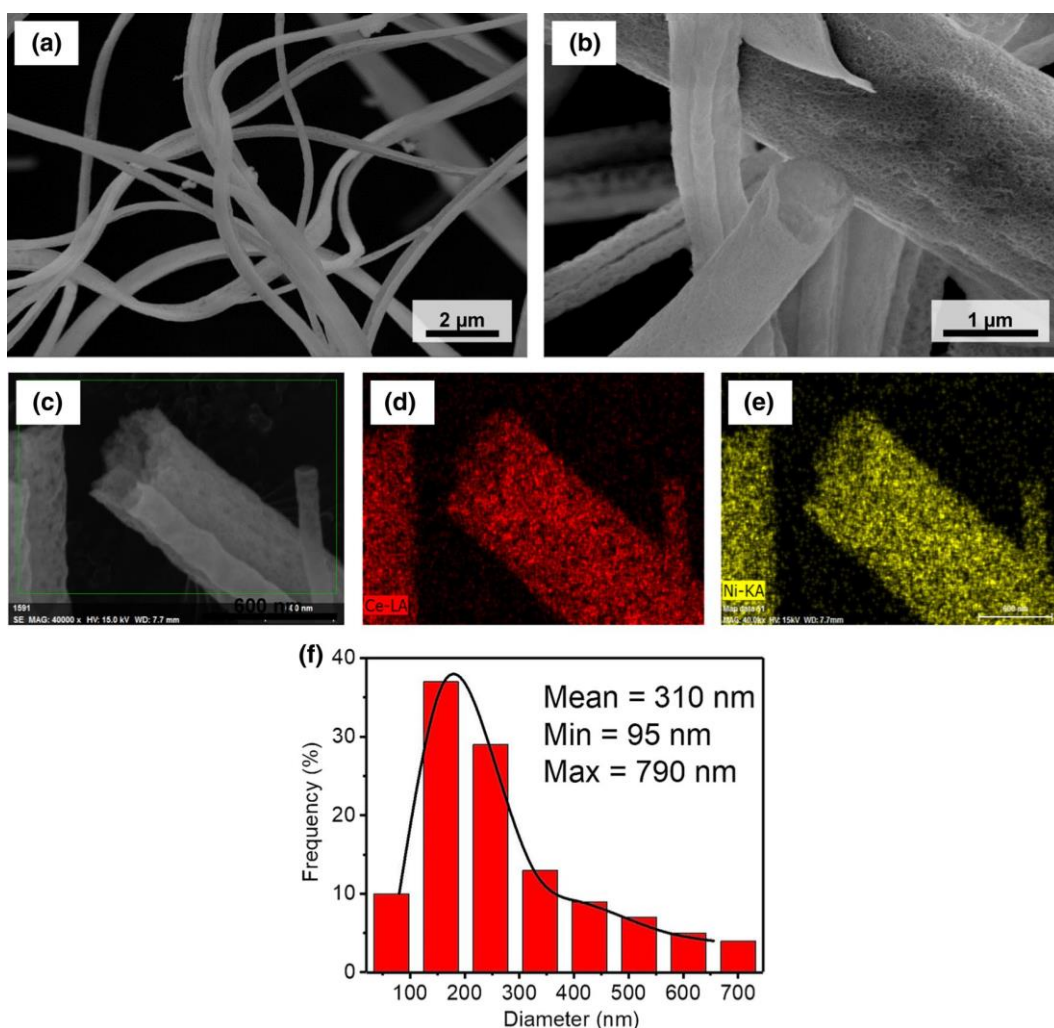
Tabela I.1 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}), parâmetros de rede (a) e valores dos fatores de concordância do refinamento Rietveld, para as amostras de fibras calcinadas, reduzidas e do catalisador testado. Os valores dentro de colchetes, representam a fração em peso de cada fase.

Catalisador	Fase CeO₂		Fase NiO		Fase Ni		Fatores de Concordância		
	D_{DRX}	a	D_{DRX}	a	D_{DRX}	a	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
fibrilar	(nm)	(Å)	(nm)	(Å)	(nm)	(Å)	(%)	(%)	
AMCSD	-	5,4110	-	4,1684	-	3,5239	-	-	-
Calcinadas	10 [54]	5,4083	13 [46]	4,1772	-	-	4,05	3,84	1,11
Reduzidas	26 [65]	5,4085	6 [1,3]	4,1680	35 [33,7]	3,5235	4,65	3,70	1,58
Testado	36 [56,9]	5,4104	-	-	38 [43,1]	3,5239	2,67	2,40	1,24

I.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

Imagens de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo de materiais calcinados na Figura I.2, revelam fibras NiO/CeO_2 com uma seção transversal circular oca e diâmetros externos estimados na faixa de 95-790 nm com média de 310 nm. O mapeamento de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) na Figura I.2 mostra que a superfície tubular rugosa é composta de fases uniformemente distribuídas. Essas fibras de NiO-CeO_2 apresentaram uma área superficial específica de $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

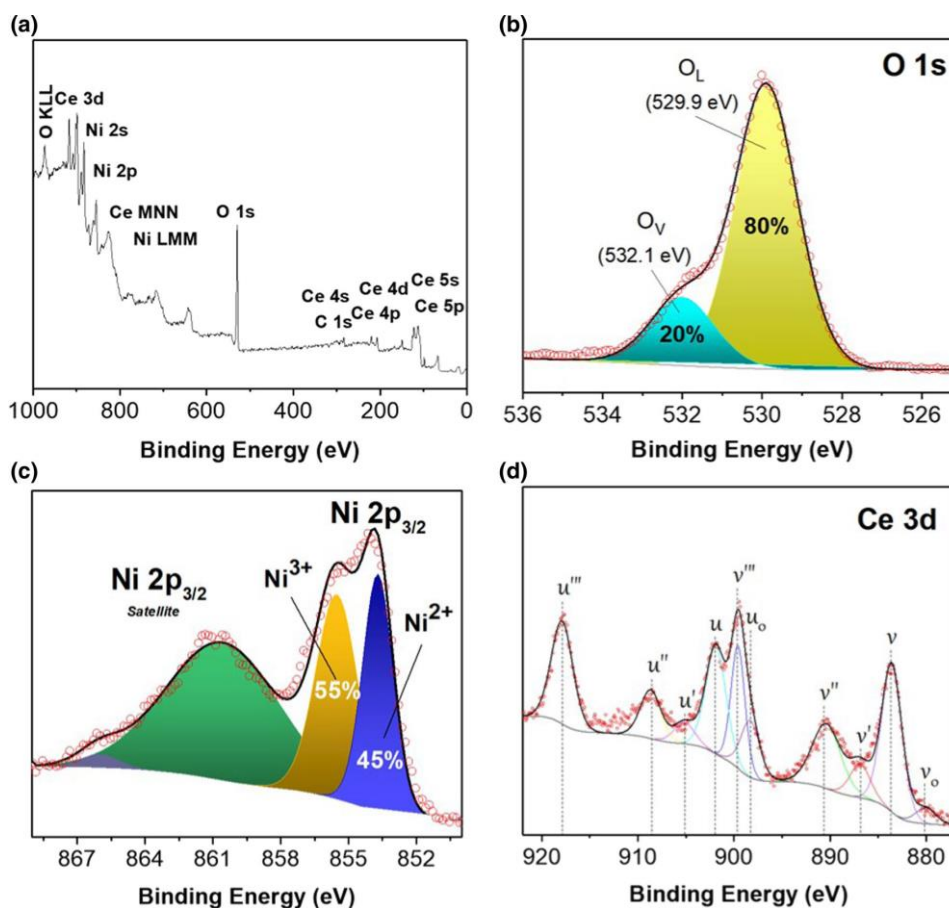
Figura I.2 - Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo mostram fibras calcinadas com morfologia uniforme (a), com a seção transversal circular oca (b) e diâmetro médio de 310 nm (f). A superfície tubular rugosa (c) foi mapeada por EDS. O mapeamento EDS mostra a distribuição uniforme das fases CeO_2 (d) e NiO (e).



I.3.3 - Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X das fibras calcinadas

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X pode revelar o perfil da composição química da superfície de 1-10 nm. A região do carbono adventício C1s foi usada para corrigir possíveis efeitos de carregamento. Os espectros gerais das fibras de NiO/CeO₂ na Figura I.3 mostraram principalmente contribuições do Ni, Ce e O. A Figura I.3 mostra os espectros de O1s com picos em 529,9 eV (O_L), que é habitualmente relacionado a ligações de rede metal-oxigênio e em 532,1 eV (O_V), que é relacionado a regiões defeituosas como vacâncias de oxigênio com baixa coordenação de oxigênio. Alta atividade e estabilidade têm sido associadas a um alto teor de vacância de oxigênio. Os picos localizados em 853,6 e 855,4 eV, Figura I.3, estão relacionados a Ni²⁺ e Ni³⁺, respectivamente. As quantidades estimadas de Ni²⁺ e Ni³⁺ foram 45% e 55%, respectivamente. Os picos em 860,7 e 865,3 eV podem ser atribuídos a picos satélites de NiO [141,142].

Figura I.3 - XPS das fibras de NiO/CeO₂ mostra uma visão do espectro geral (a) com contribuições principais de Ni, Ce e O.

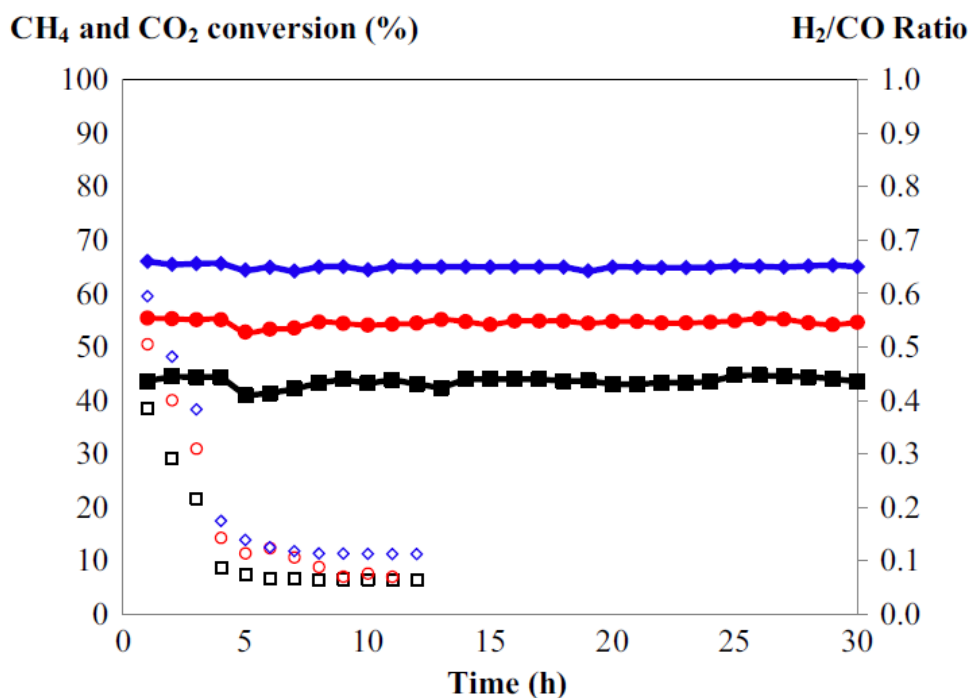


A literatura mostrou que a presença de vacâncias de oxigênios pode induzir a transformação Ce^{4+} em Ce^{3+} [143] e que uma análise quantitativa do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ajudaria a explicar a transformação dos estados químicos do cério após a redução. Seguindo a terminologia para Ce 3d XPS na Figura I.3, os picos referidos como u, u', v e v'' são atribuídos a Ce^{3+} e os picos u'', u''', u''', v', v'', v''' representam a presença de Ce^{4+} [144–146]. As quantidades estimadas de Ce^{3+} e Ce^{4+} foram de 18% e 82%, respectivamente [11], atribuídas a uma alta correlação das vacâncias de oxigênio e mobilidade do oxigênio reticular com o aspecto morfológico das nanofibras de Ni-CeO₂. Esta morfologia apresentou a maior quantidade de Ce^{3+} , 15,3%, entre as amostras testadas, melhorando assim a reação catalítica.

I.3.4 - Teste de reforma a seco de metano

A Figura I.4 apresenta o desempenho dos catalisadores de Ni-CeO₂ sintetizado por *Solution Blow Spinning* e o catalisador clássico sob o teste de estabilidade de 30h para reação de reforma a seco de metano sob uma temperatura de 700 °C.

Figura I.4 - Teste de estabilidade a 700 °C por 30h de catalisador fibroso de Ni/CeO₂ (símbolos preenchidos). Amostra de um catalisador clássico de Ni-CeO₂ são representados por símbolos vazios. Conversão de CH₄ corresponde ao símbolo quadrado preto; Conversão de CO₂ corresponde ao círculo vermelho; Razão H₂/CO corresponde ao losango azul.



As fibras de Ni-CeO₂ apresentaram conversões de metano e dióxido de carbono a 700 °C de 44% e 57%, respectivamente. A esta temperatura, a razão H₂/CO foi de 0,66. Com uma conversão de metano de 44% após 1 h e uma conversão de metano de 42% após 30h, a taxa de desativação correspondente é de 4,5%. O catalisador apresenta uma conversão de CO₂ maior que a do metano devido à presença da reação (II) reversa de deslocamento água gás o que também explica a razão H₂/CO menor que a unidade.



É de notar que as conversões obtidas estão abaixo do cálculo termodinâmico teórico de conversão de equilíbrio nas condições consideradas. Metano e dióxido de carbono foram convertidos apenas em hidrogênio e CO sem subprodutos detectáveis.

O catalisador fibroso Ni/CeO₂ apresentou conversões iniciais razoáveis de CH₄ e CO₂ e uma pequena diminuição após 30h de teste, indicando que este catalisador foi desativado muito lentamente durante o processo DRM. Para comparação, o catalisador clássico de Ni/CeO₂ apresenta uma desativação severa de 84,2% após apenas 5h de teste.

Diferentes estudos com um teor de Ni inferior ao do nosso catalisador relatam CH₄ e conversões de CO₂ superiores a 45 e 58%, respectivamente. Mas a desativação observada com nosso catalisador não é tão severa quanto algumas descritas em diferentes estudos. Por exemplo, Du *et al.* [131], relataram que a conversão de metano é reduzida em 21,9% após 30 h sob temperatura de teste de 700 °C em um catalisador com (5% Ni)/CeO₂ a 700 °C. Outros autores mostraram uma tendência decrescente sobre o catalisador (26% Ni)/CeO₂ a 750°C. Enquanto a conversão de metano foi de 75% inicialmente e diminuiu gradualmente para 65% após 15 h em operação [136].

Durante o teste de estabilidade de longa duração, é frequentemente mencionado na literatura [11,147], que o catalisador à base de Ni é propenso a desativar devido à sinterização da fase metálica de níquel e aos depósitos de carbono.

A estabilidade do tamanho do cristalito, apresentando um comportamento anti-sinterização das partículas metálicas, e a alta resistência à desativação por deposição de carbono devem ser fatores-chave que controlam a alta estabilidade catalítica do catalisador rico em Ni.

I.3.5 - Caracterização do catalisador testado na reforma a seco do metano

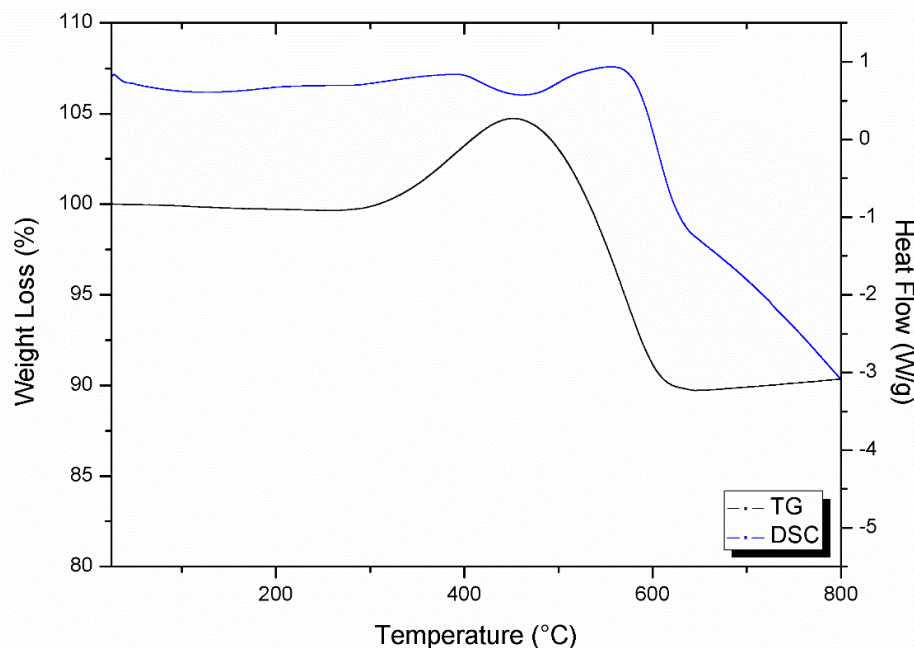
O catalisador de fibras de Ni/CeO₂ testado em condição de estabilidade na reforma a seco do metano foi caracterizado por difração de raios X e por análise térmica diferencial para avaliar a quantidade e a natureza do carbono depositado nas fibras.

O padrão de DRX do sólido utilizado é apresentado na Figura I.1. O padrão de difração mostrou uma pequena diferença com a amostra reduzida. A ausência da fase NiO e os picos de difração correspondentes à fase Ni⁰ de acordo com AMCSD 11371 são observados. Este resultado mostra que as espécies de níquel estão na fase metálica durante o teste.

Além disso, segundo os resultados de refinamento Rietveld apresentados na Tabela I.1, as partículas de Ni, não sofreram sinterização, em que cresceram de 35 nm para 38 nm depois do teste catalítico, e também mantiveram um alto estado de dispersão durante o teste de estabilidade devido à forte interação metal-suporte. Na Figura I.1, não é observado pico de difração para o grafite no ângulo 26°, indicando que uma quantidade negligenciável de carbono com forma gráfica foi depositada no catalisador de fibras de Ni/CeO₂. Este material mostrou alta resistência a formação de carbono gráfico.

A quantidade de carbono produzido e depositado na superfície do sólido durante a reação de reforma a seco do metano foi analisada por análises termogravimétricas e térmica diferencial usando um equipamento Netzsch STA 409. O catalisador usado foi calcinado em ar com fluxo de 75 mL min⁻¹ da temperatura ambiente até 800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A perda de peso e o sinal térmico diferencial das amostras foram registrados simultaneamente, e as curvas termogravimétricas são apresentadas na Figura I.5. O catalisador usado apresentou um leve ganho de peso de 5% em massa entre 280 e 450 °C devido a captura de oxigênio pelo níquel metálico presente no catalisador após a reforma a vapor do metano de acordo com a reação $\text{Ni}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$.

Figura I.5 - Curvas termogravimétricas do catalisador Ni-CeO₂ testado em teste de estabilidade de 30h.



Em seguida, o perfil de análise termogravimétrica do catalisador utilizado mostrou perda de massa de 10%, e no perfil da análise térmica diferencial é possível observar um pico exotérmico centrado em 500 °C que foi atribuído a oxidação do carbono de acordo com a reação $O_2 + C_{\text{adsorvido}} \rightarrow CO_2$ [148]. Apenas um pico indica a formação de um tipo de carbono. Este depósito de carbono é similar ao tipo de carbono estudado previamente em nossos trabalhos anteriores [149]. No entanto, a perda de massa de 10% aparenta não afetar a atividade catalítica das fibras de Ni/CeO₂. De acordo com a literatura [149], este pico exotérmico pode ser atribuído a oxidação de carbono amorfo, as vezes denominado como espécies de carbono ativado. Este carbono ativado pode contribuir para a produção de gás de síntese e é benéfico para impedir a desativação do catalisador. Carbono grafítico ou inerte não foi observado nas análises de DRX por causa da presença de vacâncias de oxigênio que podem reagir com o carbono depositado no sólido. Portanto, o carbono formado sobre o catalisador pode ser facilmente oxidado a baixas temperaturas.

Um ciclo de simultânea deposição e oxidação pode explicar esse resultado. A mobilidade de oxigênio e das vacâncias de oxigênio podem ter um papel fundamental na atividade catalítica. O desempenho catalítico e a resistência a deposição de carbono são devidos a presença de átomos de oxigênio na rede, que são um fator na

gaseificação do carbono. O catalisador de fibras de Ni/CeO₂ apresenta um grande número de vacâncias de oxigênio e alta mobilidade de oxigênio.

As fibras de Ni/CeO₂ aqui sintetizadas é um catalisador promissor para aumentar a adsorção de CO₂ em suporte de CeO₂, evitando a formação de carbono. Isso está ligado a superfície tubular rugosa e fases uniformemente distribuídas de Ni e CeO₂ apresentadas na Figura I.2. As vacâncias de oxigênio agem como um sítio de ativação para o CO₂, em que este CO₂ pode reagir com os depósitos de carbono. Por outro lado, o metano reage primeiramente nos sítios ativos das partículas de Ni e então se decompõe no CH_x intermediário ativo. O Ce₂O₃ formado da redução do CeO₂ sob atmosfera de H₂ foi reoxidado por CO₂ durante a reação. O CeO₂ obtido pode reagir com o CH_x e produzir hidrogênio e monóxido de carbono. O suplemento de oxigênio da rede veio da dissociação do CO₂ e da mobilidade de oxigênio.

I.4 - Conclusão

Fibras de a base de níquel-cério, preparadas por Solution Blow Spinning foram testadas na reação de reforma a seco do metano. Até o presente momento, este estudo é a primeira evidencia que fibras a base de níquel-cério foram preparadas com sucesso pela técnica de Solution Blow Spinning e podem ser utilizadas como catalisadores nesta reação. A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo do material calcinado revelou que as fibras de Ni/CeO₂ possuem uma seção transversal circular oca e diâmetro externo estimado de 310 nm. O mapeamento por espectroscopia de energia dispersa por raios x mostrou que a superfície tubular rugosa é composta de fases uniformemente distribuídas. O catalisador de fibras de Ni-CeO₂ é ativo e estável na reforma a seco do metano por 30h a 700 °C. O tamanho de cristalito se manteve sem alterações durante a reação de reforma e a boa dispersão da fase metálica sobre o suporte de CeO₂ pode permitir uma melhor adsorção de CO₂ no suporte, reduzindo os depósitos de carbono. Este trabalho mostra que catalisadores de fibras de Ni/CeO₂ fiadas por sopro são um candidato promissor para aplicações industriais da reação de reforma a seco do metano.

Capítulo II: PRODUÇÃO DE Ni/Co-MgAl₂O₄ POR SOLUTION BLOW SPINNING E POR CO-PRECIPITAÇÃO DE HIDROTALCITAS, PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE H₂. INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA ATIVIDADE CATALÍTICA NAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO.

II.1 - Introdução

A tecnologia industrial mais utilizada para produção de gás hidrogênio H₂, consiste na reforma a vapor do metano (SMR), que através da reação de reforma (I) faz a conversão catalítica do CH₄ na presença de vapor d'água, em hidrogênio e monóxido de carbono, com razão H₂/CO igual a 3. A reação de reforma (I) é geralmente acompanhada da reação secundária de deslocamento gás-água (II), que eleva a seletividade para produção de H₂, mas emite o gás de efeito estufa CO₂, resultando em etapas adicionais de purificação do H₂ [8,150,151].



Outras reações secundárias como a reação de Boudouard e a hidrogenação de CO, podem termodinamicamente ocorrer na faixa de temperatura de operação da reação de reforma (I), e produzir carbono sólido que pode causar a desativação dos sítios ativos do catalisador por deposição.

O gás de síntese produzido na reforma a vapor do metano possui elevada razão H₂/CO e não é interessante para aplicações como matéria-prima em processos industriais que exigem uma menor proporção entre H₂/CO, tal como os processos de Fischer-Tropsch, processos para produção de metanol, de amônia e hidrocarbonetos mais pesados e de maior valor agregado [48,152,153]. Deste modo, a reforma a seco do metano (DRM), que consiste na conversão catalítica simultânea de CH₄ e CO₂ em hidrogênio e monóxido de carbono, através da reação de reforma (III), vêm sendo

estudada devido as vantagens em impedir a emissão de dois gases de efeito, aliada a boa razão H_2/CO próxima a unidade, interessante para aplicação em outros processos industriais [47,120,154].



Assim como na reforma a vapor, termodinamicamente é possível que as reações secundárias ocorram simultaneamente com a reação de reforma a seco (III). Além disso, a reação reversa de deslocamento gás-água, de decomposição do metano e gaseificação do carbono, também pode ocorrer na temperatura de operação da reforma a seco.

Os processos de reforma do metano são altamente endotérmicos e necessitam de catalisadores que promovam o aumento das cinéticas de reação e boa produção de H_2 e CO , em temperaturas mais baixas quanto possível. Assim, o catalisador deve apresentar alta resistência térmica, excelente atividade catalítica, boa durabilidade e baixo custo. O níquel e o cobalto, são os materiais mais empregados como fase ativa nas reações catalíticas de reforma a vapor e reforma a seco do metano [57,155–157]. O níquel apresenta alta atividade catalítica, mas sofre com problemas de desativação por deposição de coque e sinterização das partículas. Enquanto o cobalto aumenta a seletividade dos catalisadores, mas pode sofrer desativação por reoxidação da fase ativa. A aplicação do Ni-Co como catalisadores bimetálicos, pode gerar um efeito sinérgico na qual a alta afinidade com espécies de oxigênio proporcionada pelo Co pode reduzir os depósitos formados nos sítios ativos de Ni através da oxidação do carbono [158,159].

Outra estratégia para reduzir os depósitos de carbono é aumentar a interação metal-suporte dos catalisadores e aumentar a basicidade da amostra. Neste sentido, materiais obtidos através da decomposição térmica de hidrotalcitas de Mg-Al, têm sido utilizados como suporte, devido a sua basicidade, área superficial e boa distribuição e interação com a fase ativa [16,17,160]. A fase ativa pode ser incorporada com simples métodos de impregnação a úmido do suporte, ou por substituição direta dos íons divalentes do Mg^{2+} por íons de Ni^{2+} ou Co^{2+} , por exemplo, através do método de co-precipitação, seguida de uma etapa de calcinação que dará origem a uma mistura de óxidos com boa dispersão da fase ativa [161].

Uma abordagem para evitar a desativação dos catalisadores e melhorar a interação entre a partícula de metal e o suporte é aumentar a área superficial do catalisador através da redução do tamanho da partícula, podendo assim, melhorar a atividade e estabilidade catalítica devido a maior disponibilidade de sítios ativos durante a reação de reforma [162]. Nanofibras podem promover a uma maior proteção contra a desativação de catalisadores devido a sua microestrutura que favorece o acesso aos poros e maior proteção contra agregação de partículas que podem levar a sinterização das mesmas devido as severas condições do meio reacional. Estudos anteriores [163], mostraram como a técnica de Solution Blow Spinning é eficiente em produzir nanofibras de Ni/CeO₂, para aplicação como catalisadores na reforma a seco do metano, que se mantiveram ativas e estáveis em teste de estabilidade de reforma a seco por 30h a 700 °C.

Neste trabalho, diferentes métodos de preparação foram utilizados para produzir catalisadores bimetálicos de Ni/Co-MgAl₂O₄. Catalisadores fibrilares (NF) foram produzidos por SBS. O método de co-precipitação foi utilizado para produzir catalisadores a base de hidrotalcita contendo a fase ativa (HT). Uma parte desse catalisador foi submetido a moagem mecânica (GR) para gerar uma ativação superficial das partículas. Um suporte de Mg-Al foi preparado por co-precipitação e impregnado a úmido com a fase ativa de Ni/Co (SP). O objetivo deste trabalho é avaliar como diferentes métodos de preparação afetam as características do material produzido, e como estes materiais são afetados sob as condições reacionais de SMR e DRM em termos da desativação do catalisador.

II.2 - Metodologia

II.2.1 - Síntese dos catalisadores

Catalisadores foram preparados por diferentes rotas para avaliar o seu comportamento nas condições de reações de reforma a vapor e reforma a seco do metano.

Nanofibras foram preparadas pelo método *Solution Blow Spinning* (catalisador NF), a partir de uma solução precursora de Co(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O, e Al(NO₃)₃.9H₂O. Os nitratos foram dissolvidos em uma solução de

8 %m/v de polivinilpirrolidona (PVP) e etanol, e mantidos sob agitação constante durante uma noite até a obtenção de uma solução polimérica homogênea. A solução precursora foi adicionada a um *airbrush* comercial que serviu como matriz de fiação de bico de 1 mm de diâmetro. As fibras foram obtidas sob pressão de 60 Psi e coletadas a uma distância de 50 cm em um coletor envolto por uma câmara aquecida a 40 °C para facilitar a evaporação do solvente. As fibras coletadas foram mantidas por 24h a uma temperatura de 60 °C, e então, submetidas a calcinação a 800 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min e mantidas na temperatura de calcinação por 4h.

Utilizou-se o método de co-precipitação para produzir materiais a base de hidrotalcita que após etapa de decomposição térmica, resultam em uma razão molar M^{II}/M^{III} igual a 3, como descrito em [161]. Em resumo, uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em água foi gotejada em solução de Na_2CO_3 (2M) sob agitação constante. O pH da solução foi mantido em 9 usando uma solução de NaOH (1M). A mistura foi mantida a 60 °C por 18h, e em seguida, filtrada, lavada com água deionizada e o produto foi seco a 60 °C por 48h. Após a secagem, a amostra foi calcinada a uma temperatura de 800 °C com patamar de 4h e taxa de aquecimento de 1°C/min. Essa amostra foi nomeada como catalisador HT. Parte desse catalisador foi coletado e submetido a uma etapa adicional de moagem mecânica a uma taxa de 600 rpm por uma hora, e nomeado como catalisador GR, na qual o objetivo foi avaliar como a transformação mecânica do catalisador preparado por co-precipitação pode afetar a sua atividade catalítica.

O método de co-precipitação foi utilizado para preparar um suporte de material resultante da decomposição de hidrotalcita com $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ igual a 3. Em seguida, a fase ativa de níquel e cobalto foi incorporada pelo método de impregnação a úmido do suporte. Para preparar o suporte, uma solução contendo quantidades específicas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi gotejada a uma solução sob agitação de Na_2CO_3 (2M). Durante este procedimento, a temperatura foi mantida a 60 °C e o pH mantido em 9 usando uma solução de NaOH (1M). A mistura foi mantida a 60°C por 18h, filtrada, lavada e seca a 60°C por 48. O sólido obtido foi moído manualmente e calcinado a 800 °C por 4h. Em seguida, para preparar o catalisador SP, 1 grama do suporte calcinado foi adicionado a 30 ml de uma solução aquosa contendo quantidades específicas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 2h sob agitação a temperatura ambiente, a mistura foi seca usando um rotavapor (Bunchi R-300) a 60

°C, 150 mbar. A amostra obtida foi seca a 60 °C por 48h e então calcinada a 800 °C, com patamar de 4h e taxa de aquecimento de 1 °C/min.

II.2.2 - Teste catalítico

Para realizar o estudo da atividade catalítica, 100 mg de amostra calcinada foram submetidas a uma atmosfera redutora em um reator de quartzo em formato de U, usando 10% de H₂ diluído em argônio a uma temperatura de 800 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e duração de uma hora. Todos os catalisadores foram submetidos a testes de estabilidade por 12 horas a 700 °C. Para os testes de reforma a vapor do metano, a proporção CH₄/H₂O foi mantida em um, com fluxo de gás a 50 mL/min, composto de 10% de metano, 10% de água e 80% de argônio. Para os testes de reforma a seco, a proporção CH₄/CO₂ foi mantida em 1, com fluxo de 100 mL/min e gás composto por 20% de metano, 20% de dióxido de carbono e 60% de argônio. Os gases de saída foram analisados por um cromatógrafo CPG Variam 3800 acoplado com um detector de condutividade térmica. A eficiência catalítica foi monitorada pela conversão dos reactantes (CH₄ e CO₂), seletividade de H₂, razão H₂/CO e razão CO/CO₂, de acordo com as equações abaixo.

Conversão do Metano (%)	$xCH_4 = \frac{(CH_4)_{in} - (CH_4)_{out}}{(CH_4)_{in}} \times 100$
Conversão do dióxido de carbono (%)	$xCO_2 = \frac{(CO_2)_{in} - (CO_2)_{out}}{(CO_2)_{in}} \times 100$
Seletividade de H₂	$S_{H_2} = \frac{(H_2)_{out}}{(CH_4)_{in} - (CH_4)_{out}}$
Balanço de Carbono (%)	$\%CB = \frac{(CH_4)_{in} - (CO_2)_{in}}{(CH_4)_{out} + (CO_2)_{out} + (CO)_{out}} \times 100$
Razão H₂/CO	$\frac{H_2 \text{ produzido}}{CO \text{ produzido}}$
Razão CO/CO₂	$\frac{CO \text{ produzido}}{CO_2 \text{ produzido}}$

II.2.3 - Caracterizações

Os catalisadores calcinados e o material resultante dos testes de ensaio catalítico, foram caracterizados para avaliar a quantificação dos elementos presentes, a formação de fases cristalinas, as propriedades de redução, a formação de poros e evolução da área superficial, assim como a morfologia das amostras preparadas e estudo da formação de espécies carbonáceas no catalisador após os ensaios de reforma.

A quantificação dos elementos níquel, cobalto, magnésio e alumínio de todas as amostras calcinadas foi determinada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma* – ICP-OES) realizada em um equipamento iCAP serie 6300 DUO (Thermo Fischer). Cada amostra foi dissolvida em ácido nítrico a 185 °C por 25 minutos. A solução obtida após tratamento foi diluída e analisada, e para exata quantificação, a calibração foi realizada com os elementos de interesse.

A difração de raios X (DRX), foi realizada nas amostras calcinadas e amostras testadas. A análise foi realizada em um intervalo 2θ de 20° a 80°, com passo de 0,02° e 2s por passo, em um difratometro Bruker D8 equipado com anodo de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Os padrões de difração de raios x foram identificados usando cartas JCPDS e realizados no software EVA. Os tamanhos de cristais foram calculados de acordo com a equação de Scherrer, abaixo.

$$D_{2\theta} = \frac{0.90 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Para avaliar a reducibilidade dos catalisadores, estudos de redução por H₂ em temperatura programada (H₂-TPR) foram conduzidos em um analisador de quimissorção Micromeritics Autochem II, na qual 50 mg de cada catalisador foi aquecido a 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob um fluxo de 5 vol% de H₂/Ar (50 mL/min).

Para quantificação da área superficial, o método de cálculo por múltiplos pontos Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi utilizado. O volume e distribuição do tamanho de poros foi analisado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), através dos valores estimados de dessorção de N₂ a uma pressão relativa p/p_0 de 0,99, obtidos em um

Sorptomatic 1990 Thermo Quest. Antes da análise, cada catalisador foi aquecido a 250 °C por 4h para remover contaminantes gasosos.

Imagens da morfologia dos catalisadores foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento LEO 438 VP. O diâmetro médio das nanofibras foi calculado a partir de 50 pontos de medição em diferentes áreas pelo software ImageJ.

A análise termogravimétrica e térmicas diferenciais foram realizadas nas amostras após os testes de estabilidade de 12 horas, utilizando um aparelho Netzsch STA 4099. 10 mg de cada amostra foi aquecida de 25 a 1000 °C, a uma taxa de 5 °C/min, em uma mistura de gás contendo 20% de oxigênio diluído em nitrogênio. As alterações de peso e temperatura foram monitoradas e comparadas com uma referência inerte.

II.3 - Resultados e Discussão

II.3.1 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores a base de Co-Ni e matriz de Mg-Al preparados por co-precipitação (HT), co-precipitação com etapa adicional de moagem (GR), por *Solution Blow Spinning* (NF), e o por impregnação via úmida do suporte de Mg-Al com uma solução de Co-Ni (SP), tiveram sua composição química, estrutura cristalina, propriedade de oxirredução e morfologia estudados após a etapa de calcinação a temperatura de 800 °C.

A caracterização por ICP-OES foi realizada para confirmar a incorporação da fase metálica e a razão entre magnésio e alumínio das amostras preparadas por diferentes métodos de síntese. Os resultados de ICP (Tabela II.1) mostram que a razão molar entre níquel e cobalto são similares (1:1), independentemente do tipo de síntese utilizada. No entanto, a razão M^{II}/M^{III} apresenta uma pequena alteração de acordo com o método de preparação, na qual a razão nominal varia entre 2,8 e 4,0. As propriedades de basicidade podem ser afetadas pela razão M^{II}/M^{III} , em que a redução dessa razão pode representar um aumento na basicidade da amostra [15,164].

Tabela II.1 - Razões molares, tamanho de cristal do pico principal de difração, consumo de H₂, área superficial e volume/diâmetro do poro dos catalisadores calcinados.

	ICP-OES				DRX D* (nm)	H ₂ - TPR				Adsorção de N ₂		
	Ni/Co	Mg	Al	M ^{II} /M ^{III}		Consumo H ₂ (μmol/g)				S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	P ₀ (nm)
						PI	PII	PIII	Total			
NF	1,0	4,3	1,7	3,7	20,25	2025	-	267	2292	75,55	0,10	4,88
HT	1,0	3,9	2,1	2,8	6,45	304	653	3338	4295	84,51	0,52	25,23
GR	1,0	3,9	2,1	2,8	6,37	3180	-	-	3180	105,27	0,29	9,46
SP	1,0	4,4	1,6	4,0	7,99	4971	-	-	4971	90,98	0,25	9,76

* - Determinado pela equação de Scherrer, usando o FWHM do pico mais intenso da fase de óxidos NiO-MgO de ângulo de reflexão igual a 43°.

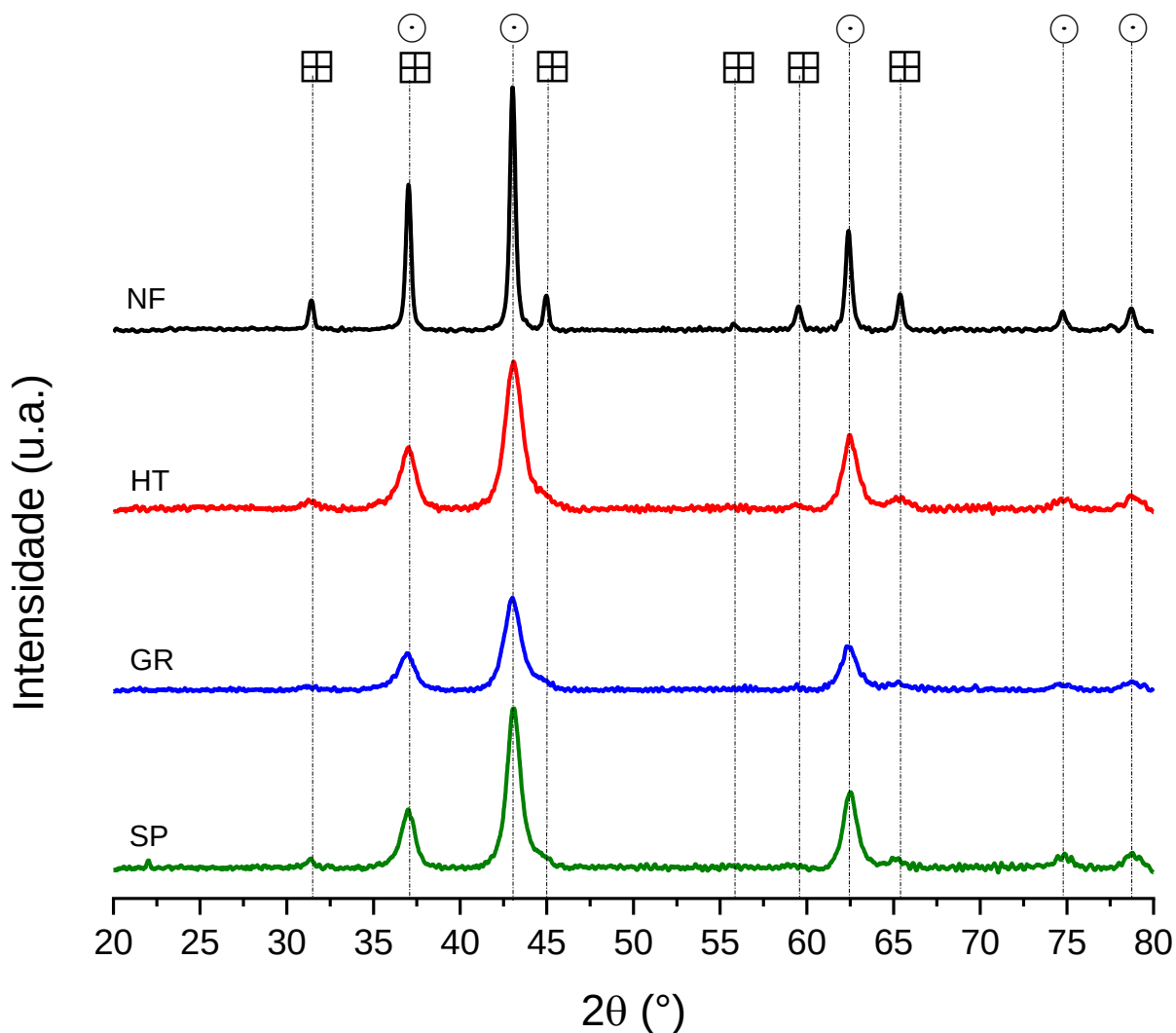
Após a etapa de calcinação, a estrutura de hidrotalcita se colapsa para formar uma mistura de óxidos de fórmula geral M^{II}M^{III}(O), com pequeno tamanho de cristal e alta estabilidade térmica, em que os cátions divalentes M^{II} podem ser ocupados por Mg²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, enquanto M^{III} pode ser ocupado tanto por cátions Al³⁺ como Co³⁺ [14,158]. Para as amostras preparadas por co-precipitação, a etapa adicional de moagem mecânica da amostra GR não altera a sua composição química, na qual apresenta os mesmos valores de razão molar que a amostra HT, sendo a razão M^{II}/M^{III} igual a 3 respeitada.

Os padrões de difração de raios X dos catalisadores calcinados a 800 °C estão apresentados na Figura II.1. O difratograma indica que a estrutura cristalina das amostras é composta por uma mistura de óxidos e fases do tipo espinélio, que possuem ângulos de reflexão e intensidades similares, e consequentemente, dificultam a definição de uma fase única a cada pico, fenômeno já observado na literatura e característico de materiais a base de hidrotalcitas [14,15,155,158,164,165].

Os picos com ângulo de reflexão 2θ aproximado em 37°, 43°, 63°, 75° e 79°, podem ser associados a estrutura cúbica periclásio do óxido MgO (ICSD 9863) e NiO (ICSD 112324), além da sua solução sólida MgNiO₂ (ICSD 290603). As estruturas do tipo espinélio M^{II}M^{III}₂O₄ e M^{II}₂M^{III}O₄ difratam aproximadamente nos ângulos de reflexão 2θ 31°, 37°, 45°, 55°, 59° e 65°, em que tais picos podem ser associados as fases MgAl₂O₄ (ICSD 13859), NiAl₂O₄ (ICSD 121144), NiCo₂O₄ (ICSD 24211), CoAl₂O₄ (ICSD 247799), Co₂AlO₄ (ICSD 247797), e ao óxido Co₃O₄ (ICSD 36256). O óxido de cobalto puro (CoO) é instável e se transforma facilmente em Co₃O₄, e

portanto, devido as condições de preparação dos catalisadores e calcinação em meio oxidativo, os picos de difração para o CoO não foram identificados.

Figura II.1 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores calcinados. Os picos marcados como $\odot$ são característicos da estrutura periclásio MgO e NiO. Os picos marcados como $\boxplus$ são característicos da estrutura espinélio formada pelos óxidos MgAl_2O_4 e Co_3O_4 , e soluções sólidas de NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 , CoAl_2O_4 e Co_2AlO_4 .



Pode-se observar nos padrões de difração da Figura II.1, a influência do método de preparação em relação a largura e intensidade dos picos. Picos largos, assimétricos e de baixa intensidade podem indicar tanto a presença de partículas de pequeno tamanho, baixa cristalinidade dos sólidos ou a presença de soluções sólidas [166].

A amostra preparada por SBS (NF) apresenta picos bem definidos e estreitos, de intensidade relativa alta, sugerindo uma maior cristalinidade e maior tamanho de

cristalito quando comparado com as amostras preparadas pelo método de co-precipitação. Essa hipótese é reforçada pelo valor do tamanho de cristalito ($D = 20,25$ nm) calculado a partir do pico 2θ igual a $43,3^\circ$, apresentado na Tabela II.1. As fibras cerâmicas são obtidas através da calcinação das fibras compósitas preparadas com uma solução precursora polimérica capaz de manter a estrutura fibrilar a temperaturas relativamente elevadas ($> 400^\circ\text{C}$), como o PVP por exemplo [108,167]. Com a degradação térmica do PVP, micro grãos de material cerâmico começam a se formar desde as etapas iniciais e crescem continuamente até a completa degradação do PVP em torno de 600°C [168], assim, com o aumento da temperatura de calcinação para 800°C , o tamanho do cristalito cresce [169]. Além disso, os picos mais intensos nos ângulos $45,3^\circ$ e $56,2^\circ$, em conjunto com o menor alargamento dos picos comparado as demais amostras, sugerem tanto que existe uma menor predominância de soluções sólidas em geral, como a formação mais acentuada da fase NiAl_2O_4 na amostra NF.

Pode-se justificar essa hipótese a partir da compreensão dos raios iônicos do níquel e cobalto incorporados na matriz de magnésio e alumínio. A substituição do Mg^{2+} de raio iônico igual a $0,65 \text{ \AA}$, por Ni^{2+} de raio iônico $0,69 \text{ \AA}$ é mais fácil e tende a uma menor distorção da rede cristalina devido a proximidade dos valores dos raios iônicos. Por outro lado, quando o Co^{2+} é incorporado, os picos difratados tendem a se alargar devido ao maior tamanho do seu raio iônico ($0,74 \text{ \AA}$) [158,170,171].

Deste modo, os picos mais largos nas amostras HT, GR e SP, podem ser atribuídos a uma maior predominância de soluções sólidas do cobalto na forma de espinélios, favorecida pelo método de preparação por coprecipitação. Por outro lado, a menor intensidade dos picos pode estar relacionada ao menor tamanho de cristalito dessas amostras. Essa característica pode ser melhor observada na amostra GR, que difere da amostra HT apenas devido a etapa adicional de tratamento de moagem mecânica. A moagem mecânica além de reduzir o tamanho do cristal, pode reduzir a cristalinidade da amostra através da deteriorização da estrutura cristalina [172].

Para a amostra impregnada a úmido, não ficou evidente a ocorrência do “efeito de memória” da hidrotalcita através da sua rehidratação como mencionado na literatura [15,173], que promove uma melhor interação entre o metal e o suporte, acompanhado de uma redução no tamanho de cristal. A alta temperatura de calcinação de 800°C do suporte preparado por co-precipitação pode ter evitado a reestruturação completa da hidrotalcita durante a etapa de impregnação [173], resultando em soluções sólidas de Ni-Co-Mg-Al com maior tamanho de cristal. Sob

esse aspecto, a hipótese levantada é de que a interação entre a fase ativa e o suporte na amostra SP possa ser considerada mais fraca quando comparada com os catalisadores preparados em uma etapa, na qual o metal pode penetrar mais facilmente na estrutura lamelar da hidrotalcita antes da calcinação.

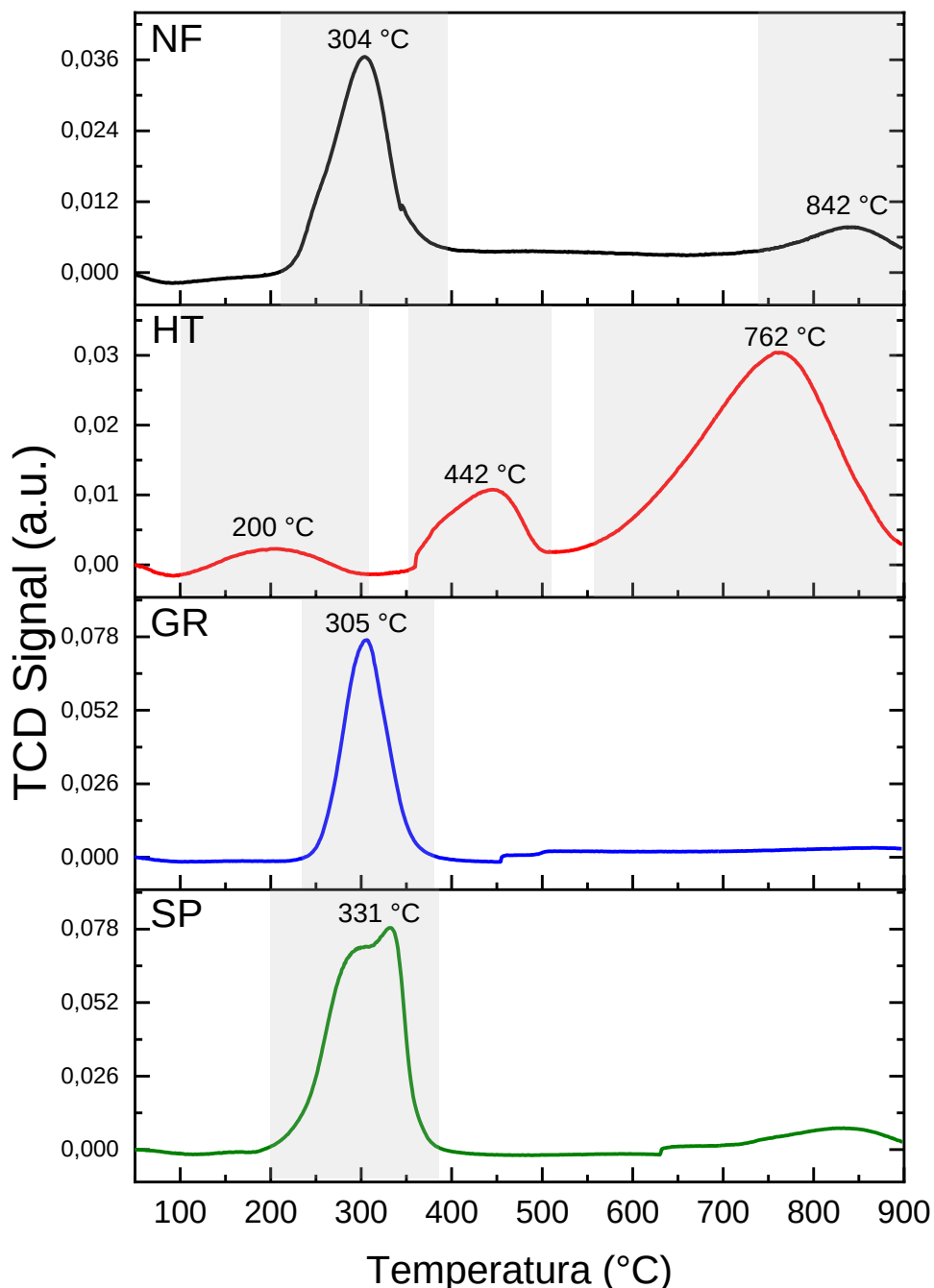
Para avaliar se o método de preparação dos catalisadores influencia nas propriedades de oxiredução das amostras, estudos de H₂-TPR foram realizados e as curvas obtidas estão apresentadas na Figura II.2. A temperatura máxima de redução para cada pico está representado no perfil da curva H₂-TPR de cada amostra, enquanto os valores de consumação de H₂ estão apresentados na Tabela II.1.

Para todos os catalisadores, o perfil das curvas H₂-TPR apresenta picos na zona de baixa temperatura (Pico I e pico II em $T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). No entanto, apenas os catalisadores preparados por SBS (NF) e por co-precipitação (HT), apresentam picos de redução na zona de alta temperatura (Pico III em $T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Levando-se em consideração que o MgO não é reduzido nas condições de estudo desse trabalho, atribuiu-se os eventos de redução às espécies de níquel e cobalto. O NiO puro reduz a temperaturas próximas de $533\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto os óxidos de CoO e Co₃O₄ reduzem em uma faixa de temperatura entre 180 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [165,174–176]. A ausência de um sinal de redução a $533\text{ }^{\circ}\text{C}$ associado ao NiO, sugere que a incorporação das espécies de Co, reduz a segregação ou formação de aglomerados de NiO na superfície dos catalisadores, independentemente do método de preparação utilizado. Por outro lado, não deve ser descartada a possibilidade de o Co facilitar a redução das espécies de Ni, reduzindo a temperatura de redução.

O catalisador HT apresenta três eventos de redução, sendo os dois primeiros em zona de baixa temperatura (PI = $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e PII = $442\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com baixo consumo de H₂, enquanto o terceiro evento ocorre na zona de alta temperatura (PIII = $762\text{ }^{\circ}\text{C}$) com maior consumo de H₂. O pico I pode ser atribuído a redução do Co₃O₄ em CoO devido a migração para superfície do oxigênio presente na rede causada por vacâncias catiônicas dos óxidos de cobalto, que podem aumentar a redução dessas espécies. O pico II pode estar relacionado a redução simultânea das espécies de Ni e Co, que possuem energia de ligação metal oxigênio similares, e que apresentam interação moderada entre o metal e o suporte [155,159,161]. As espécies de maior interação com o suporte ou que formam soluções sólidas com a matriz de MgO-Al₂O₃ com diferentes níveis de interação, reduzem a temperaturas mais elevadas [166]. Neste sentido, o pico III que apresenta maior consumo de H₂ a uma temperatura máxima de

redução de 762 °C, reforça a hipótese de que a amostra HT apresenta maior interação metal-suporte que as demais amostras, devido às soluções sólidas observadas no difratograma de raios X dessa amostra.

Figura II.2 – Perfis das curvas H₂-TPR dos catalisadores preparados por diferentes métodos.



Para o catalisador GR, o pico I a 305 °C pode estar associado tanto às espécies de Ni-Co que interagem em menor nível com o suporte, ou a maior exposição dos óxidos causada pela etapa de moagem mecânica. No caso da amostra SP, o pico de

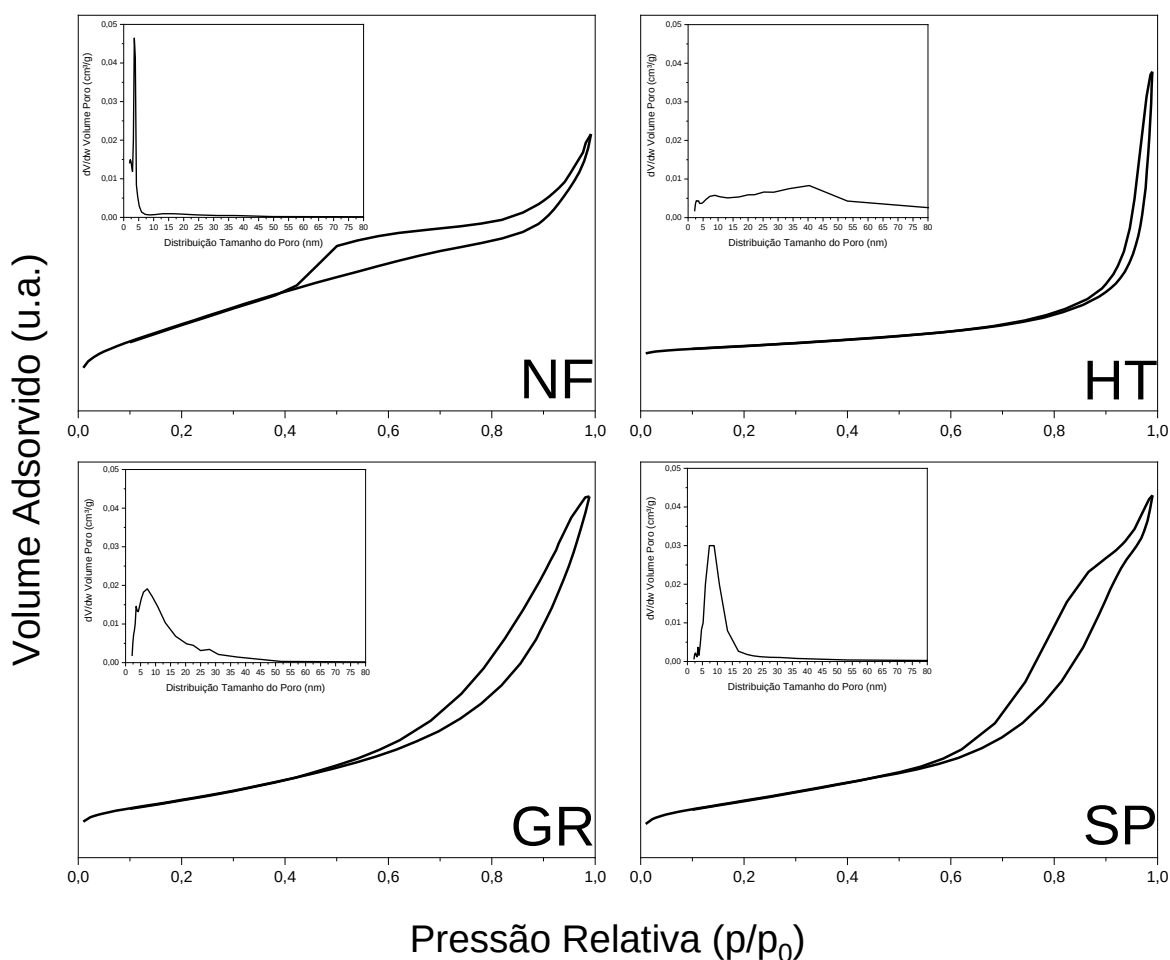
redução (PI) com temperatura máxima de 331 °C apresenta um ombro que pode estar associado a redução das espécies de cobalto seguida da redução das espécies de níquel. Como observado nos difratogramas da Figura II.1, o menor alargamento dos picos da amostra SP sugere uma menor predominância das soluções sólidas de Ni-Co na matriz de MgO-Al₂O₃, e conseqüentemente, menos espécies que reduzem a temperaturas mais altas estão disponíveis. O alto consumo de H₂ para ambas as amostras, sugere que as espécies metálicas possuem um nível de interação fraco a moderadamente com a matriz.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para o catalisador NF preparado por SBS, na qual o pico I pode tanto estar associado as espécies metálicas com força de interação moderada com a matriz Mg-Al, como pode estar associado a uma maior exposição dos óxidos Ni-Co com o meio reacional graças a morfologia fibrilar da amostra. O pico II com máxima temperatura de redução a 842 °C pode ser associado a redução da fase NiAl₂O₄ detectada no DRX. O menor consumo total do H₂ para a amostra NF (2292 µmol/g), sugere que o efeito sinérgico nas propriedades de oxirredução da combinação de Ni-Co não foi totalmente alcançado, tal como nas amostras HT, GR e SP. Esta diferença pode estar associada ao método de preparação do catalisador por SBS, no sentido em que não haverá a formação de uma estrutura de hidrotalcita precursora que facilita a troca das posições de Mg²⁺ por Ni²⁺ e Co²⁺, mas que por outro lado, favorece a formação de uma mistura de óxidos com menor predominância de soluções sólidas devido a decomposição térmica das fibras compósitas pela etapa de calcinação.

As propriedades estruturais dos catalisadores foram estudadas por absorção de N₂, na qual as isotermas de adsorção/dessorção, assim como a distribuição do tamanho de poro estão apresentados na Figura II.3. Os valores de área superficial calculados por BET apresentados na Tabela II.1 variam entre 75 e 105 m²/g, sendo a amostra GR de maior área superficial e a amostra NF de menor área superficial. Com base na classificação IUPAC [177], todos os catalisadores apresentam isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do tipo IVa, típico de materiais mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm), na qual as amostras HT, GR e SP apresentam histereses do tipo H2, enquanto a amostra NF apresenta histerese do tipo H4. O perfil da isoterma para amostra NF sugere que a estrutura mesoporosa do material pode conter microporos ou macroporos que não são totalmente preenchidos pela condensação. Esse resultado pode estar relacionado a possível morfologia de fibras tubulares. Para

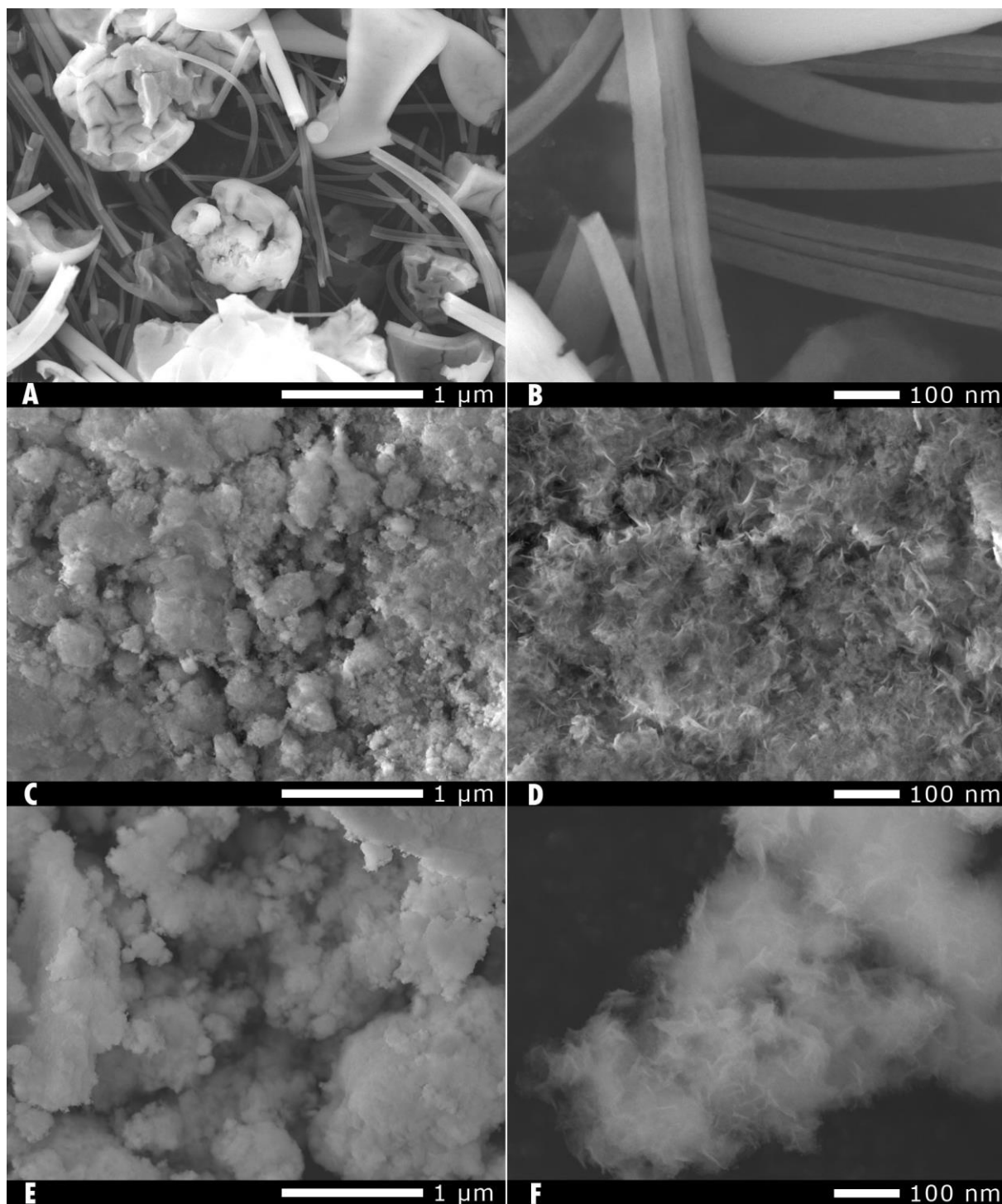
a amostra SP, o perfil bimodal da isoterma, na qual a curva de histerese pode ser uma combinação do tipo H2 e H4, sugere a presença de uma estrutura de poros mais complexa que consiste em micro- e macroporos.

Figura II.3 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição dos tamanhos dos poros dos catalisadores calcinados a 800 °C.



Através dos ensaios de adsorção de N₂, pode-se observar que o método de preparação das amostras influencia nas propriedades de área superficial e estrutura de poros dos catalisadores. Deste modo, o estudo da morfologia das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado nos catalisadores preparados por SBS (NF), co-precipitação (HT) e impregnação a úmido (SP) e estão apresentados na Figura II.4.

Figura II.4 - Imagens MEV ilustrando o efeito do método de preparação na morfologia dos catalisadores NF (A-B), HT (C-D) e SP (E-F), preparados por *Solution Blow Spinning*, co-precipitação e impregnação a úmido, respectivamente.



Como pode ser observado na Figura II.4-A, foi possível produzir pela técnica de SBS uma mistura de partículas e fibras de diâmetro médio de 363 nm. No entanto, não foi possível detectar estruturas tubulares ocas, desejadas para aplicação na catalise. As partículas em variados formatos e tamanhos são resultantes de

entupimentos na ponta da agulha da matriz de fiação das fibras, que podem ser causados principalmente pela relação entre pressão e viscosidade da solução precursora [90,101]. Para o catalisador HT, é possível observar um conjunto de partículas aglomeradas e de aparência esponjosa (Figura II.4-C). Observa-se que devido a estrutura lamelar da hidrotalcita, durante a calcinação os cristais de agregam irregularmente em uma formação do tipo flocos com arestas alongadas (Figura II.4-D) [164]. No caso do catalisador SP, a aglomeração das partículas de aparência esponjosa é mais evidente e compactada (Figura II.4-E), provavelmente devido ao segundo processo de calcinação do catalisador após a etapa de impregnação a úmido. Os cristais aglomerados também apresentam uma aparência de flocos, mas de maior dimensão, sugerindo que a segunda calcinação após a etapa de impregnação a úmido leve a um coalescimento e maior aglomeração das partículas.

Para avaliar a influência do método de preparação no desempenho dos catalisadores de Ni/Co-Mg₂Al₂O₄, ensaios de reforma a vapor e reforma a seco do metano foram realizados em condições isotérmicas a 700 °C por 12 horas. Caracterizações nos catalisadores após os testes de atividade catalítica foram realizadas para auxiliar a compreensão do comportamento dos catalisadores sob as condições de reforma a vapor e reforma a seco. Os resultados da performance dos catalisadores estão apresentados na próxima seção.

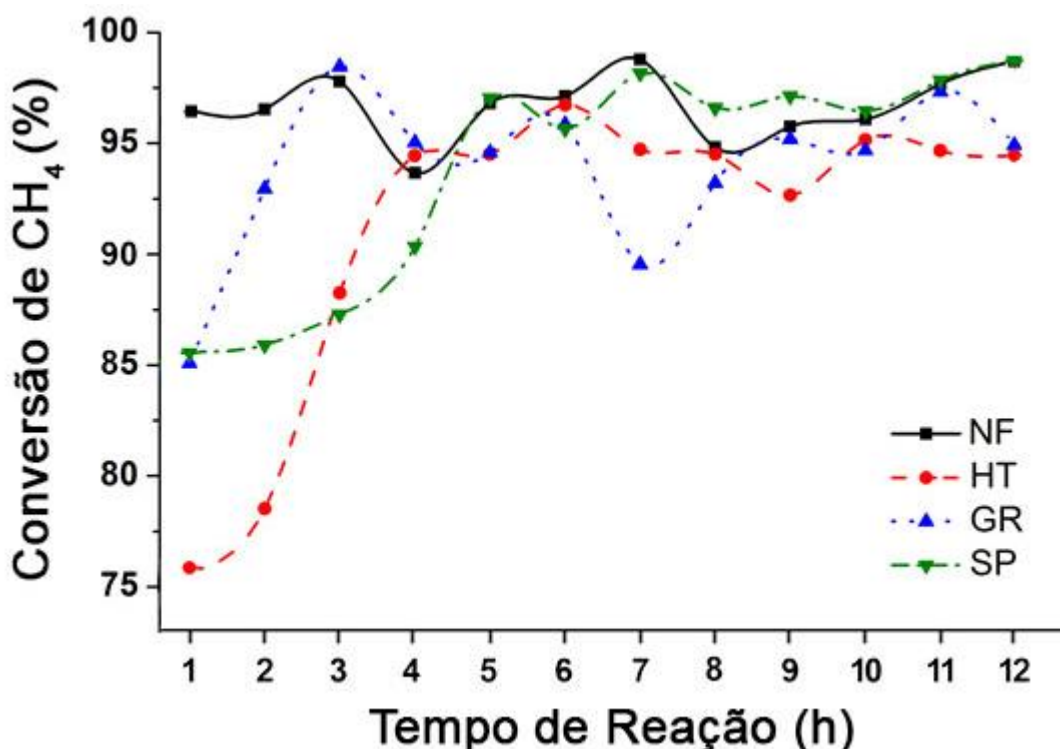
II.3.2 - Estudo da atividade catalítica na reforma a vapor do metano

Os catalisadores de Ni/Co-Mg₂Al₂O₄, preparados por SBS (NF), co-precipitação (HT), co-precipitação e etapa adicional de moagem mecânica (GR) e por impregnação úmida do suporte (SP), foram expostos a uma atmosfera de H₂ diluído em argônio por 1h a 800 °C para realizar a ativação da fase metálica. Em seguida, os catalisadores foram submetidos a reação de reforma a vapor do metano por um período de 12 horas, a 700 °C, na qual a razão CH₄/H₂O foi igual a 1.

Como pode ser observado no resultado do teste de estabilidade apresentado na Figura II.5, todos os catalisadores apresentaram conversão de CH₄ acima de 75%, com atividade catalítica durante todo o tempo do ensaio. Na primeira hora do teste de reforma, observa-se uma diferença na atividade catalítica inicial, na qual o catalisador NF apresenta conversão de CH₄ acima de 95%, enquanto para o catalisador HT a conversão inicial é de 75%. Esta diferença pode estar relacionada a etapa de ativação

do catalisador através da exposição em atmosfera redutora H_2 por 1h antes do ensaio. Como observado nos resultados de DRX e TPR, a amostra NF apresenta tanto uma redução em temperaturas mais baixas que a amostra HT, devido a maior exposição dos óxidos proporcionada pela sua morfologia fibrilar, como menor predominância de soluções sólidas que tendem a reduzir em temperaturas mais altas, como é o caso da amostra HT. Desde modo, a etapa de exposição em H_2 por 1h foi suficiente para ativar as espécies metálicas do catalisador NF. Por outro lado, para o catalisador HT, a etapa de ativação não foi suficiente para reduzir completamente as espécies metálicas, que podem estar na forma de soluções sólidas que dão origem a espinélios de forte interação entre metal-suporte. Os catalisadores GR e SP apresentam atividade catalítica inicial de 85%, que também pode estar associada a redução parcial das espécies metálicas na etapa de ativação do catalisador.

Figura II.5 - Conversão do CH_4 em testes isotérmicos a 700 °C, por um período de 12h sob as condições de reforma a vapor do metano.



Ao longo do tempo de reação de reforma a vapor do metano, pequenas flutuações na conversão de CH_4 foram observadas e podem estar associadas a processos de oxidação do metal devido ao vapor d'água seguido de processos de redução devido ao H_2 formado pela reação de reforma a vapor (I).

Os valores da conversão média de CH₄, seletividade de H₂, razão H₂/CO e razão CO/CO₂ dos produtos da reação de reforma a vapor estão apresentados na Tabela II.2. Os catalisadores apresentaram conversão catalítica do CH₄ ao longo das 12h de teste de estabilidade acima de 91%, sendo o catalisador NF com maior média de conversão de CH₄ (96,7%), enquanto o catalisador HT apresentou a menor conversão média (91,2%) entre todos os catalisadores. Este resultado está associado à ativação parcial incompleta do catalisador HT na etapa de redução em H₂, como explicado anteriormente. Todos os catalisadores apresentaram alta seletividade para produção de H₂ e razões H₂/CO acima de 3, valor esperado para a reação de reforma a vapor do metano (I).

Tabela II.2 - Resultados da atividade catalítica dos catalisadores preparados por diferentes métodos na reação de reforma a vapor, tamanho de cristalito da fase metálica e perda de massa após o teste catalítico.

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)	Seletividade H ₂ (%)	H ₂ /CO	CO/CO ₂	D _{PT} * (nm)	Perda de massa (%)
NF	96,7	99,5	4,09	5,35	8,04	13,4
HT	91,2	99,4	4,05	5,28	8,91	5,4
GR	93,9	98,9	4,42	3,73	22,69	9,0
SP	93,9	95,4	5,19	3,33	13,28	15,8

* - Determinado pela equação de Scherrer, usando o FWHM do pico mais intenso da fase metálica reduzida (Ni°-Co°) de ângulo de reflexão igual a 44°.

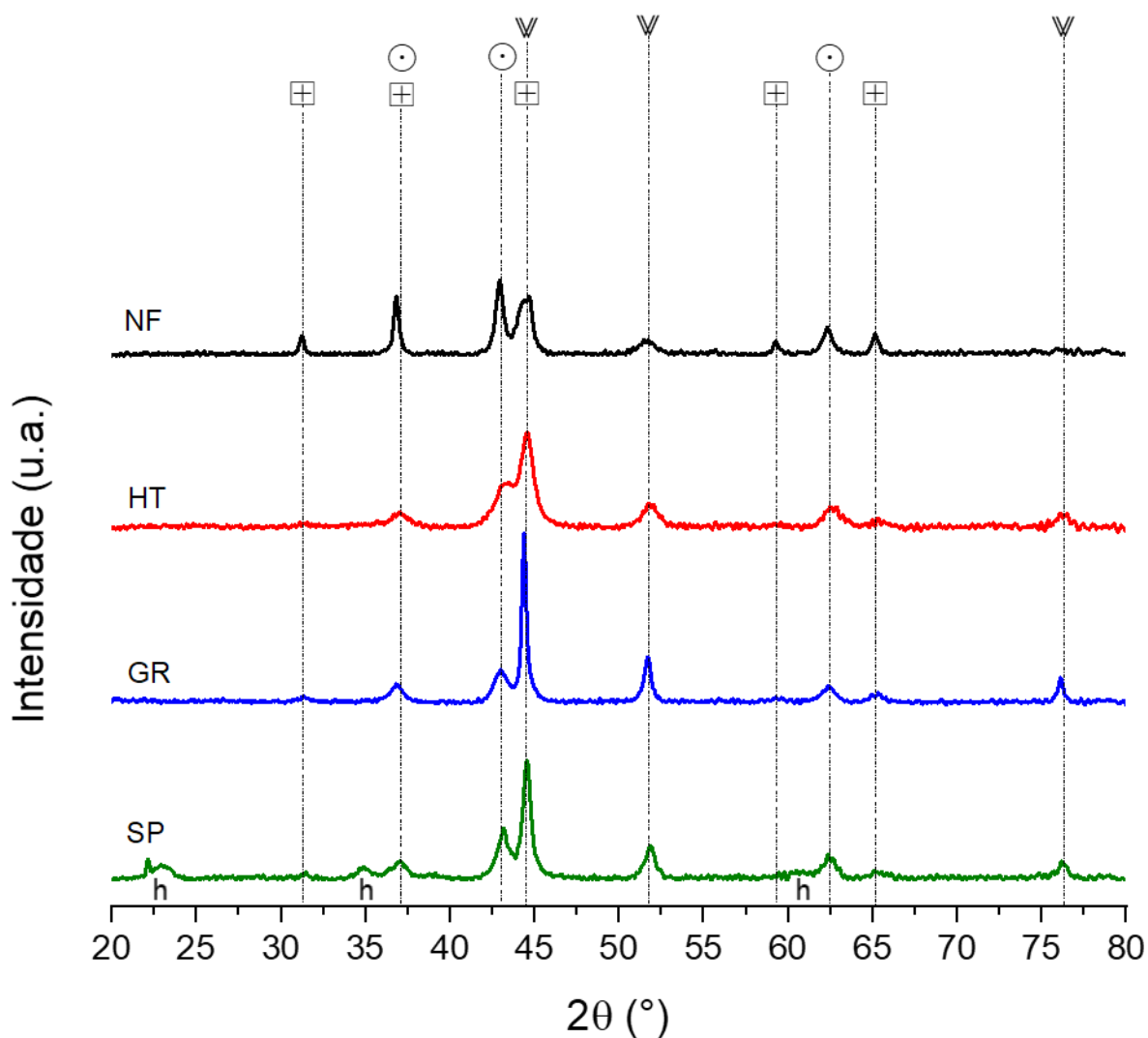
A razão H₂/CO acima de 4, sugere que a reação de deslocamento gás-água (II), ocorre simultaneamente com a reação de reforma a vapor do metano (I). Na reação de deslocamento gás-água (II), parte do CO produzido é convertido na presença de vapor d'água em CO₂ e H₂, resultando em um aumento da razão H₂/CO, assim como em maiores emissões de CO₂.

Além da reação de deslocamento gás-água, nas condições do teste catalítico deste trabalho, termodinamicamente é possível que as reações de Boudouard e de hidrogenação de CO ocorram, resultando em maior consumo do CO e formação de carbono sólido [52].

Levando-se em consideração os resultados apresentados na Tabela II.2, a probabilidade de ocorrer simultaneamente reações secundárias que resultem no consumo de CO, é maior para os catalisadores com menor razão CO/CO₂, já que parte do CO está sendo consumido e maior quantidade de CO₂ está sendo produzida.

Deste modo, o efeito das reações secundárias é mais pronunciado no catalisador SP, em que a razão H_2/CO é igual a 5,19, e a razão CO/CO_2 é de 3,33, resultando em uma amostra com menor seletividade para H_2 (95,4%) e com maior produção de CO_2 . Apesar de não ocorrer a desativação do catalisador ao longo do tempo de reação, a formação de carbono sólido nesta amostra não pode ser descartada. Deste modo, para entender o comportamento dos catalisadores sob as condições de reforma a vapor do metano, caracterizações de difração de raios X (Figura II.6), e de termogravimetria (Figura II.7), foram aplicadas nos catalisadores utilizados após os testes catalíticos.

Figura II.6 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores utilizados na reforma a vapor do metano, após ensaio de estabilidade de 12h. Os picos marcados como ∇ são atribuídas as espécies metálicas de Ni^0 e Co^0 . Os picos marcados como $\odot$ são característicos da estrutura periclásio MgO . Os picos marcados como $\boxplus$ são característicos da estrutura do tipo espinélio $MgAl_2O_4$.



A Figura II.6 apresenta o resultado da caracterização por DRX dos catalisadores obtidos após ensaios de estabilidade de 12h na reforma a vapor do metano, na qual pode ser observado que não há picos correspondentes ao carbono sólido cristalino em 2θ igual a 26° . A ausência do pico referente ao carbono gráfico, sugere que parte do carbono pode estar depositado na sua forma amorfa, ou que nenhum depósito de carbono está presente nos catalisadores, devido a presença de vapor de água que inibe a formação desses depósitos.

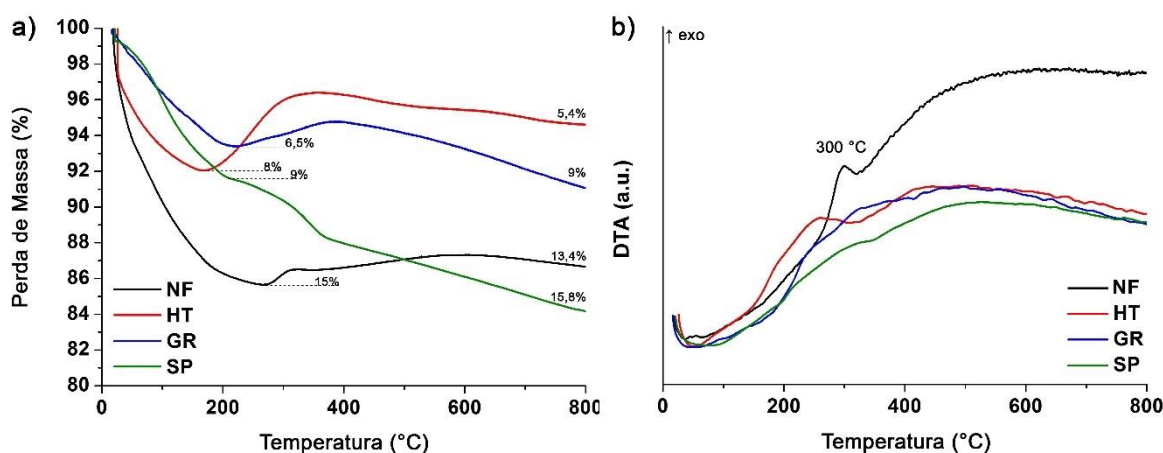
Para todas os catalisadores testados, estão presentes o pico referente a fase metálica de $\text{Ni}^\circ/\text{Co}^\circ$ com ângulo de difração em $2\theta = 44^\circ, 52^\circ$ e 77° , no entanto, com intensidade relativa diferentes, indicando que o método de preparação pode ter influenciado no tamanho de cristalito da fase metálica após o ensaio de reforma. Por exemplo, o padrão de difração do catalisador GR apresenta o pico correspondente a fase reduzida ($\text{Ni}^\circ/\text{Co}^\circ$) mais intenso entre todas as amostras, com tamanho de cristalito aproximado de 22 nm, indicando uma possível sinterização das partículas do catalisador durante o teste de estabilidade. Esse resultado pode estar associado ao processo de moagem que reduz e expõe a partícula metálica, reduzindo a energia de ativação para que as partículas coalesçam e aumentem de tamanho através da sinterização [172]. Por outro lado, a fase metálica da amostra de NF é a menos intensa, e pode indicar que o fenômeno de sinterização é menor pronunciado devido a morfologia fibrilar que limita o crescimento da partícula aliada a boa interação metal-suporte observada nos resultados de TPR. O efeito da boa interação metal-suporte na proteção contra a sinterização das partículas metálicas, também pode ser observado no catalisador HT que apresenta pequeno tamanho de cristalito para o $\text{Ni}^\circ/\text{Co}^\circ$.

Já para a amostra SP, que apresentou menor interação metal-partícula nos resultados de TPR, o tamanho de cristal é maior que os catalisadores HT e NF. Além disso, como pode ser observado no padrão de raios x do catalisador SP, pequenos picos referentes a fase hidrotalcita (ICSD 81964) estão presentes nos ângulos de reflexão aproximado de $22^\circ, 35^\circ$ e 61° , marcados com um pequeno “h”. A presença desses picos sugere que parte das soluções sólidas do catalisador SP, retornaram a sua estrutura inicial de hidrotalcita devido a presença de vapor d’água presente no reator de reforma a vapor. Assim, apesar da alta temperatura de calcinação do suporte a 800°C , o efeito de memória da hidrotalcita pode acontecer parcialmente, mas evidencia que o método de preparação por impregnação a úmido não foi capaz de

reconstruir totalmente a estrutura da hidrotalcita na etapa de hidratação do suporte de MgAl_2O_4 com a solução de nitratos de níquel e cobalto. Assim, o catalisador resultante é caracterizado por ter uma fase ativa com baixa dispersão dos metais e pouca interação com o suporte, características que podem favorecer o aumento do tamanho dos cristais de $\text{Ni}^\circ/\text{Co}^\circ$.

Ensaio de análise térmica foram conduzidos para avaliar se houve a formação de depósitos de carbono amorfo nos catalisadores submetidos por 12h à reação de reforma a vapor do metano. Os resultados de termogravimetria e análise térmica diferencial estão apresentados na Figura II.7.

Figura II.7 - Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos catalisadores submetidos a testes de estabilidade de 12h na reforma a vapor do metano.



Todos os catalisadores apresentam um primeiro evento térmico de perda de massa que pode estar associada a liberação de água adsorvida, à dessorção de CO_2 e à liberação de espécies carbonáceas facilmente oxidáveis. Para o catalisador NF, esse primeiro evento térmico é mais pronunciado (perda de 15%) e termina em 265 °C, temperatura mais alta de perda de massa quando comparado aos demais catalisadores. Este resultado sugere que as nanofibras possuem uma maior capacidade de reter moléculas por adsorção na sua superfície.

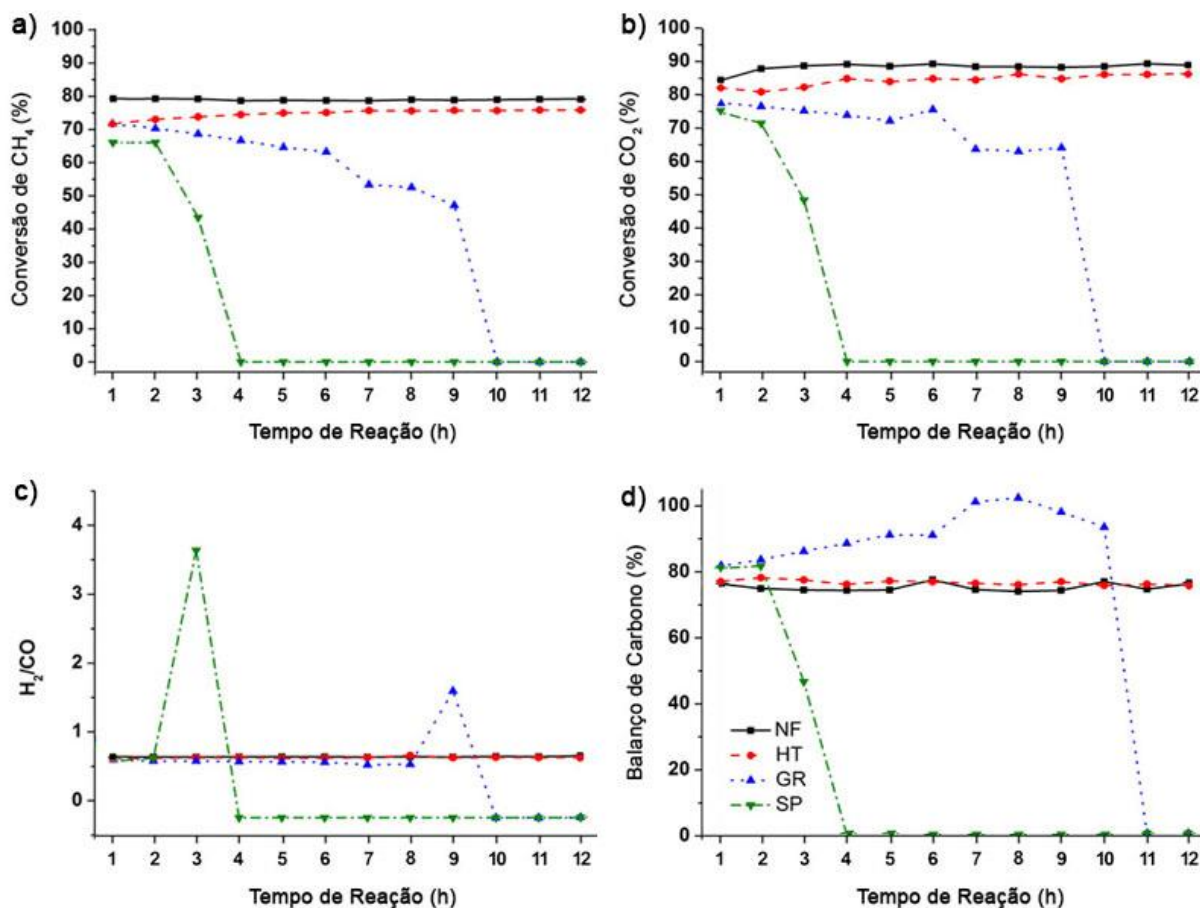
Ao final do primeiro evento térmico, os catalisadores apresentam ganho de massa em uma faixa de temperatura que varia de 170-380 °C, e que corresponde a oxidação das espécies metálicas de Ni° e Co° , como pode ser observado pela variação exotérmica na linha base dos resultados de DTA no intervalo de temperatura mencionado. A amostra HT apresentou o maior ganho de peso, seguida da amostra

GR, indicando que uma maior quantidade do níquel e do cobalto metálico ainda permaneciam estáveis. O evento de reoxidação foi menos pronunciado nas amostras NF e SP, porém em NF o intervalo é mais curto e com liberação de calor mais rápida entre 270 e 300°C, seguida de um evento de maior exotermicidade até a temperatura final de ensaio. A exotermicidade no estágio final da curva de DTA, pode estar associada a liberação de pequenos depósitos de carbono amorfo que não foram danosos o suficiente para causar a perda da atividade catalítica.

II.3.3 - Estudo da atividade catalítica na reforma a seco do metano

A Figura II.8, apresenta os resultados do desempenho catalítico de NF, HT, GR e SP, na reforma a seco do metano em ensaios de estabilidade de 12h, em condições isotérmicas à 700 °C, com proporção de CH₄/CO₂ de 1:1.

Figura II.8 - Conversão do CH₄ (a), Conversão do CO₂ (b), razão H₂/CO (c), e balanço de carbono (d), para os catalisadores submetidos a testes isotérmicos a 700 °C, por um período de 12h sob as condições de reforma a seco do metano.



A maior e menor conversão de metano são observadas para os catalisadores de nanofibras (NF) e impregnado a úmido (SP), respectivamente 79 e 65%. A etapa adicional de moagem não causou nenhum efeito na atividade inicial do catalisador GR que apresentou o mesmo valor de conversão que HT, 71,5%. É importante observar que a etapa de ativação do catalisador em atmosfera de H_2 a 800 °C por 1h foi suficiente para promover o desempenho catalítico com boa taxa de conversão na primeira hora, seguido de uma estabilidade nas taxas de conversão para o catalisadores que se mantiveram ativos durante o teste de estabilidade. Esse resultado indica que a natureza básica da matriz de Mg-Al [14,178] auxilia na ativação de CO_2 , enquanto a conversão do CH_4 está relacionada a eficiência de redução da fase metálica [15].

Em relação a estabilidade durante o tempo de reação, os catalisadores NF e HT se mantiveram estáveis durante as 12h do teste, enquanto GR sofreu desativação progressiva durante as primeiras horas até a complete desativação as 10h de testes. A amostra SP perdeu completamente sua atividade catalítica após 4h de teste. Durante todo o período de teste, a conversão de CO_2 foi maior que a conversão de CH_4 para todos os catalisadores. Além disso, a razão H_2/CO (Figura II.8-c) foi menor que a unidade (0,89 para NF e 0,87 para HT), esperada para a reação de reforma a seco do metano (V). Estes resultados podem indicar o consumo de reactantes ou produtos através da ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (VI), por exemplo, que consome parte do H_2 produzido pela reação (V) e produz CO e H_2O , levando a uma razão H_2/CO abaixo da unidade e maior consumo de CO_2 , e consequentemente, aumentando a sua conversão [178].

Sob as condições de reforma catalítica utilizadas neste trabalho, as reações secundárias de Boudouard (III), hidrogenação de CO (IV), decomposição do metano (VII) e reforma a vapor (I), são termodinamicamente possíveis de ocorrer a 700 °C [161,179]. Os resultados sugerem que a razão H_2/CO muito próxima a unidade durante o período de atividade catalítica de todas as amostras pode ser um indicativo de que a reação de decomposição do metano não tem relevância predominante [165,180]. No entanto, nos momentos anteriores à desativação dos catalisadores GR e SP, um aumento substancial na razão H_2/CO é observado (1,8 e 3,8, respectivamente). Resultante das reações de decomposição de metano ou desproporção de CO , a razão H_2/CO pode aumentar devido a um excesso de produção de H_2 ou consumo de CO . Estas reações podem levar a formação de

depósitos de carbono na superfície do catalisador, provocando a desativação parcial e uma queda da conversão de CH_4 e CO_2 [165].

Os resultados do balanço de carbono para todos os catalisadores são apresentados na Figura II.8-d, em que permanece entre 75-80% durante o tempo de atividade catalítica. Esse resultado pode ser um indicativo que parte do carbono inserido no meio reacional pela sua forma gasosa CH_4 e CO_2 , se deposita na forma sólida nos catalisadores NF e HT. Parte do carbono pode se apresentar na forma reativa e pode ser facilmente oxidado para CO e CO_2 , que servirão como reactantes nas reações de reforma, e consequentemente, reduzindo a probabilidade de formações carbonáceas cristalinas, mais difíceis de serem oxidadas [181–183].

As boas taxas de conversão de CH_4 e CO_2 dos catalisadores NF e HT podem ser atribuídas a boa dispersão da fase ativa e boa interação entre os metais e a matriz, proporcionada pelos métodos de produção por SBS e co-precipitação, respectivamente. No entanto, é interessante pontuar que o formato de acomodação das partículas no reator e a forma do catalisador em si também podem representar uma mudança na atividade catalítica. Assim, as taxas de conversão um pouco maiores do catalisador NF, pode ser atribuído ao seu formato fibrilar, que garante maior acesso aos sítios ativos pelas moléculas dos reactantes, quando comparado com um catalisador altamente compactado, aliado ao menor efeito de sinterização da partícula por coalescimento [21,162,184].

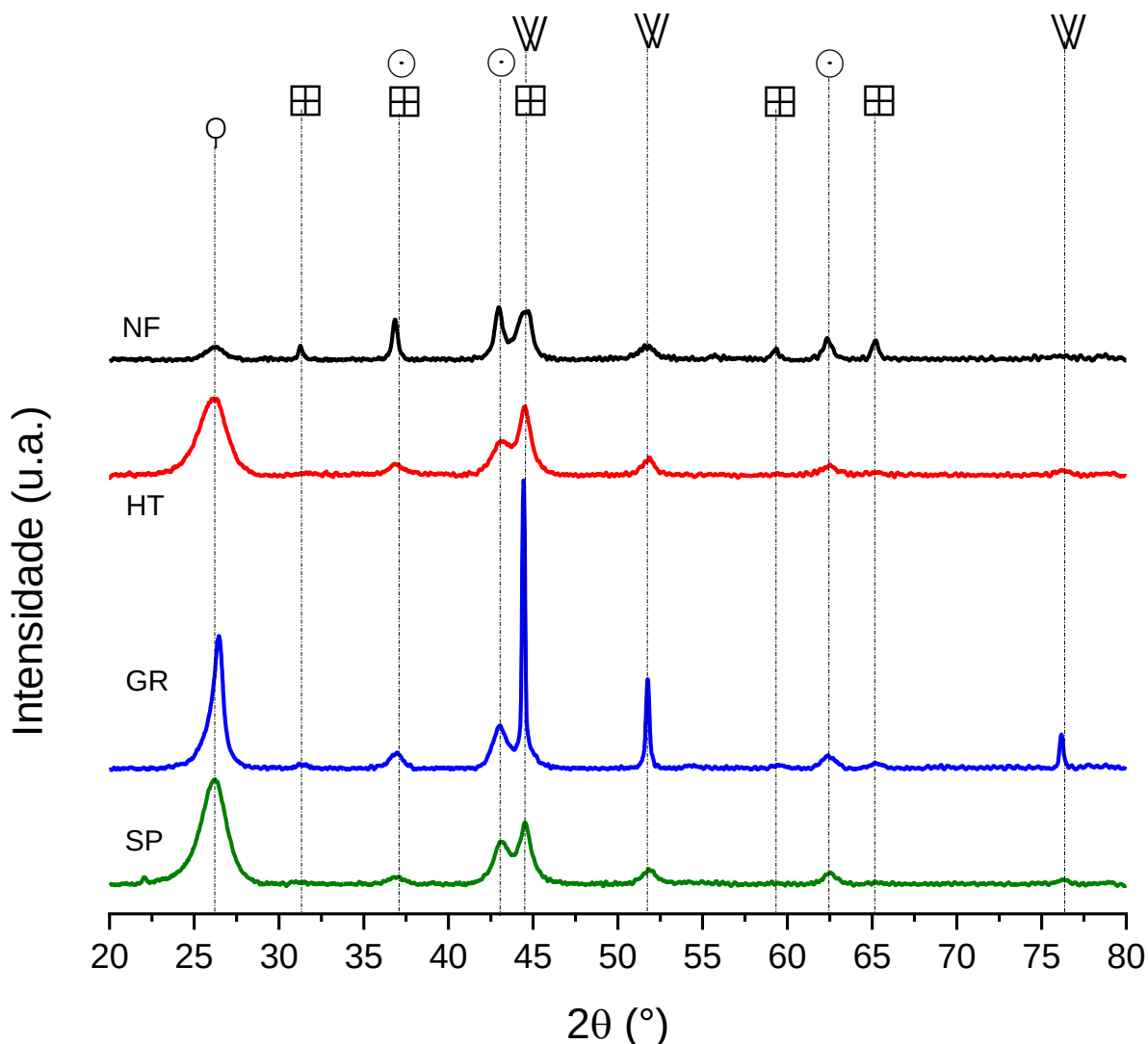
O bom desempenho catalítico de NF e HT, também pode estar associado a presença de soluções sólidas com forte interação com o suporte, observado nos resultados de TPR, que irão reduzir a mobilidade das espécies ativadas do catalisador que poderiam coalescer e sinterizar [180,184]. O efeito da mobilidade das espécies ativas pode ser observado a partir dos resultados do catalisador GR, no qual o processo de moagem leva a uma redução da energia livre de Gibbs na sua superfície. A progressiva desativação de GR durante as primeiras 10h de testes indicam que devido a energia superficial ativada por moagem, as espécies de Ni e Co migram mais facilmente promovendo a sinterização das partículas, resultando tanto na redução da quantidade de sítios ativos do catalisador [165,185,186], como em uma maior taxa de reações secundárias que promovem a formação de carbono devido ao aumento do tamanho da partícula, como fica evidenciado pelo aumento progressivo no balanço de carbono [182].

A rápida desativação do catalisador SP, pode estar relacionado tanto a menor interação do metal com o suporte, como a diferenças nos mecanismos de decomposição dos reagentes de CH_4 e CO_2 que são afetados de acordo com a fase metálica presente. O Co possui grande afinidade com espécies de oxigênio, agindo mais intensamente na ativação do CO_2 para reduzi-lo em CO e acumulando parte do oxigênio na superfície do Co. O Ni por sua vez, possui menor afinidade com oxigênio e por isso não acumula oxigênio na sua superfície, abrindo espaço para que ocorra a decomposição do CH_4 em H_2 e acumulação de carbono ativo na sua superfície [156]. O acúmulo do oxigênio deve compensar o acúmulo de carbono, tanto para que depósitos de carbono cristalinos não sejam formados como para que os sítios ativos metálicos não sofram oxidação [56]. Considerando que para o catalisador SP, existe um maior consumo de H_2 em temperaturas em torno de 330°C observado por TPR, e que partes iguais de Ni e Co estão presentes, porém, mal dispersa no suporte Mg-Al, a hipótese levantada é de que regiões isoladas de Co ou Ni se formem, e consequentemente, o efeito sinérgico do catalisador bimetálico não seja alcançado, na qual cada região terá um acúmulo de oxigênio ou carbono, que podem levar a desativação do catalisador. Deste modo, a fase ativa de Co^0 tende a sofrer uma rápida oxidação, que leva a uma redução do oxigênio disponível para retirar o carbono acumulado nos sítios ativos do Ni^0 causando o seu encapsulamento, e consequentemente, a perda total da atividade catalítica da amostra.

Para avaliar as transformações operadas nos catalisadores após o ensaio de estabilidade de 12 na reforma a seco do metano, caracterização de difração de raios X e análise térmica foram aplicadas.

Os padrões de difração de raios X dos catalisadores estão apresentados na Figura II.9. Para todos os catalisadores testado, um pico de carbono cristalino de estrutura hexagonal (ICSD 76767) em 2θ igual a 26° pode ser observado. As diferenças nas intensidades relativas desse pico dão um indicio da extensão dos depósitos de carbono não-reativo que se formaram em cada amostra, em que a ordem crescente de acúmulo é de $\text{NF} < \text{HT} < \text{SP} < \text{GR}$. Os picos no difratograma de GR são bem definidos e intensos, indicando que o catalisador sofreu um processo de sinterização das suas partículas, principalmente da fase metálica $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$.

Figura II.9 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores utilizados na reforma a seco do metano, após ensaio de estabilidade de 12h. O pico de carbono cristalino é representado por ϕ . Os picos marcados como Ψ são atribuídas às espécies metálicas de Ni° e Co° . Os picos marcados como $\odot$ são característicos da estrutura periclásio MgO . Os picos marcados como $\boxplus$ são característicos da estrutura do tipo espinélio MgAl_2O_4 .



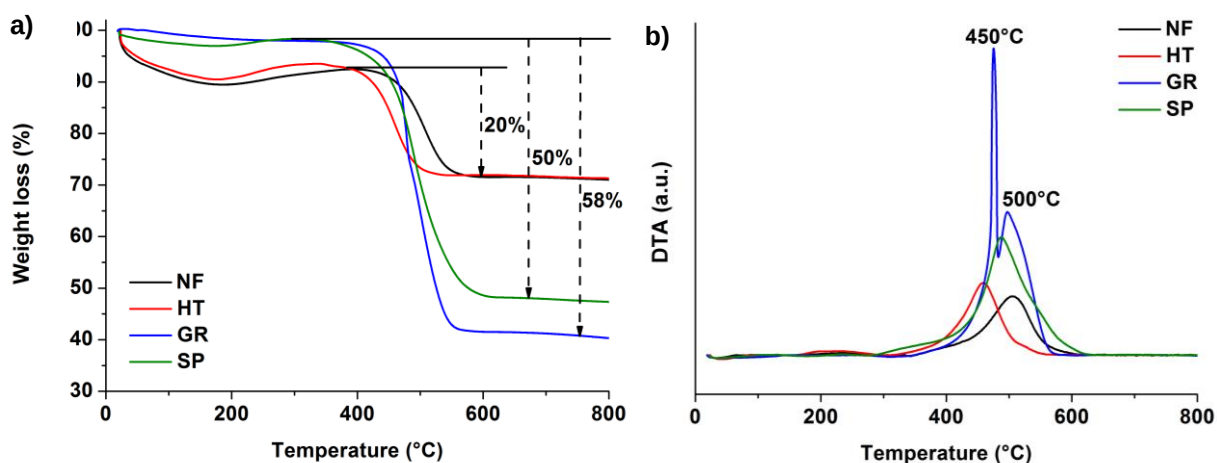
Entre todas as amostras, o catalisador GR apresenta o maior tamanho de cristalito da fase metálica ($2\theta = 44^\circ$), correspondente a 41 nm. A amostra HT possui tamanho de cristalito de 9 nm, o catalisador SP de 8 nm, enquanto o catalisador NF apresenta o menor tamanho de cristalito correspondente a 7 nm. Estes resultados, reforçam a hipótese de que a progressiva desativação do catalisador GR em 10h de teste se deve a processos de sinterização da partícula devido a menor energia superficial de Gibbs resultante do processo de moagem [185]. A formação de carbono cristalino também pode ter contribuído para a desativação do catalisador GR. No entanto, a rápida desativação por deposição de carbono parece ser o principal motivo para que o catalisador SP perca sua atividade catalítica. O menor tamanho de cristal

da fase metálica de SP aliado a intensidade relativa expressiva do pico de carbono cristalino reforça essa conclusão.

O catalisador HT se manteve estável durante todo o período do teste DRM, no entanto, apresenta a formação de carbono grafítico. Neste caso, devido a boa interação da fase metálica Ni-Co com a matriz de Mg-Al, o carbono depositado pode funcionar como um agente intermediário para a reação auxiliando na maior taxa de difusão dos íons metálicos pela superfície do catalisador. A boa estabilidade da amostra NF, assim como a menor deposição de carbono cristalino, pode ser explicada devido a boa interação do metal-suporte que impede a sinterização das partículas, assim como a morfologia fibrilar que impede o crescimento da partícula metálica e o acúmulo de carbono sólido sobre os sítios ativos.

Para avaliar a extensão dos depósitos de carbono nos catalisadores testados na reforma a seco do metano, teste termogravimétricos foram conduzidos e o resultado pode ser observado na Figura II.10.

Figura II.10 - Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos catalisadores submetidos a teste de estabilidade por 12 na reforma a seco do metano.



Os resultados de perda de massa em temperaturas abaixo de 200 °C, indicam que a amostra NF e SP adsorveram mais produtos que são facilmente removidos a baixas temperaturas, tal como água, espécies carbonáceas e carbono ativo. Entre 200 e 400 °C um leve aumento no peso da amostra pode ser observado, e está relacionado a oxidação das espécies ativas do catalisador. A partir de 370 °C, observa-se perda de massa em diferentes níveis para cada amostra testada, exceto para a amostra NF em que o mesmo evento se inicia acima de 400 °C. A perda de massa pra NF e SP é

de 20% aproximadamente, enquanto a amostra GR apresenta a maior perda (58% de perda de massa), seguida da amostra SP em que 50% de perda de massa pode ser considerado um valor expressivo em relação ao tempo em que permaneceu em atividade.

O tipo de carbono depositado pode ser melhor avaliado através dos resultados das curvas DTA apresentadas na Figura II.10.b. Abaixo de 450 °C, os eventos térmicos podem ser atribuídos a oxidação de um carbono ativo ($C\alpha$) que pode ser facilmente gaseificado por CO_2 , H_2O ou H_2 . Com o aumento dos depósitos de carbono, $C\alpha$ pode se rearranjar para dar origem ao carbono amorfo (ou polimerizado, $C\beta$), que é menos reativo e pode gerar núcleos que darão origem ao carbono grafítico encapsulado [181]. Em temperaturas maiores, ocorre a oxidação de carbonos mais estruturados que não estão adsorvidos no sítio metálico, mas podem se rearranjar na forma de carbono filamentar e causar bloqueio no reator devido ao aumento do volume. Acima de 600 °C, carbonos inertes com diferentes graus de grafitação são oxidados [149,187]. Observam-se dois picos para a curva da amostra GR em 450 °C e 500 °C, o que sugere a deposição de dois tipos diferentes de carbono cristalino. O pico correspondente a 500 °C pode ser atribuído ao carbono estruturado do tipo grafítico (encapsulado ou fibrilar), enquanto o pico a 450 °C pode estar relacionado ao carbono polimérico que é adsorvido nos sítios metálicos. A temperatura máxima dos picos exotérmicos para as amostras HT, SP e NF variam entre 430 e 500 °C aproximadamente, sugerindo que a grafitação do carbono depositado nessas amostras varia em níveis proporcionais ao aumento da temperatura.

A literatura sobre o uso de nanofibras preparadas pela técnica de SBS para aplicações em processos de reforma a vapor e reforma a seco do metano não é extensa. Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que além da boa estabilidade durante os processos de reforma a vapor do metano, o catalisador NF preparado por Solution Blow Spinning também apresenta boa performance em termos da razão H_2/CO , resistência contra deposição de carbono e boa estabilidade contra sinterização, se mostrando como uma solução viável para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para produção de hidrogênio e gás de síntese.

II.4 - Conclusão

A performance catalítica em reações de SMR e DMR de catalisadores de CoNi-MgAl₂O₄ preparados por diferentes métodos de síntese foram avaliadas em testes de estabilidade durante 12h, a 700°C. Em resumo, o catalisador preparado por SBS apresentou melhores conversões de CH₄ e maior seletividade de H₂ entre todos os catalisadores testados na reforma a vapor do metano. Além disso, NF também apresentou o melhor desempenho em relação as conversões de CH₄ e CO₂, tendo se mantendo estável durante todo o período de teste por DMR. Pode-se destacar um bom desempenho do catalisador HT nos dois processos de reforma do metano devido a boa interação metal-suporte proporcionada pela mistura de óxidos obtida através da calcinação de hidrotalcita preparada pelo método de co-precipitação. Sob as condições de teste em SMR, nenhum catalisador sofreu desativação. No entanto, sob testes de DMR, o catalisador preparado por impregnação a úmido e a amostra preparada por co-precipitação com etapa adicional de moagem não apresentaram atividade catalítica após, 4h e 10h de teste, respectivamente. Na amostra impregnada a úmido, a desativação do catalisador pode ser atribuída a deposição de carbono nos sítios ativos e está associada a menor interação do metal com o suporte. Enquanto em GR a desativação está associada a sinterização das partículas da fase metálica e uma menor energia de ativação para o coalescimento das partículas causada pela etapa de moagem. No presente trabalho, ficou evidente que o catalisador fibrilar preparado por SBS, apresenta um bom desempenho catalítico nas condições de SMR/DRM, sem a presença de grandes depósitos de carbono que causem desativação do sítio ativo e com razão H₂/CO interessante para aplicações industriais na produção de H₂ e gás de síntese.

Capítulo III: INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE SUPORTES DE $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE CATALISADORES DE NÍQUEL APLICADOS NA REFORMA A VAPOR DO METANO

III.1 - Introdução

A utilização do metano (CH_4) como um vetor de transição para uma economia com baixa emissões de carbono se mostra como uma alternativa viável devido a infraestrutura já estabelecida para utilização desse gás, assim como a possibilidade de transformá-lo em gás hidrogênio ou gás de síntese através da reforma a vapor do metano.

A produção industrial de H_2 é majoritariamente realizada através da reforma catalítica do metano na presença de vapor d'água, resultando em um gás de síntese de H_2 e CO , de acordo com a reação (I), que é sempre acompanhada pela reação de deslocamento gás-água (II).



Um dos maiores problemas que envolve a produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metano é a desativação do catalisador por deposição de carbono ou pela sinterização das partículas da fase ativa devido as altas temperaturas empregas no processo de reforma. Geralmente, o níquel é o material mais empregado como fase ativa devido a sua boa atividade catalítica e baixo custo, porém, tende a uma rápida desativação do catalisador.

Para evitar a desativação total do níquel, a estratégia mais adotada é utilizar suportes que dificulte a sinterização das suas partículas e reduza a formação de depósitos de carbono. A alumina (Al_2O_3), é um dos materiais de suporte mais empregados em conjunto com o níquel, no entanto, devido ao seu caráter ácido, tende a uma maior deposição de carbono que pode levar a desativação parcial ou completa

dos sítios ativos de níquel. Para reduzir o caráter ácido da alumina, têm-se adotado a utilização de óxido de cálcio (CaO) em conjunto com Al₂O₃ para formar aluminatos de cálcio como material de suporte para catalisadores a base de níquel.

Reações entre o CaO e Al₂O₃ seguidas de calcinações a altas temperaturas produzem aluminatos de cálcio com diferentes fases cristalinas tais como Ca₃Al₂O₆, Ca₅Al₆O₁₄ e Ca₁₂Al₁₄O₃₃, entre outras. Quando um excesso de CaO se forma a parte da formação do aluminato de cálcio, ele pode servir como adsorbante do CO₂ produzido na reação (II), formando CaCO₃ através da reação (III), e evitando assim, a deposição de carbono sólido que leva a desativação do catalisador.



A adição do material que faz a captura *in situ* do CO₂ melhora a eficiência energética do processo de SMR, reduzindo os custos da produção do H₂. A retirada seletiva do CO₂ se baseia no princípio de Le Chatelier [46, 49], na qual o equilíbrio da reação de reforma se desloca para uma maior produção de H₂ em apenas uma única etapa, podendo chegar a aumentar os valores de conversão de hidrogênio acima de 90% [21, 46, 47].

Para evitar o aumento dos custos de produção de hidrogênio, o carbonato de cálcio necessário para produção de CaO e de aluminatos de cálcio pode ser proveniente de resíduos industriais, mais especificamente da indústria marisqueira de regiões litorâneas. A pesca de mariscos é uma fonte de renda essencial para comunidades economicamente desfavorecidas, e por outro lado, provoca um grave dano ambiental devido ao excesso de resíduos de conchas de mariscos que são descartados sem cuidados. Tais depósitos, são responsáveis por doenças das comunidades marisqueiras (principalmente na população feminina), devido ao acúmulo de água parada, lixo e roedores. Assim, para empoderar economicamente estas comunidades e valorizar esse resíduo industrial de baixíssimo custo, rico em carbonato de cálcio, a utilização das conchas como material para produção de suportes de catalisadores a base de níquel se mostra como uma alternativa ideal em termos econômicos e ambientais para produção de hidrogênio a baixo custo e com baixa emissão de carbono.

Para produzir aluminatos de cálcio a partir do resíduo de conchas de mariscos, um dos métodos de preparação adotados é a reação por estado sólido através da moagem da alumina com óxido de cálcio, na qual o produto apresenta grande tamanho de partícula e baixa área superficial. A técnica Solution Blow Spinning, têm o potencial de produzir materiais com alta área superficial e morfologia fibrilar, a um custo relativamente baixo e com alto volume de produção [24]. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo realizar a produção de suportes fibrilares de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e catalisadores fibrilares de $\text{Ni-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ por SBS, com propriedades físicas interessantes para a reforma a vapor do metano. Os suportes preparados tanto com o resíduo de conchas, assim como por SBS, foram impregnados a úmido com uma solução de níquel e a performance catalítica foi avaliada sob diferentes razões de vapor de água e metano.

III.2 - Metodologia

III.2.1 - Preparação dos suportes de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Para obtenção do pó de conchas de mariscos, foi realizada a coleta do resíduo de conchas provenientes da indústria marisqueira localizada no bairro do Renascer, na cidade de Cabedelo, região da Grande João Pessoa, Paraíba, Brasil. Foi realizada uma seleção criteriosa em relação a coloração das conchas de mariscos para avaliar se a pigmentação de tais conchas poderia alterar a estrutura cristalina do material de partida obtido. O resíduo de conchas de mariscos, após seleção e limpeza, foi classificado em três categorias de pigmentação (sendo a categoria A de coloração mais clara). Cada conjunto de conchas foi triturado e peneirado (abertura 75 μm) até resultar em um pó.

Para preparar os suportes por reação do estado sólido utilizou-se como materiais de partida o carbonato de cálcio (CaCO_3) proveniente do resíduo de conchas de mariscos, e alumina comercial. As massas estequiométricas de CaCO_3 e Al_2O_3 foram pesadas para obter amostras com uma composição de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (amostra denominada como **CA-PO**). A mistura dos materiais de partida ocorreu em moinho de bolas, durante 10 horas de moagem, a 400 rpm, utilizando-se álcool como meio de moagem, em que a razão pó:bola foi de 1:4. Em seguida, o material passou pelo

processo de secagem durante 24 horas a 110 °C. Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 1300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e permanência na temperatura de calcinação de 240 minutos.

As nanofibras foram produzidas a partir de uma solução de 8% m/v de polyvinylpyrrolidona (PVP) dissolvido em 80% de etanol e 20% de dimetilformamida (DMF), em que os nitratos de cálcio e alumínio foram adicionados em quantidades estequiométricas para obter as composições $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (**CA-NF**). Utilizou-se um airbrush convencional, modelo de alimentação por gravidade como pode ser visto na Figura III.1, com abertura de 0.5 mm, como matriz de fiação das nanofibras. A pressão utilizada para fiação foi de 30 Psi e a distância de trabalho (distância da ponta da matriz de fiação até o coletor) foi de 60 cm.

Figura III.1- Airbrush convencional utilizado como matriz de fiação.



Devido a característica hidrofílica do PVP, uma câmara em torno do coletor de fibras foi artesanalmente produzida para manter as condições ambientais estáveis. A câmara foi projetada para manter a temperatura constante em 40 °C e com umidade atmosférica a 30%.

Figura III.2- Arranjo do espaço para produção de nanofibras por SBS, incluindo a câmara aquecida em volta do coletor estático de nanofibras.



As nanofibras coletadas passaram por um processo de secagem de no mínimo 12 horas a 80 °C, seguida de uma calcinação em dois estágios com objetivo de manter a morfologia das nanofibras estáveis. O primeiro estágio de calcinação foi da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e permanência a essa temperatura de 120 minutos. O segundo estágio foi de 200 °C até 900 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e permanência de 120 minutos.

III.2.2 - Preparação dos catalisadores de níquel

Para preparação dos catalisadores utilizou-se a impregnação por via úmida usando uma solução aquosa de nitrato de níquel, contendo 15% do peso final dos suportes de composições $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, preparados por reação do estado sólido (Ni.CA-POW) e por SBS (Ni.CA-NFW).

As etapas de preparação consistiram em adicionar a solução de níquel ao suporte e manter a suspensão sob agitação por duas horas a temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi submetida à um banho de ultrassom por uma hora e então, o solvente foi evaporado em rotavapor sob condições de vácuo a 150 mbar, rotação de 150 rpm e banho térmico a 80 °C.

O material resultante foi submetido a secagem por no mínimo 12 horas a 80 °C e então moído em almofariz de ágata. A calcinação do pó precursor foi realizada a

800 °C, em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento a 1 °C/min e permanência na temperatura de calcinação de 240 minutos.

Para preparação dos catalisadores de nanofibras produzidas em uma única etapa (Ni.CA-NFO), o procedimento foi semelhante a produção dos suportes de nanofibras produzidos por SBS, com a adição do nitrato de níquel a solução polimérica de PVP nas quantidades estequiométricas necessárias, levando-se em consideração uma quantidade de óxido de níquel de 15% do peso final da amostra. As etapas de secagem e calcinação são similares a preparação dos suportes de nanofibras, isto é, secagem a 80 °C por no mínimo 12 horas, calcinação em dois estágios, a 200 °C e 900 °C.

III.2.3 - Caracterização dos suportes e catalisadores

A área superficial específica pode ser calculada através do método proposto por Brunauer-Emmet-Teller (BET) que consiste na adsorção física de um gás, geralmente N₂, na superfície de um sólido, sob condições controladas de pressão e na temperatura de condensação do nitrogênio [192].

O equipamento utilizado para cálculo da área superficial específica foi um Quanta Sorb Junior, que utiliza o método BET através da adsorção-dessorção de N₂ a -196°C. Inicialmente, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 250 °C para retirada de umidade residual durante 30 minutos. Em seguida, o porta-amostra foi submetido a um banho de nitrogênio líquido durante os processos de adsorção e dessorção e o volume do gás adsorvido foi então calculado para obtenção da área superficial específica.

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre a estrutura cristalina, fases cristalográficas, tamanho médio de grão, orientação preferencial e presença de defeitos em amostras com estruturas organizadas, isto é, cristais e semi-cristais [193].

As estruturas cristalinas das amostras foram obtidas em equipamento D8 ADVANCE da Bruker, equipado com um detector do tipo Linxeye, utilizando uma radiação K_α de cobre com $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. O intervalo de variação angular 2θ foi de 10° a 80°, com passo de 0.02° e tempo de aquisição de 7s por passo.

É possível fazer estudos da morfologia superficial de uma amostra com um microscópio eletrônico de varredura, através da análise de imagens tridimensionais

de alta resolução e alta ampliação. Diferentemente de um microscópio ótico, o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons em substituição a um feixe de luz, quebrando assim a barreira de resolução imposta pela luz visível e aumentando o poder de aumento para as escalas micro e nano dimensionais [194].

III.2.4 - Testes Catalíticos

Para avaliar a atividade catalítica dos catalisadores a base de níquel, as amostras foram submetidas a experimentos de reforma a vapor do metano sob pressão atmosférica em um reator de quartzo de leito fixo em formato de U, fixado dentro de um forno para controle da temperatura de reação e equipado com um sistema de fluxo controlado para entrada dos gases e um cromatógrafo para análise dos gases de saída.

A ativação do catalisador através da redução do óxido de níquel em níquel metálico foi realizada a uma temperatura de 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de hidrogênio durante uma hora, e uma purga sob atmosfera de nitrogênio por 30 minutos, seguido do resfriamento do forno até a temperatura de teste para reforma a vapor do metano.

Os testes catalíticos foram realizados em duas atmosferas diferentes com fluxo de gás total fixado em 50 mL/min:

Tabela III.1- Atmosferas de reação da reforma a vapor do metano.

	Atmosfera 1	Atmosfera 2
Argônio	40 mL/min	30 mL/min
Metano	5 mL/min	5 mL/min
Vapor de água	5 mL/min	15 mL/min
Relação CH₄/H₂O	(1:1)	(1:3)

Inicialmente, os testes catalíticos foram realizados em uma condição não isotérmica de temperatura em aproximadamente 130 mg de amostra, isto é, avaliou-se a atividade catalítica dos catalisadores através de 10 injeções em cada temperatura, em um intervalo de temperatura entre 500 e 800 °C, aumentando-se a temperatura a cada 50 °C. A reforma a vapor do metano foi avaliada dessa forma para decidir qual a temperatura ideal para aplicação em testes de estabilidade.

O teste de estabilidade para a maioria dos catalisadores foi performedo na temperatura de 650 °C durante um período de 8 horas, e também em alguns catalisadores a 700 °C durante o mesmo intervalo de tempo. Os produtos das reações de reforma foram quantificados por análise cromatográfica, em um cromatógrafo modelo Varian CP-4900 Micro-Gc, equipado com colunas do tipo Poraplot Q, peneiras moleculares e detectores de condutividade térmica.

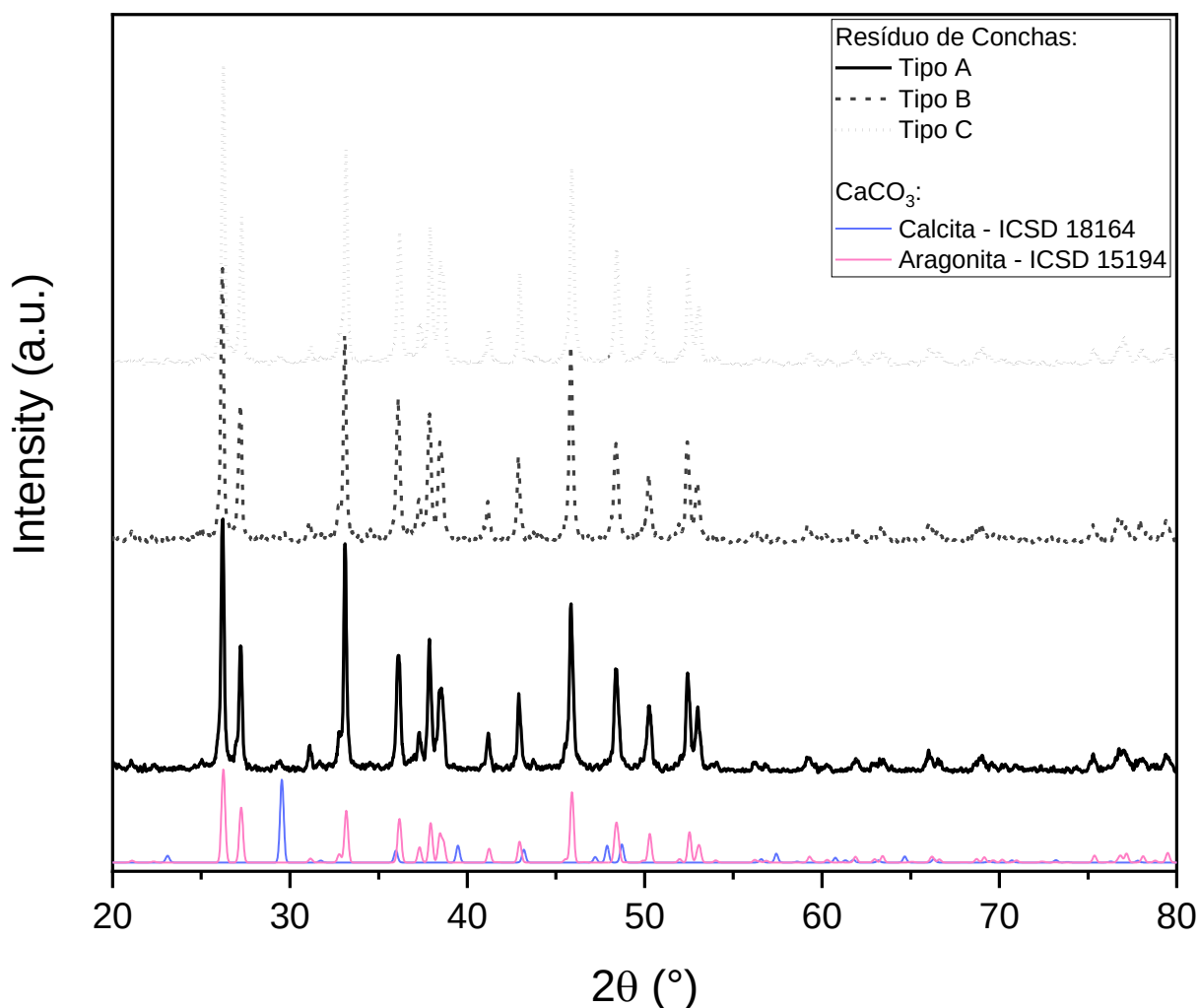
Após os testes catalíticos, as amostras foram submetidas a caracterização por BET, DRX, MEV e TG.

III.3 - Resultados e Discussão

III.3.1 - Caracterização dos suportes

O resíduo de conchas de marisco transformados em pó através de moagem manual foi caracterizado por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. No difratograma de raios X apresentado na Figura III.3, não há fortes distinções entre os subgrupos separados por coloração das conchas. O padrão de difração corresponde majoritariamente ao carbonato de cálcio, de grupo mineral aragonita e com sistema cristalino ortorrômbico. Além da aragonita, em menor evidência também está presente o carbonato de cálcio de sistema cristalino trigonal, do grupo mineral da calcita. Outras fases cristalinas, não foram detectados, evidenciando que o simples método de limpeza cuidadosa e moagem das conchas foi capaz de resultar em um pó composto essencialmente por carbonato de cálcio.

Figura III.3 - Padrões de difração de raios X do resíduo de conchas de mariscos.

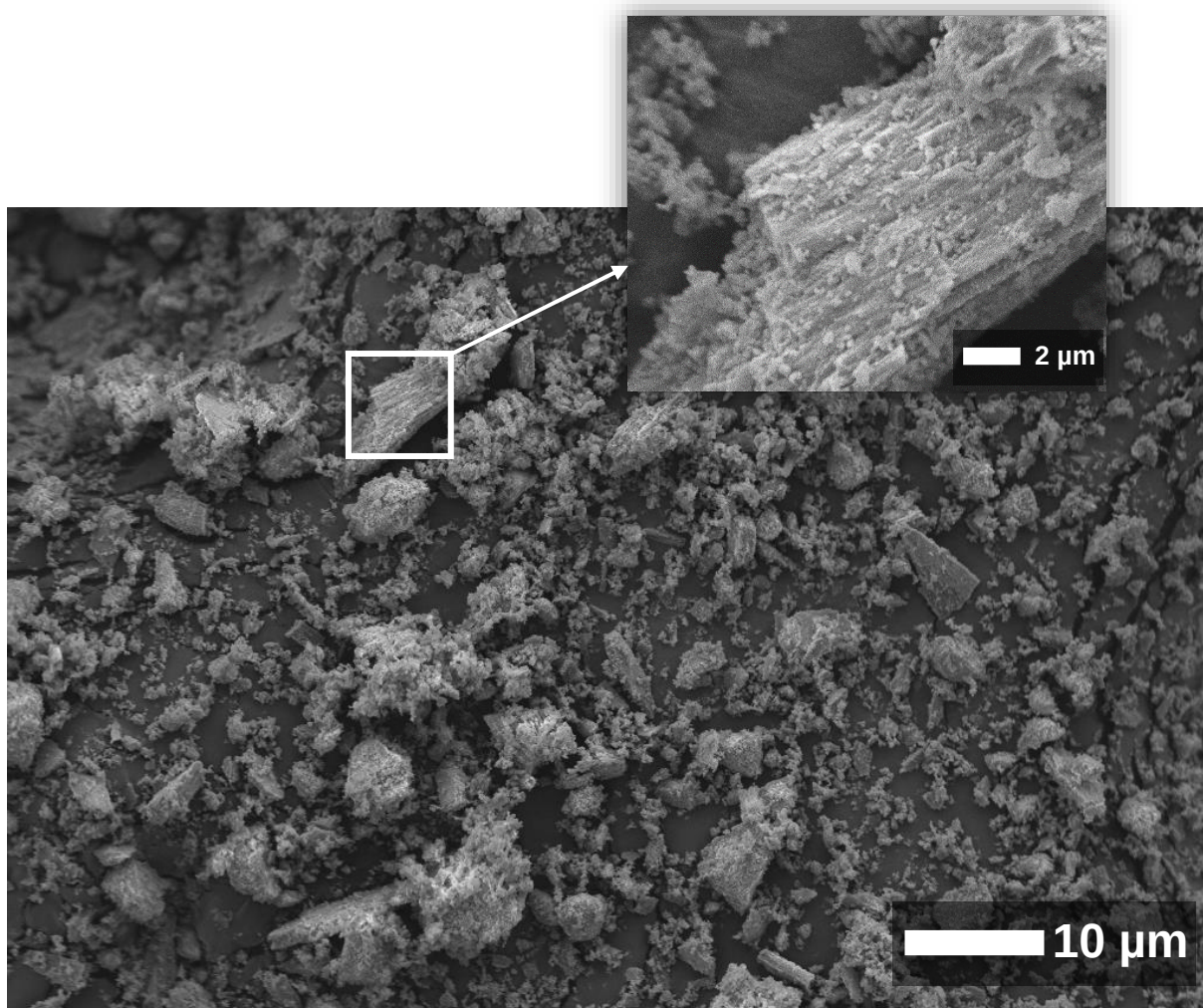


A concha de moluscos bivalves (mariscos) é resultante da cristalização de uma matriz orgânica em diferentes polimorfos do carbonato de cálcio. Além da espécie de molusco, a formação dos diferentes polimorfos de CaCO_3 depende de parâmetros como temperatura, salinidade, profundidade e turbidez da água, assim como da composição química dos sedimentos em que se cristaliza, disponibilidade de alimentos, atividade predatória e períodos de predação. Assim, o carbonato de cálcio proveniente do resíduo de conchas pode ser considerado como um biomineral composto de diferentes camadas de aragonita e calcita, sendo esta última mais estável e presente nas camadas exteriores da concha [195].

Observa-se na Figura III.4, que a produção do pó de conchas produziu partículas de diferentes tamanhos e não uniformes, em que é possível observar na ampliação de uma partícula, uma morfologia prismática com textura lamelar de carbonato de cálcio. Partículas aglomeradas ou de elevado tamanho podem ser

prejudiciais durante a preparação do suporte por reação do estado sólido, levando a formação de áreas mais ricas em cálcio, e consequentemente, desfavorecendo a formação de aluminatos de cálcio.

Figura III.4 - Microscopia eletrônica de varredura do pó resultante do resíduo de conchas de mariscos.



Por ser uma estrutura cristalina metaestável e que se decompõe a temperaturas mais baixas que a calcita, a utilização da aragonita como fonte de CaCO_3 na produção de aluminatos de cálcio por reação do estado sólido, pode representar uma economia energética devido a menor temperatura de calcinação empregada necessária para atingir a fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, conhecida por maienita. Em geral, as temperaturas de calcinação empregadas na produção de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, são acima de 1400°C em que a elevada temperatura leva a sinterização de partículas, redução da porosidade e área

superficial do produto, característica indesejada para aplicação como suporte de catalisadores [196,197].

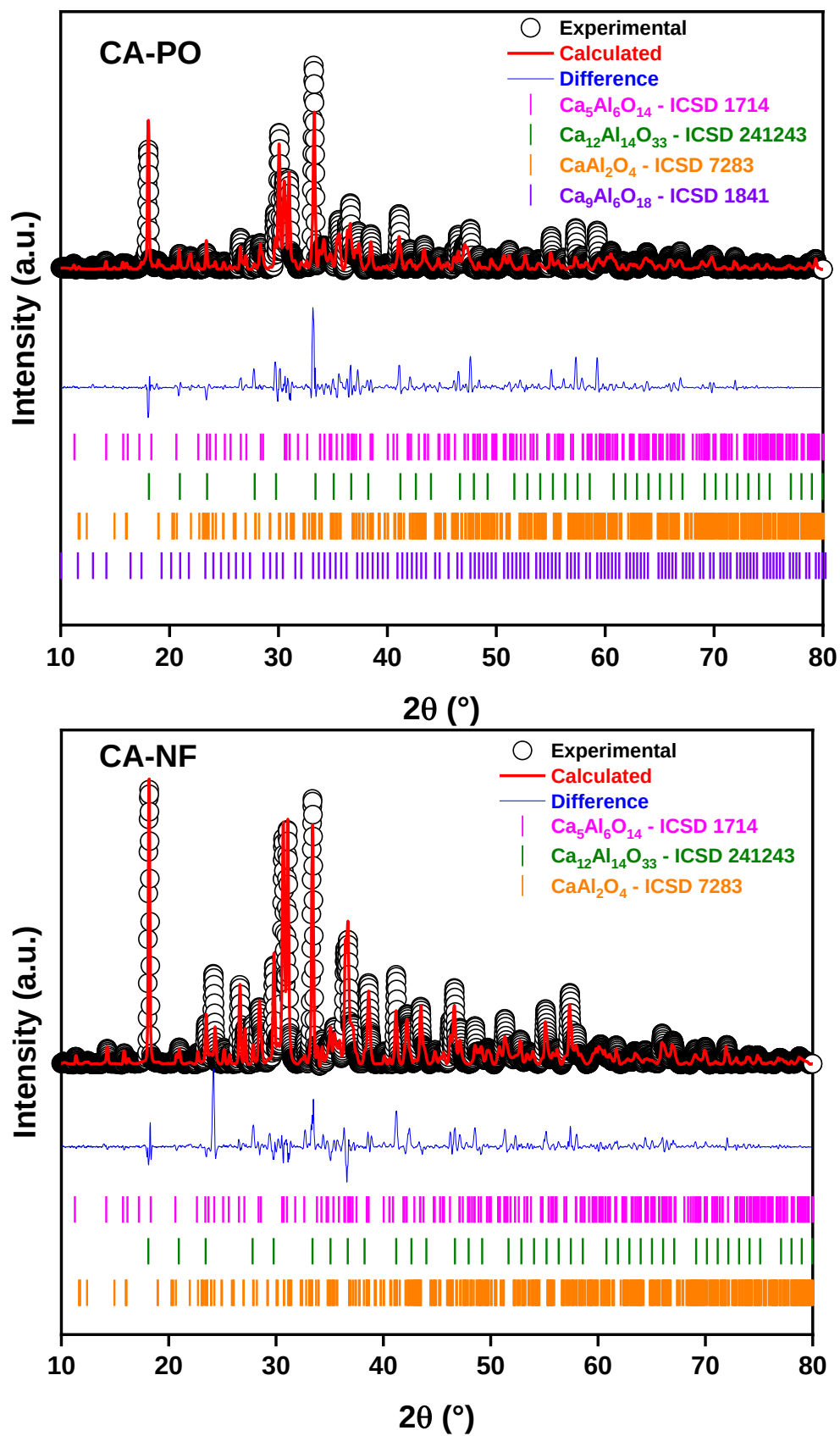
Após a preparação por reação do estado sólido entre o pó de conchas e alumina comercial, em moinho de bolas e calcinação a 1300 °C, o suporte de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (denominado CA-PO) foi submetido a difração de raios X, assim como o suporte de mesma composição preparado por Solution Blow Spinning (denominado como CA-NF). A Tabela III.2, apresenta os resultados do Refinamento de Rietveld aplicados aos difratograma de raios X.

Nos difratogramas apresentados na Figura III.5, observa-se que ambos os suportes são compostos por diferentes fases que compõe o sistema Ca-Al-O. A fase almejada $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, representa 30,95% da amostra CA-PO e 36,95% da amostra CA-NF. No entanto, como pode ser observado na Tabela III.2, a fase cristalina $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ é a mais quantitativamente representativa em ambas as amostras, e está associada como uma fase intermediária metaestável formada a temperaturas mais baixas (< 950 °C) que a necessária para formação da maienita. Provavelmente, a maior quantidade da fase intermediária $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ para a amostra CA-NF é resultado da menor temperatura de calcinação (900 °C) utilizada para manter a estrutura fibrilar durante a transformação do compósito obtido por SBS em fibras cerâmicas. Por outro lado, a maior temperatura de calcinação da amostra CA-PO (1300 °C), deveria ser capaz de fazer a transformação de $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ em $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, no entanto, como é possível observar nos resultados de DRX, além da fase intermediária $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ formada a baixas temperaturas, há a presença das fases $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ e CaAl_2O_4 que também são associadas como fases intermediárias na formação da maienita, mas em temperaturas mais elevadas, entre 930 e 1330 °C [198,199].

Tabela III.2 - Quantidades percentuais das fases cristalinas para os suportes de aluminato de cálcio, calculadas por Refinamento Rietveld a partir dos dados de difração de raios X.

Fase	$\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	CaAl_2O_4	$\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$	R_{wp}	R_{exp}
<i>Sistema</i>	<i>Ortorrômico</i>	<i>Cúbico</i>	<i>Monoclínico</i>	<i>Cúbico</i>	(%)	(%)
CA-PO	31,91	30,94	23,72	13,42	68,66	4,93
CA-NF	51,16	36,95	11,88	-	49,50	5,47

Figura III.5 - Padrões de difração de raios X dos suportes preparados por reação do estado sólido (CA-PO) e por SBS (CA-NF).



Estes resultados indicam que provavelmente existem diferentes caminhos com fases intermediárias para formação de maienita de acordo com a temperatura de calcinação. Os cristais largos do aluminato tricálcico dificultam a formação da maienita [198,200], em que a menor presença da fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ pode afetar propriedades de oxirredução do catalisador. A estrutura cristalina da maienita possui a habilidade de “estocar” oxigênios livres (O^{2-}) que podem migrar para a superfície, favorecendo a oxidação de possíveis depósitos de carbono, evitando assim, a desativação do catalisador [201]. Fases correspondentes ao óxido de cálcio e o óxido de alumínio não foram detectadas nos difratogramas da Figura III.5, indicando que ambos os métodos de preparação dos suportes foram eficientes em obter aluminatos de cálcio.

A Figura III.6, ilustra as isotermas de adsorção de N_2 a -196°C dos suportes preparados por reação de estado sólido e SBS. Os resultados de área superficial específica e volume do poro específico calculados por BET a partir dos dados da adsorção de N_2 estão apresentados na Tabela III.3. De acordo com a classificação [202], as isotermas apresentadas são do tipo III, característico de materiais não porosos ou possivelmente macroporoso e com baixa energia de adsorção, com histerese de acordo com a classificação da IUPAC do tipo H1 que pode ser interpretado como poros uniformes e sem canais interconectados.

Figura III.6 - Isotermas de adsorção e dessorção dos suportes CA-NF e CA-PO.

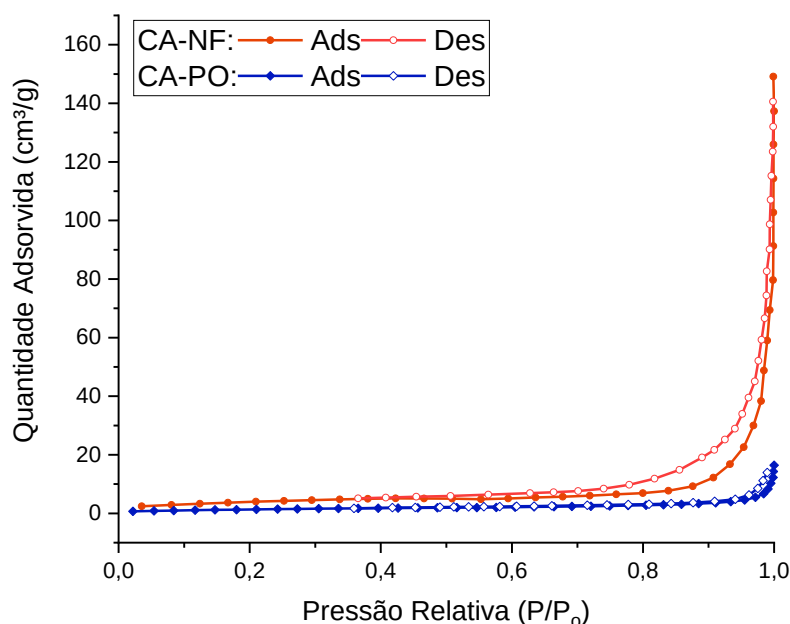
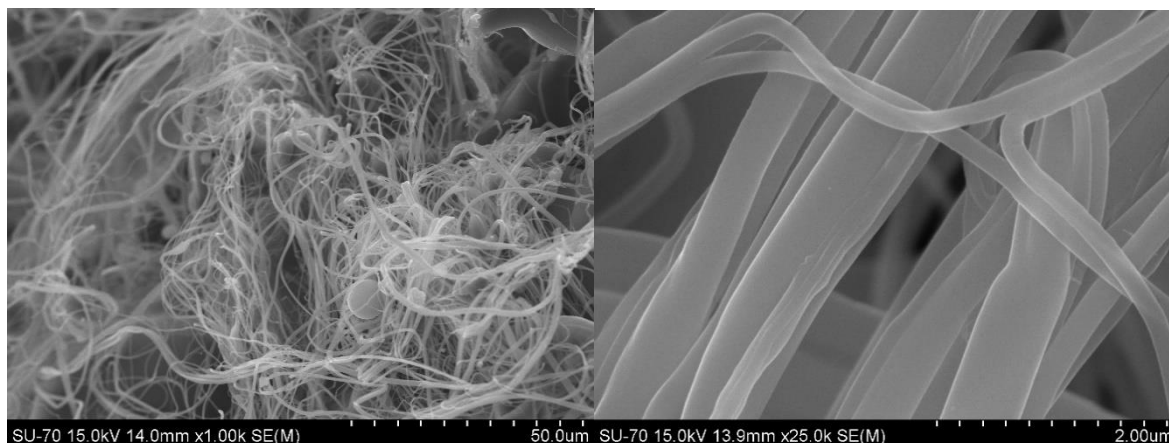


Tabela III.3 - Área superficial e Volume do poro calculados por BET para suportes de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

	Área superficial específica (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)
CA-PO	5,15	0,015
CA-NF	14,79	0,107

O suporte CA-NF preparado por SBS apresenta maior área superfície específica e volume de poro quando comparado ao suporte CA-PO preparado por reação do estado sólido. Quando comparados a literatura [198], os resultados obtidos no presente trabalho são positivos, especialmente, no caso do suporte CA-NF. Para a produção de fibras cerâmicas por SBS, foi necessário produzir uma fibra precursora compósita de PVP e nitratos de cálcio e alumínio, seguida da calcinação para a retirada do PVP e cristalização do material cerâmico. Assim, a maior área superficial da amostra CA-NF pode estar relacionada tanto a formação de nanoestruturas quanto a degradação térmica do PVP que gera espaços vazios de predominância macroporosa.

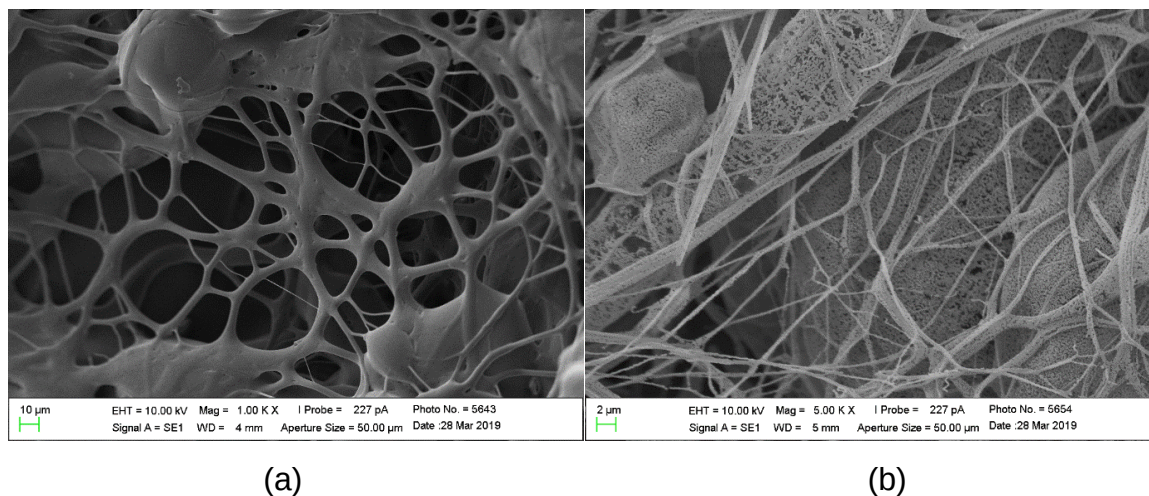
Figura III.7 - Imagens de MEV de nanofibras de PVP preparadas pela técnica SBS utilizando um aerógrafo como matriz de fiação.



A Figura III.7 representa a morfologia de fibras preparadas com auxílio de um aerógrafo contendo 10% PVP em solução de etanol/DMF, preparadas sob as mesmas condições de preparação do suporte CA-NF. Como pode ser observado, as fibras de PVP possuem textura com aspecto homogêneo, sem a presença de grandes quantidades de aglomerados circulares em forma de “contas”, conhecidos por “*beads*”. No entanto, a adição dos nitratos de cálcio e alumínio para formar fibras

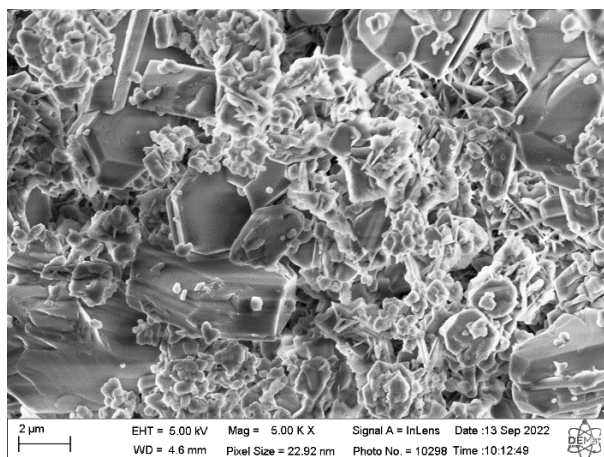
compósitas precursoras das fibras cerâmicas, leva a uma alteração significativa na morfologia das fibras coletadas, na qual a presença de *beads* é expressiva em relação a formação de estruturas fibrilares. Esta alteração na morfologia, pode estar associada ao aumento da característica hidrofílica da amostra devido a presença do cálcio que pode reagir facilmente com a umidade do ambiente, dificultando assim o alongamento da solução polimérica logo na saída do bico de extrusão do aerógrafo. Deste modo, a solução polimérica é ejetada em gotículas que são coletadas formando *beads* intercaladas com fibras, como pode ser observado na Figura III.8. Ao realizar a etapa de calcinação do compósito Ca-Al-PVP, o material polimérico é retirado adequadamente por degradação térmica de tal forma que a estrutura fibrilar se mantenha durante a cristalização das fases cerâmicas, e o produto final seja composto de formações fibrilares de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ com textura superficial porosa que favorece o acesso de gases ao interior da amostra Figura III.8.

Figura III.8 - Morfologia de fibras de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ produzidas por SBS antes (a) a etapa de calcinação e após a calcinação a 900 °C (b).



Para o suporte preparado com as conchas de marisco, CA-PO, a baixa área superficial específica dessa amostra é coerente com a morfologia observada na Figura III.8. Partículas de diferentes formatos e tamanhos estão representadas, assim como a ausência de porosidade ou macroporosidade. Tal característica pode estar associada tanto ao método de preparação por reação do estado sólido, assim como, a elevada temperaturas de calcinação necessária para cristalização da amostra na fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Figura III.9 - Imagem de MEV do suporte preparado por reação do estado sólido.



III.3.2 - Caracterização dos catalisadores a base de níquel

Os suportes preparados por reação do estado sólido e Solution Blow Spinning, foram submetidos a impregnação via úmida seguida de etapa de calcinação a 800 °C, com solução de nitrato de níquel, para obter catalisadores com composição final contendo 15% de Ni suportado em $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. A técnica SBS também foi utilizada para produzir em uma única etapa um catalisador fibrilar contendo a fase ativa de níquel, isto é, na etapa inicial da preparação da solução polimérica os nitratos de cálcio, alumínio e níquel foram adicionados ao mesmo tempo para produção da fibra cerâmica já contendo a fase ativa, após etapa de calcinação a 900 °C. Na nomenclatura dos catalisadores, foram adicionados o prefixo “Ni.” como indicativo do metal utilizado como fase ativa, seguido da composição do suporte (CA = $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), morfologia obtida pelo método de preparação (PO = reação do estado sólido; NF = SBS), finalizando com o sufixo “W” para indicar que o níquel foi incorporado por via úmida ou “O” para indicar a incorporação do níquel em uma etapa. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, MEV XPS e cálculo da área superficial por BET.

Nos difratogramas de raios X apresentados na Figura III.10, não há a presença de fases intermediárias a formação da maienita para ambas as amostras que foram submetidas a etapa de impregnação a úmido. Quando comparado aos difratogramas dos suportes CA-PO e CA-NF, a fase de aluminato de cálcio majoritária consiste em $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, indicando que o processo de impregnação a úmido foi capaz de eliminar as fases intermediárias devido a reidratação dos suportes. É provável que a formação

de $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ durante o processo de reidratação, promova uma rápida formação de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ a temperaturas mais baixas e a um consumo total do óxido de alumínio, resultando em um excedente de óxido de cálcio presente tanto nos padrões de raios X do para o Ni.CA-POW quanto para Ni.CA-NFW. A formação de NiAl_2O_4 , não foi detectada nos catalisadores preparados, independentemente do método de preparação. No entanto, devido a característica polifásica das amostras e as diferenças na quantidade da fase de NiO entre os catalisadores preparados pelo mesmo método, a presença do espinélio NiAl_2O_4 não pode ser totalmente descartada. A hipótese levantada é que a maior presença da fase CaO na amostra Ni.CA-NFW combinado com menor teor da fase NiO, indique que o Al_2O_3 necessário para formar o aluminato de cálcio tenha reagido com o óxido de níquel e formado o aluminato de níquel em teores não detectáveis por difração de raios X.

Figura III.10 - Padrão de difração de raios X de catalisador de níquel impregnado via úmida em suporte preparados por reação do estado sólido (Ni.CA-POW).

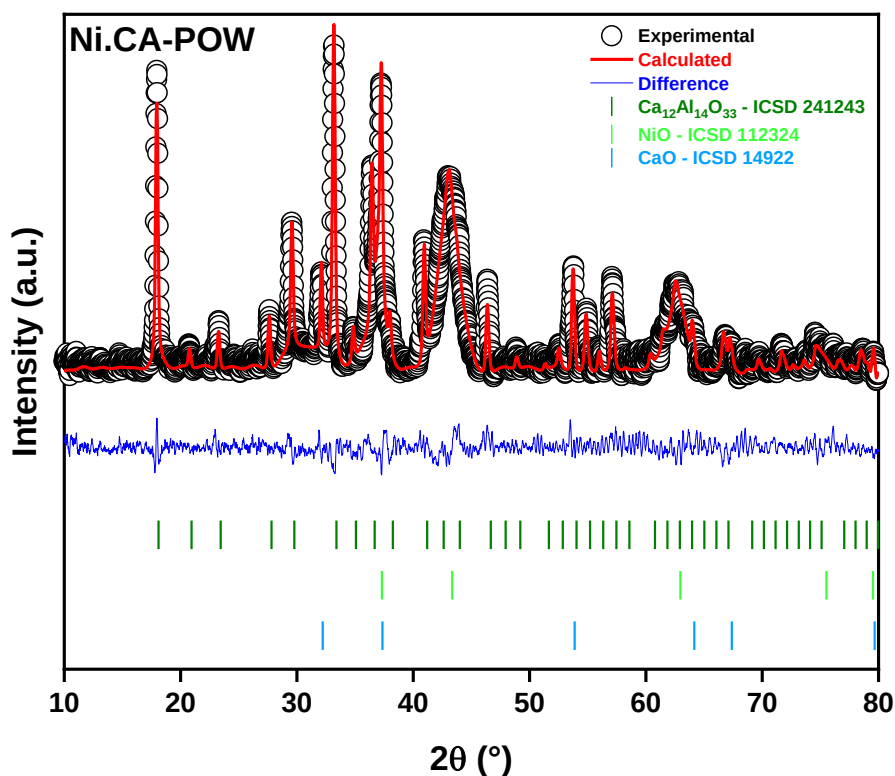


Figura III.11 - Padrão de difração de raios X de catalisador de níquel impregnado via úmida em suporte preparados por SBS (Ni.CA-NFW).

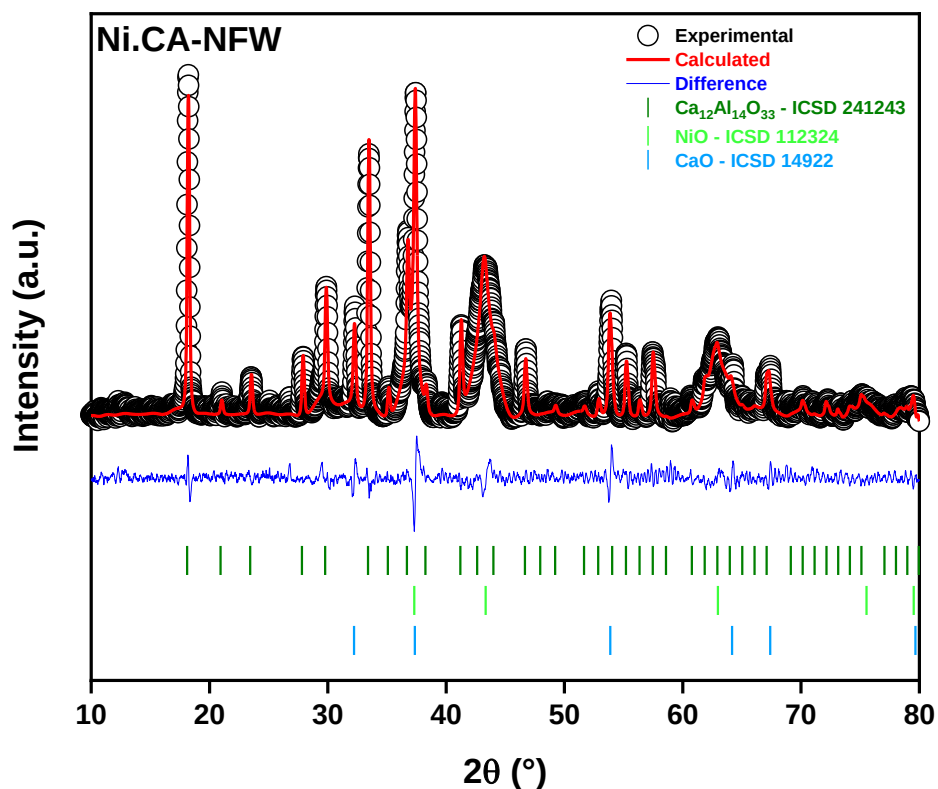
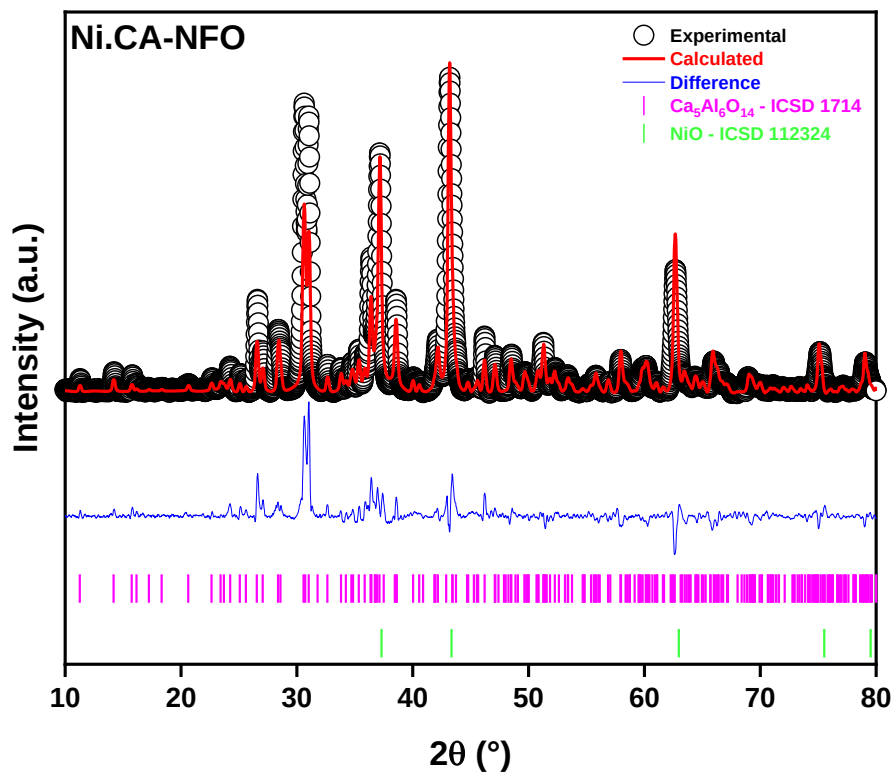


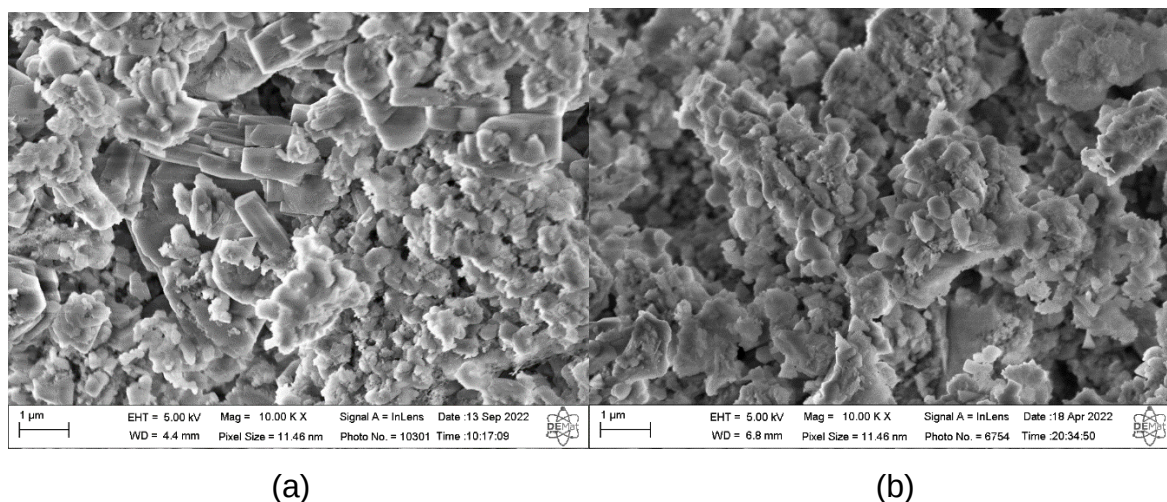
Figura III.12 - Padrão de difração de raios X de catalisador de níquel adicionado em uma etapa na solução polimérica utilizada para a produção de fibras por SBS (Ni.CA-NFO).

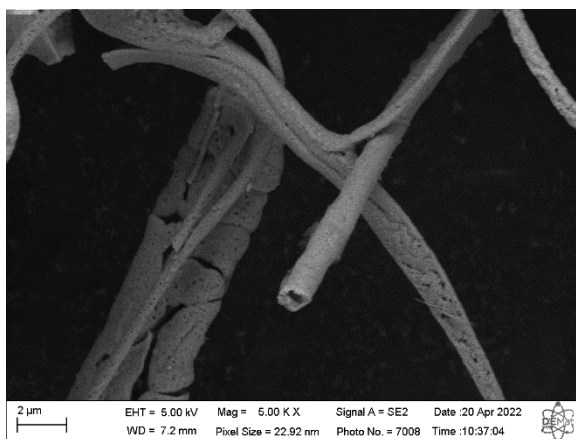


Para o catalisador fibrilar preparado por SBS em uma única etapa Figura III.12, a fase maienita não está presente, sendo a amostra Ni.CA-NFO essencialmente composta pelas fases $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ e NiO. Este resultado, sugere que a temperatura de calcinação empregada para retirada do PVP e cristalização do aluminato de cálcio, não foi elevada ou longa o suficiente para iniciar a formação de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Por outro lado, a morfologia da amostra se manteve com estrutura fibrilar de superfície com textura porosa e oca, como pode ser observado na micrografia apresentada na Figura III.13.(c).

A morfologia dos catalisadores impregnados via úmida também estão apresentadas na Figura III.13. Pode-se observar que a escolha do método de adição da fase ativa no suporte de nanofibras CA-NF, não foi o mais eficiente para manter a estrutura fibrilar do suporte Figura III.13.(b). A etapa de hidratação do suporte seguida da calcinação, destruiu a fibras formadas por SBS, porém, deu origem a partículas de menor diâmetro, com formas mais homogêneas e apresentado certa porosidade quando comparada a amostra Ni.CA-POW, caracterizada pela presença de partículas com grandes aglomerados que podem dificultar o acesso aos sítios ativos durante a reação de reforma.

Figura III.13 - Imagens de MEV dos catalisadores a base de Ni.





(c)

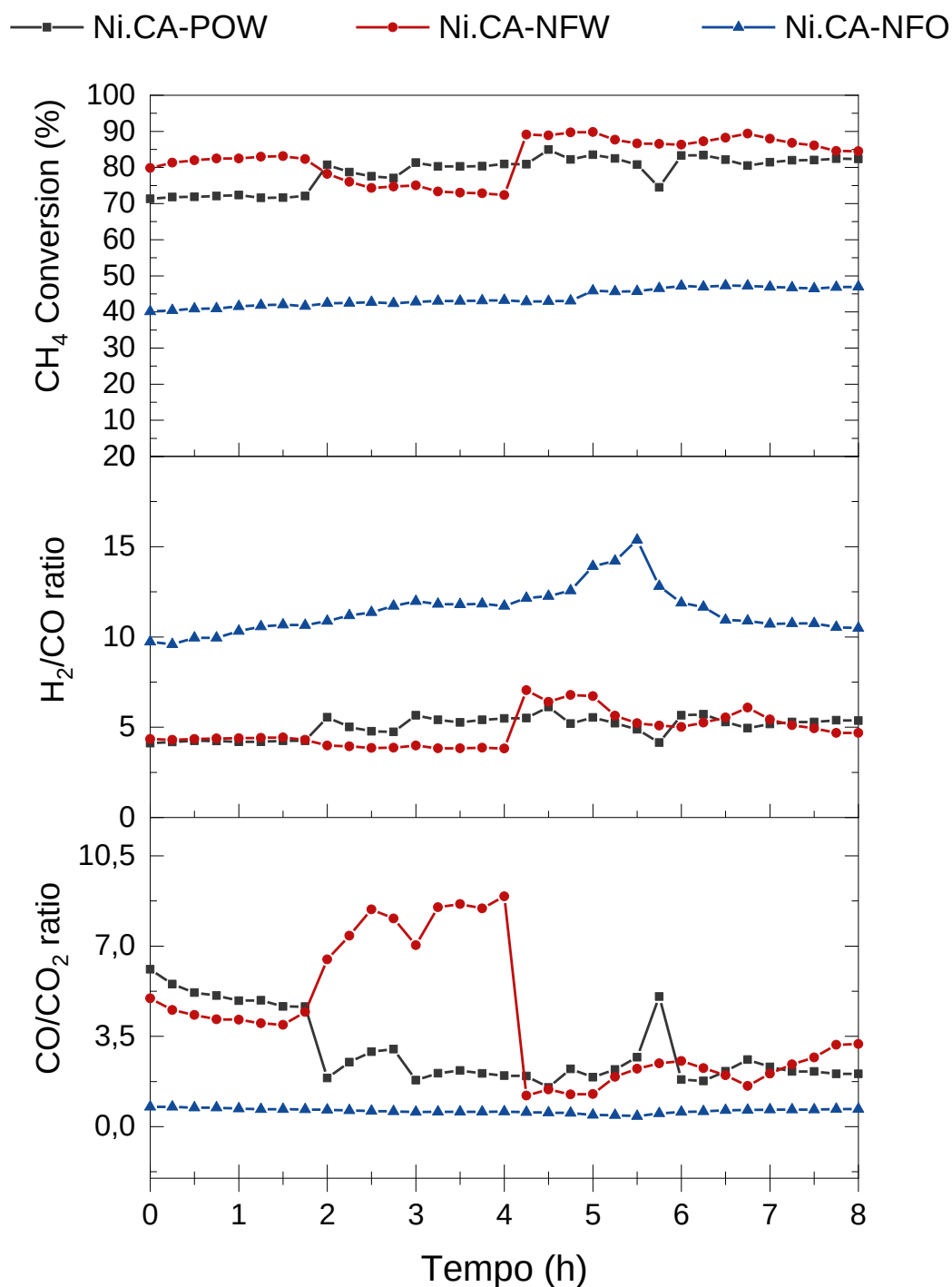
III.3.3 - Atividade Catalítica dos catalisadores de Ni- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Os catalisadores foram submetidos a ensaios catalíticos de estabilidade durante 8 horas de teste, a 650 °C e diferentes proporções de vapor de água/metano ($\text{H}/\text{C} = 1$ e 3). Os resultados para conversão do metano, razão de H_2/CO e razão CO/CO_2 dos testes conduzidos em atmosfera H/C igual a 1 estão apresentados na Figura III.14.

Pode-se observar que todos os catalisadores se mantiveram ativos durante todo o tempo de teste, apresentando conversões de metano entre 40% e 90%. O catalisador Ni.CA-NFO apresentou as menores taxas de conversões de CH_4 (entre 40 e 50%), enquanto o catalisador Ni.CA-NFW apresentou as maiores taxas de conversão nas duas primeiras horas (aproximadamente 80%), seguido de um decaimento e por fim estabilizando acima de 85% de conversão de CH_4 . A amostra Ni.CA-POW, manteve as taxas de conversão de CH_4 estáveis em 70% nas duas primeiras horas, e em seguida, as taxas de conversão se mantiveram estáveis em torno de 80%.

De acordo com a reação de reforma a vapor de metano (reação I), a proporção entre o hidrogênio e o monóxido de carbono produzido deve ser igual quando em estado de equilíbrio. Porém, como a reação (I) é sempre acompanhada da reação de deslocamento de gás-água (II), a proporção entre H_2 e CO se altera, favorecendo a produção de hidrogênio devido ao consumo de CO na presença de vapor de água, acompanhada da produção de CO_2 .

Figura III.14 – Atividade catalítica sob condições de reforma a vapor do metano em teste de estabilidade por 8 horas a 650 °C. Resultados de conversão de CH₄, razão H₂/CO e razão CO/CO₂ dos catalisadores a base de níquel e suportados em Ca₁₂Al₁₄O₃₃ preparados por diferentes metodologias de produção de suporte e catalisadores.



Como pode ser observado nos resultados da Figura III.14, a razão H₂/CO se mantém acima de 3, indicando que de fato ocorre a reação de WGS para todas as amostras. Entre as amostras Ni.CA-POW e NI.CA-NFW preparadas por impregnação a úmido, é possível observar pequenas flutuações na proporção de H₂/CO ao longo

do período de teste, no entanto, a variação na proporção do CO e CO₂ produzido é mais pronunciada e pode dar um indicativo do momento em que a reação WGS passa a contribuir de forma mais efetiva.

O catalisador Ni.CA-POW, apresenta um aumento na conversão de CH₄ a partir de 2 horas, acompanhada de um aumento da razão H₂/CO e uma redução na razão CO/CO₂, no mesmo instante. Estes resultados sugerem que além da reação de reforma, a reação de deslocamento de água passa a ser mais ativa e leva a uma maior emissão de CO₂ e produção de H₂. Já para o catalisador de Ni.CA-NFW, apesar de apresentar um leve decréscimo na conversão de CH₄, a razão H₂/CO apresenta pouca flutuação até aproximadamente 4 horas de teste. O aumento da razão CO/CO₂ a partir de 2 horas de teste do catalisador Ni.CA-NFW seguido de um acentuado decréscimo após 4 h e o aumento na razão H₂/CO no mesmo momento, sugerem que houve um acúmulo de CO no meio reacional até o momento em que a reação WGS entrou em maior atividade a partir de 4 horas de teste.

A menor taxa de conversão de CH₄ da amostra Ni.CA-NFO pode estar relacionada a menor disponibilidade dos sítios ativos de níquel, devido a maior interação com a matriz de Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Além disso, a elevada razão H₂/CO em conjunto com a baixa proporção entre o CO/CO₂, indicam que a maior parte do monóxido de carbono produzido na reação de reforma é consumido na reação (II).

III.4 - Conclusão

Os resultados preliminares demonstraram que foi possível obter as composições desejadas, mesmo que houvesse a presença de fases secundárias do diagrama de fases para o aluminato de cálcio. A técnica de SBS foi efetiva para produzir nanofibras com as composições desejadas, de maior área superficial e apresentando porosidade superficial. Também foi possível obter catalisadores de fibras preparados em uma única etapa por SBS. Os resultados aqui expostos evidenciam que o método de preparação do suporte pode afetar o comportamento catalítico de catalisadores a base de níquel incorporados via úmida. Os catalisadores sob as condições de testes de reforma a vapor do metano se mantiveram ativos durante as 8 horas de testes a uma temperatura de 650 °C, em H₂O/CH₄ igual a 1. As conversões de metano foram superiores para as amostras impregnadas via úmido, no entanto, para a amostra de

fibras preparadas por SBS já contendo a fase ativa, as taxas de conversão de metano ficaram em 40%. Essa discrepância pode estar relacionada a uma maior dificuldade de ativação das espécies metálicas devido a maior interação entre o Ni e o suporte de aluminato de cálcio. O estudo preliminar dos dados de caracterização dos catalisadores após testes catalíticos não foram publicados no presente trabalho, mas indicam que a perda de massa calculada a partir dos resultados de TG do material resultante dos testes de catalise é mais pronunciada para a amostras com o suporte preparado por reação do estado sólido (15,5 % de perda de massa). Os resultados de DRX não evidenciam a presença de carbono cristalino, indicando que as amostras preparadas no presente trabalho preveniram a deposição de carbono e desativação do catalisador.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstrou a capacidade da técnica de *Solution Blow Spinning* em produzir nanofibras compósitas, que quando submetidas a degradação térmica do polímero, resultaram em nanofibras cerâmicas com boas propriedades para aplicação como catalisadores heterogêneos nas reações de reforma do metano. Os catalisadores fibrilares a base de níquel preparados com diferentes materiais de suporte apresentam desempenho catalítico superior quando comparado aos seus pares preparados por métodos convencionais de síntese.

As fibras de Ni-CeO₂ de diâmetro médio de 310 nm, com morfologia tubular oca e fases uniformemente distribuídas, apresentou um bom desempenho em relação a sua atividade catalítica e estabilidade contra desativação sob ensaios de estabilidade de 30h, na reforma a seco do metano a 700 °C. A resistência contra a formação de depósitos de carbono e sinterização das partículas da fase ativa forma atribuídas a boa dispersão do Ni sobre o suporte de CeO₂. Observou-se o desempenho superior na performance catalítica nas condições de reação SMR/DRM para os catalisadores fibrilares de CoNi-MgAl₂O₄ preparados SBS em testes de estabilidade durante 12h, a 700°C. O catalisador preparado por SBS apresentou melhores conversões de CH₄ e maior seletividade de H₂ entre todos os catalisadores testados na reforma a vapor do metano. Além disso, NF também apresentou o melhor desempenho em relação as conversões de CH₄ e CO₂, tendo se mantendo estável durante todo o período de teste por DMR. A ausência de grandes depósitos de carbono que causem a desativação do catalisador, é atribuída tanto à morfologia fibrilar que impede o acúmulo do carbono, como as boas propriedades de redução e interação do metal com o suporte. A produção de suportes de aluminatos de cálcio de composição Ca₁₂Al₁₄O₃₃, foi realizada com sucesso utilizando a técnica de SBS, em temperaturas de calcinação inferiores que o suporte preparado por reação de estado sólido. Os catalisadores impregnados a úmido se mantiveram estáveis ao longo das 8h de teste de estabilidade sob a reforma a vapor do metano.

Diante dos aspectos relacionados ao desempenho catalítico nas condições das reações de reforma do metano e os resultados obtidos neste trabalho, mostrou-se que o uso de nanofibras preparadas por SBS pode ser favorável contra a desativação dos catalisadores, resultando em um maior tempo de vida útil aliada a boa produção de

hidrogênio e gás de síntese. Destaca-se que a abordagem explanada neste trabalho é inovadora na literatura e pode ser expandida para outros tipos de materiais, devido a flexibilidade da técnica de *Solution Blow Spinning* na produção de materiais unidimensionais com diferentes morfologias.

5.1 – Perspectivas e Sugestões

- Avaliar a capacidade de captura de CO₂ de nanofibras preparadas por SBS com suporte adsorbante a base de aluminatos de cálcio;
- Estudar o comportamento de catalisadores fibrilares nas condições de reforma a vapor do metano otimizada por adsorção de CO₂;
- Aplicar os catalisadores fibrilares em condições de reação ao longo prazo, isto é, mais de 30h de reação;
- Aumentar a produção de catalisadores fibrilares produzidos com múltiplas matrizes de fiação de SBS, e estudar a microestrutura formada;
- Investigar a possibilidade de incorporar resíduos industriais (como o de conchas de marisco) em soluções poliméricas precursoras destinada a produção de nanofibras cerâmicas por SBS;
- Realizar o estudo *in situ* da cristalização do carbono depositado em catalisadores fibrilares;
- Reduzir as temperaturas de operação de reforma do metano, sem gerar perda no desempenho catalítico, através da manipulação das propriedades de nanofibras preparadas por SBS.

REFERÊNCIAS

- [1] Zou C, Ma F, Pan S, Lin M, Zhang G, Xiong B, et al. Earth energy evolution, human development and carbon neutral strategy. *Petroleum Exploration and Development* 2022;49:468–88. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(22\)60040-5](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(22)60040-5).
- [2] Framework Convention on Climate Change. Paris Agreement, Paris: United Nations; 2015.
- [3] IPCC, Portner HO, Roberts DC, Tignor M, Poloczanska ES, Mintenbeck K, et al. Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the IPCC Sixth Assessment Report. Cambridge, New York: Jean; 2022. <https://doi.org/10.1017/9781009325844>.
- [4] United Nations Environment Programme and Climate and Clean Air Coalition, Ravishankara AR, Kuylenstierna JCI, Michalopoulou E. Global Methane Assessment: Benefits and Costs of Mitigating Methane Emissions. Nairobi: 2021.
- [5] COP26 United Nations Climate Change. The Glasgow Climate Pact. 2021.
- [6] Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy: An overview. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:3847–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [7] Noh YS, Lee KY, Moon DJ. Hydrogen production by steam reforming of methane over nickel based structured catalysts supported on calcium aluminate modified SiC. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:21010–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.287>.
- [8] Carapellucci R, Giordano L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. *J Power Sources* 2020;469. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228391>.
- [9] Balat M. Possible methods for hydrogen production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 2009;31:39–50. <https://doi.org/10.1080/15567030701468068>.
- [10] Kalamaras CM, Efstathiou AM. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy* 2013;2013:1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>.
- [11] Wang Y, Yao L, Wang S, Mao D, Hu C. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. *Fuel Processing Technology* 2018;169:199–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.007>.
- [12] Xu P, Zhou ZM, Zhao C, Cheng Z. Ni/CaO-Al₂O₃ bifunctional catalysts for sorption-enhanced steam methane reforming. *AIChE Journal* 2014;60:3547–56. <https://doi.org/10.1002/aic.14543>.
- [13] Khajenoori M, Rezaei M, Meshkani F. Dry reforming over CeO₂-promoted Ni/MgO nano-catalyst: Effect of Ni loading and CH₄/CO₂ molar ratio. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015;21:717–22. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.043>.
- [14] Navarro RM, Guil-Lopez R, Fierro JLG, Mota N, Jiménez S, Pizarro P, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. *J Anal Appl Pyrolysis* 2018;134:362–70. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.001>.
- [15] Debecker DP, Gaigneaux EM, Busca G. Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. *Chemistry - A European Journal* 2009;15:3920–35. <https://doi.org/10.1002/chem.200900060>.
- [16] Sikander U, Sufian S, Salam MA. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19851–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>.

- [17] Dębek R, Zubek K, Motak M, Galvez ME, Da Costa P, Grzybek T. Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature. *Comptes Rendus Chimie* 2015;18:1205–10. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.04.005>.
- [18] Carvill BT, Hufton JR, Anand M, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process. *AIChE Journal* 1996;42:2765–72. <https://doi.org/10.1002/aic.690421008>.
- [19] Harrison DP. Sorption-enhanced hydrogen production: A review. *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, 2008, p. 6486–501. <https://doi.org/10.1021/ie800298z>.
- [20] Dou B, Wang C, Song Y, Chen H, Jiang B, Yang M, et al. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;53:536–46. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.068>.
- [21] Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chem Rev* 2019;119:5298–415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
- [22] Wen S, Liang M, Zou R, Wang Z, Yue D, Liu L. Electrospinning of palladium/silica nanofibers for catalytic applications. *RSC Adv* 2015;5:41513–9. <https://doi.org/10.1039/c5ra02660a>.
- [23] Lee YL, Kim HY, Kim KJ, Hong GR, Shim JO, Ju YW, et al. Nanofiber structured oxygen defective CoFe₂O_{4-x} catalyst for the water-gas shift reaction in waste-to-hydrogen processes. *Int J Hydrogen Energy* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.175>.
- [24] Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *J Appl Polym Sci* 2009;113:2322–30. <https://doi.org/10.1002/app.30275>.
- [25] IPCC, Masson-Delmotte V, P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, et al. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Working Group I. Contribution to the IPCC Sixth Assessment Report*. Cambridge; New York: 2021. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>.
- [26] Steffen W, Grinevald J, Crutzen P, McNeill John. The Anthropocene: conceptual and historical perspectives. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2011;369:842–67. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0327>.
- [27] Gałuszka A, Migaszewski ZM, Namieśnik J. The role of analytical chemistry in the study of the Anthropocene. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2017;97:146–52. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.017>.
- [28] Shukla PR, Skea J, Reisinger A, Slade R, Fradera R, Pathak M, et al. *Working Group III: Climate Change 2022 - Sixth Assessment*. 2022.
- [29] IPCC, Shukla PR, Skea J, Slade R, al Khourdajie A, van Diemen R, et al. *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the IPCC Sixth Assessment Report*. Cambridge, New York: 2022. <https://doi.org/10.1017/9781009157926>.
- [30] Liu Y, Ma R, Guan C, Chen B, Zhang B. Global trade network and CH₄ emission outsourcing. *Science of The Total Environment* 2022;803:150008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150008>.
- [31] Forster P, Alterskjaer K, Smith C, Colman R, Damon Matthews H, Ramaswamy V, et al. The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks and Climate Sensitivity. n.d. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.009>.
- [32] Chai X, Tonjes DJ, Mahajan D. Methane emissions as energy reservoir: Context, scope, causes and mitigation strategies. *Prog Energy Combust Sci* 2016;56:33–70. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.05.001>.
- [33] Mar KA, Unger C, Walderdorff L, Butler T. Beyond CO₂ equivalence: The impacts of methane on climate, ecosystems, and health. *Environ Sci Policy* 2022;134:127–36. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2022.03.027>.

- [34] Mathur S, Gosnell G, Sovacool BK, Furszyfer Del Rio DD, Griffiths S, Bazilian M, et al. Industrial decarbonization via natural gas: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options. *Energy Res Soc Sci* 2022;90. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102638>.
- [35] Seck GS, Hache E, Sabathier J, Guedes F, Reigstad GA, Straus J, et al. Hydrogen and the decarbonization of the energy system in europe in 2050: A detailed model-based analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022;167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112779>.
- [36] - International Energy Agency I. Global Hydrogen Review 2022. 2022.
- [37] Weger L, Abánades A, Butler T. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:720–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.029>.
- [38] Lapi T, Chatzimpiros P, Raineau L, Prinzhofer A. System approach to natural versus manufactured hydrogen: An interdisciplinary perspective on a new primary energy source. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:21701–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.039>.
- [39] Veziroğlu TN. Hydrogen & hydrogen energy creating the universe: Spin-Top Theory. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:6863–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.203>.
- [40] Royal Society of Chemistry. Hydrogen 2022. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen> (accessed April 21, 2022).
- [41] Xu X, Zhou Q, Yu D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology. *Int J Hydrogen Energy* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.261>.
- [42] Dillman KJ, Heinonen J. A 'just' hydrogen economy: A normative energy justice assessment of the hydrogen economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022;167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112648>.
- [43] Ajanovic A, Sayer M, Haas R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:24136–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>.
- [44] Baykara SZ. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:10605–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>.
- [45] Mishra K, Singh Siwal S, Kumar Saini A, Thakur VK. Recent update on gasification and pyrolysis processes of lignocellulosic and algal biomass for hydrogen production. *Fuel* 2023;332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126169>.
- [46] Paykani A, Chehrmonavari H, Tsolakis A, Alger T, Northrop WF, Reitz RD. Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation. *Prog Energy Combust Sci* 2022;90. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100995>.
- [47] Aziz MAA, Setiabudi HD, Teh LP, Annur NHR, Jalil AA. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2019;101:139–58. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.047>.
- [48] Dry ME. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. vol. 71. 2002.
- [49] El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. Hydrogen Production Technologies Overview. *Journal of Power and Energy Engineering* 2019;07:107–54. <https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007>.
- [50] Pérez-Moreno L, Soler J, Herguido J, Menéndez M. Stable hydrogen production by methane steam reforming in a two zone fluidized bed reactor: Experimental assessment. *J Power Sources* 2013;243:233–41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.197>.
- [51] Cai L, He T, Xiang Y, Guan Y. Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production. *Energy* 2020;207. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118296>.

- [52] Nieva MA, Villaverde MM, Monzón A, Garetto TF, Marchi AJ. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. *Chemical Engineering Journal* 2014;235:158–66. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.030>.
- [53] Rostrup-Nielsen JR, Christensen TS, Dybkjaer I. STEAM REFORMING OF LIQUID HYDROCARBONS. n.d.
- [54] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* 2008;33:554–70. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>.
- [55] Wang M, Tan X, Motuzas J, Li J, Liu S. Hydrogen production by methane steam reforming using metallic nickel hollow fiber membranes. *J Memb Sci* 2021;620. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118909>.
- [56] Katebah M, Al-Rawashdeh M, Linke P. Analysis of hydrogen production costs in Steam-Methane Reforming considering integration with electrolysis and CO₂ capture. *Clean Eng Technol* 2022;10. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100552>.
- [57] Hashemnejad SM, Parvari M. Deactivation and regeneration of nickel-based catalysts for steam-methane reforming. *Chinese Journal of Catalysis* 2011;32:273–9. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60175-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60175-1).
- [58] D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angewandte Chemie - International Edition* 2010;49:6058–82. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>.
- [59] Baharudin L, Rahmat N, Othman NH, Shah N, Syed-Hassan SSA. Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO₂ and CH₄ conversion via dry reforming process: A review. *Journal of CO₂ Utilization* 2022;61. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102050>.
- [60] Dan M, Mihet M, Lazar MD. Hydrogen and/or syngas production by combined steam and dry reforming of methane on nickel catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:26254–64. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.158>.
- [61] Hu Y, Liu L, Xu K, Song Y, Jing J, Zhang H, et al. Efficiency analysis of sorption-enhanced method in steam methane reforming process. *Carbon Resources Conversion* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2022.12.004>.
- [62] Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE Journal* 1999;45:248–56. <https://doi.org/10.1002/aic.690450205>.
- [63] Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. Hydrogen from methane in a single-step process. vol. 54. 1999.
- [64] Chen CH, Yu CT, Chen WH. Improvement of steam methane reforming via in-situ CO₂ sorption over a nickel-calcium composite catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:16655–66. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.284>.
- [65] Pecharaumporn P, Wongsakulphasatch S, Glinrun T, Maneedaeng A, Hassan Z, Assabumrungrat S. Synthetic CaO-based sorbent for high-temperature CO₂ capture in sorption-enhanced hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2019;20663–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.153>.
- [66] Zhu L, Li L, Fan J. A modified process for overcoming the drawbacks of conventional steam methane reforming for hydrogen production: Thermodynamic investigation. *Chemical Engineering Research and Design* 2015;104:792–806. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.022>.
- [67] Harrison DP. Calcium enhanced hydrogen production with CO₂ capture. *Energy Procedia*, vol. 1, 2009, p. 675–81. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.089>.

- [68] Ding Y, Alpay E. Adsorption-enhanced steam methane reforming. vol. 55. 2000.
- [69] Gupta H, Fan LS. Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:4035–42. <https://doi.org/10.1021/ie010867l>.
- [70] Ochoa-Fernández E, Haugen G, Zhao T, Rønning M, Aartun I, Børresen B, et al. Process design simulation of H₂ production by sorption enhanced steam methane reforming: Evaluation of potential CO₂ acceptors. *Green Chemistry* 2007;9:654–66. <https://doi.org/10.1039/b614270b>.
- [71] Zhang H, Zhen Q, Liu Y, Liu R, Zhang Y. One-step melt blowing process for PP/PEG micro-nanofiber filters with branch networks. *Results Phys* 2019;12:1421–8. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.012>.
- [72] Zhiming Z, Boya C, Zilong L, Jiawei W, Yaoshuai D. Spinning solution flow model in the nozzle and experimental study of nanofibers fabrication via high speed centrifugal spinning. *Polymer (Guildf)* 2020;205. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122794>.
- [73] Moriya A, Maruyama T, Ohmukai Y, Sotani T, Matsuyama H. Preparation of poly(lactic acid) hollow fiber membranes via phase separation methods. *J Memb Sci* 2009;342:307–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.005>.
- [74] Wang Y, Zheng M, Lu H, Feng S, Ji G, Cao J. Template synthesis of carbon nanofibers containing linear mesocage arrays. *Nanoscale Res Lett* 2010;5:913–6. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9562-9>.
- [75] Xue J, Xie J, Liu W, Xia Y. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. *Acc Chem Res* 2017;50:1976–87. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00218>.
- [76] Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials* 2004;16:1151–70. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>.
- [77] Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf)* 2008;49:2387–425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>.
- [78] Jentzsch E, Gül Ö, Öznergiz E. A comprehensive electric field analysis of a multifunctional electrospinning platform. *J Electrostat* 2013;71:294–8. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2012.12.007>.
- [79] Akampumuza O, Gao H, Zhang H, Wu D, Qin XH. Raising Nanofiber Output: The Progress, Mechanisms, Challenges, and Reasons for the Pursuit. *Macromol Mater Eng* 2018;303. <https://doi.org/10.1002/mame.201700269>.
- [80] Persano L, Camposeo A, Tekmen C, Pisignano D. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review. *Macromol Mater Eng* 2013;298:504–20. <https://doi.org/10.1002/mame.201200290>.
- [81] Tutak W, Gelven G, Markle C, Palmer XL. Rapid polymer fiber airbrushing: Impact of a device design on the fiber fabrication and matrix quality. *J Appl Polym Sci* 2015;132. <https://doi.org/10.1002/app.42813>.
- [82] Reys LL, Silva SS, Oliveira C, Neves NM, Martins A, Reis RL, et al. Angiogenic potential of airbrushed fucoidan/polycaprolactone nanofibrous meshes. *Int J Biol Macromol* 2021;183:695–706. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.166>.
- [83] Lou H, Han W, Wang X. Numerical study on the solution blowing annular jet and its correlation with fiber morphology. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:2830–8. <https://doi.org/10.1021/ie4037142>.
- [84] Zhuang X, Jia K, Cheng B, Guan K, Kang W, Ren Y. Preparation of Polyacrylonitrile Nanofibers by Solution Blowing Process. vol. 8. n.d.

- [85] Kolbasov A, Sinha-Ray S, Yarin AL, Pourdeyhi B. Heavy metal adsorption on solution-blown biopolymer nanofiber membranes. *J Memb Sci* 2017;530:250–63. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.019>.
- [86] Mota MF, Santos AMC, Farias RMC, Neves GA, Menezes RR. Synthesis and characterization of alumina fibers using solution blow spinning. *Ceramica* 2019;65:190–3. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742618>.
- [87] Daristotle JL, Behrens AM, Sandler AD, Kofinas P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:34951–63. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>.
- [88] Zhuang X, Shi L, Jia K, Cheng B, Kang W. Solution blown nanofibrous membrane for microfiltration. *J Memb Sci* 2013;429:66–70. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.036>.
- [89] Cerna Nahuis LE, Alvim Valente C, de Freitas Oliveira D, de Souza Basso NR, Antonio Malmonge J. Preparation and Characterization of Polymeric Microfibers of PLGA and PLGA/PPy Composite Fabricated by Solution Blow Spinning. *Macromol Symp* 2019;383. <https://doi.org/10.1002/masy.201800030>.
- [90] Silva TH, de Oliveira JE, de Medeiros ES. PVC micro and nanofibers produced via solution blow spinning. *Polimeros* 2015;25:229–35. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1694>.
- [91] Sabbatier G, Abadie P, Dieval F, Durand B, Laroche G. Evaluation of an air spinning process to produce tailored biosynthetic nanofibre scaffolds. *Materials Science and Engineering C* 2014;35:347–53. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.004>.
- [92] Abdal-Hay A, Hamdy AS, Lim JH. Facile preparation of titanium dioxide micro/nanofibers and tubular structures by air jet spinning. *Ceram Int* 2014;40:15403–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.028>.
- [93] Oliveira JE, Moraes EA, Costa RGF, Afonso AS, Mattoso LHC, Orts WJ, et al. Nano and submicrometric fibers of poly(D, L -lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. *J Appl Polym Sci* 2011;122:3396–405. <https://doi.org/10.1002/app.34410>.
- [94] Chen C, Townsend AD, Sell SA, Martin RS. Microchip-based 3D-cell culture using polymer nanofibers generated by solution blow spinning. *Analytical Methods* 2017;9:3274–83. <https://doi.org/10.1039/c7ay00756f>.
- [95] Khayet M, García-Payo MC, Qusay FA, Khulbe KC, Feng CY, Matsuura T. Effects of gas gap type on structural morphology and performance of hollow fibers. *J Memb Sci* 2008;311:259–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.041>.
- [96] da Silva Parize DD, Foschini MM, de Oliveira JE, Klamczynski AP, Glenn GM, Marconcini JM, et al. Solution blow spinning: Parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. *J Mater Sci* 2016;51:4627–38. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9778-x>.
- [97] Oliveira JE, Zucolotto V, Mattoso LHC, Medeiros ES. Multi-walled carbon nanotubes and poly(lactic acid) nanocomposite fibrous membranes prepared by solution blow spinning. *J Nanosci Nanotechnol* 2012;12:2733–41. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5730>.
- [98] Guan K, Zhuang X, Yan G, Cheng B. Fabrication and properties of polyurethane nanofibers nonwoven by solution blowing. *Adv Mat Res*, vol. 332–334, 2011, p. 1339–42. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.332-334.1339>.
- [99] Abdal-Hay A, Sheikh FA, Lim JK. Air jet spinning of hydroxyapatite/poly(lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2013;102:635–43. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.017>.

- [100] Magaz A, Roberts AD, Faraji S, Nascimento TRL, Medeiros ES, Zhang W, et al. Porous, Aligned, and Biomimetic Fibers of Regenerated Silk Fibroin Produced by Solution Blow Spinning. *Biomacromolecules* 2018;19:4542–53. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01233>.
- [101] Dadol GC, Kilic A, Tijing LD, Lim KJA, Cabatingan LK, Tan NPB, et al. Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. *Mater Today Commun* 2020;25. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101656>.
- [102] Huang Y, Song J, Yang C, Long Y, Wu H. Scalable manufacturing and applications of nanofibers. *Materials Today* 2019;28:98–113. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.04.018>.
- [103] Dai Y, Liu W, Formo E, Sun Y, Xia Y. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. *Polym Adv Technol* 2011;22:326–38. <https://doi.org/10.1002/pat.1839>.
- [104] Silva VD, Simões TA, Loureiro FJA, Fagg DP, Medeiros ES, Macedo DA. Electrochemical assessment of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanofibres obtained by Solution Blow Spinning. *Mater Lett* 2018;221:81–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.088>.
- [105] Li Z, Liu S, Song S, Xu W, Sun Y, Dai Y. Porous ceramic nanofibers as new catalysts toward heterogeneous reactions. *Composites Communications* 2019;15:168–78. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.07.004>.
- [106] Silva VD, Simões TA, Loureiro FJA, Fagg DP, Figueiredo FML, Medeiros ES, et al. Solution blow spun nickel oxide/carbon nanocomposite hollow fibres as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:14877–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.073>.
- [107] Cheng B, Tao X, Shi L, Yan G, Zhuang X. Fabrication of ZrO_2 ceramic fiber mats by solution blowing process. *Ceram Int* 2014;40:15013–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.104>.
- [108] Wang Z, Hu X, Dong D, Parkinson G, Li CZ. Effects of calcination temperature of electrospun fibrous $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on the dry reforming of methane. *Fuel Processing Technology* 2017;155:246–51. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.001>.
- [109] Rotta M, Zadorosny L, Carvalho CL, Malmonge JA, Malmonge LF, Zadorosny R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. *Ceram Int* 2016;42:16230–4. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.152>.
- [110] Cena CR, Torsoni GB, Zadorosny L, Malmonge LF, Carvalho CL, Malmonge JA. BSCCO superconductor micro/nanofibers produced by solution blow-spinning technique. *Ceram Int* 2017;43:7663–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.065>.
- [111] Nascimento EP, Firmino HCT, Santos AMC, Sales HB, Silva VD, Macedo DA, et al. Facile synthesis of hollow F-doped SnO_2 nanofibers and their efficiency in ethanol sensing. *Journal of the American Ceramic Society* 2021;104:1297–308. <https://doi.org/10.1111/jace.17580>.
- [112] Silva VD, Nascimento EP, Grilo JPF, Simões TA, Menezes RR, Macedo DA, et al. Effect of two-step calcination on the formation of nickel oxide hollow nanofibers. *Open Ceramics* 2021;5. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100087>.
- [113] Silva VD, Simões TA, Grilo JPF, Medeiros ES, Macedo DA. Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis. *J Mater Sci* 2020;55:6648–59. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04481-1>.
- [114] Silva VD, Ferreira LS, Simões TA, Medeiros ES, Macedo DA. 1D hollow MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. *J Colloid Interface Sci* 2019;540:59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [115] Silva VD, Ferreira LS, Araújo AJM, Simões TA, Grilo JPF, Tahir M, et al. Ni and Ce oxide-based hollow fibers as battery-like electrodes. *J Alloys Compd* 2020;830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154633>.

- [116] Azhar Khan M, Zahir Khan M, Zaman K, Naz L. Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;29:336–44. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.091>.
- [117] Gao J, Hou H, Zhai Y, Woodward A, Vardoulakis S, Kovats S, et al. Greenhouse gas emissions reduction in different economic sectors: Mitigation measures, health co-benefits, knowledge gaps, and policy implications. *Environmental Pollution* 2018;240:683–98. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.011>.
- [118] Kumar A, Rana A, Sharma G, Sharma S, Naushad Mu, Mola GT, et al. Aerogels and metal–organic frameworks for environmental remediation and energy production. *Environ Chem Lett* 2018;16:797–820. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0723-x>.
- [119] Motevali A, Tabatabaee Koloor R. A comparison between pollutants and greenhouse gas emissions from operation of different dryers based on energy consumption of power plants. *J Clean Prod* 2017;154:445–61. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.219>.
- [120] Abdullah B, Abd Ghani NA, Vo DVN. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. *J Clean Prod* 2017;162:170–85. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.176>.
- [121] Aramouni NAK, Touma JG, Tarboush BA, Zeaiter J, Ahmad MN. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;82:2570–85. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>.
- [122] Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF. Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;45:710–44. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>.
- [123] Egawa C. Methane dry reforming reaction on Ru(001) surfaces. *J Catal* 2018;358:35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.010>.
- [124] Múnera JF, Irusta S, Cornaglia LM, Lombardo EA, Vargas Cesar D, Schmal M. Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid. *J Catal* 2007;245:25–34. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.008>.
- [125] Wisniewski M, Boréave A, Gélin P. Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}. *Catal Commun* 2005;6:596–600. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.05.008>.
- [126] Asami K, Li X, Fujimoto K, Koyama Y, Sakurama A, Kometani N, et al. CO₂ reforming of CH₄ over ceria-supported metal catalysts. *Catal Today* 2003;84:27–31. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00297-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00297-9).
- [127] Lv X, Chen J-F, Tan Y, Zhang Y. A highly dispersed nickel supported catalyst for dry reforming of methane. *Catal Commun* 2012;20:6–11. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.01.002>.
- [128] Sun J, Wang S, Guo Y, Li M, Zou H, Wang Z jun. Carbon dioxide reforming of methane over nanostructured Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catal Commun* 2018;104:53–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.021>.
- [129] Fajardo H V., Longo E, Mezalira DZ, Nuernberg GB, Almerindo GI, Collasiol A, et al. Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. *Environ Chem Lett* 2010;8:79–85. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0195-5>.
- [130] Aghamohammadi S, Haghighi M, Maleki M, Rahemi N. Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis* 2017;431:39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.012>.
- [131] Du X, Zhang D, Shi L, Gao R, Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012;116:10009–16. <https://doi.org/10.1021/jp300543r>.

- [132] Gonzalez-Delacruz VM, Ternero F, Pereñíguez R, Caballero A, Holgado JP. Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2010;384:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.027>.
- [133] Kim SS, Lee SM, Won JM, Yang HJ, Hong SC. Effect of Ce/Ti ratio on the catalytic activity and stability of Ni/CeO₂-TiO₂ catalyst for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal* 2015;280:433–40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.027>.
- [134] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria. *Appl Catal B* 2005;60:107–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.001>.
- [135] Odedairo T, Chen J, Zhu Z. Metal-support interface of a novel Ni-CeO₂ catalyst for dry reforming of methane. *Catal Commun* 2013;31:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.008>.
- [136] Gonzalez-Delacruz V, Holgado J, Pereniquez R, Caballero A. Morphology changes induced by strong metal-support interaction on a Ni-ceria catalytic system. *J Catal* 2008;257:307–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.009>.
- [137] Luisetto I, Tuti S, Romano C, Boaro M, Di Bartolomeo E. Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO₂: New insight on the role of dopants for CO₂ activation. *Journal of CO₂ Utilization* 2019;30:63–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.006>.
- [138] Liu L, Wang S, Guo Y, Wang B, Rukundo P, Wen S, et al. Synthesis of a highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst with enhanced catalytic performance for CO₂ reforming of methane by an electrospinning method. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:17361–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.151>.
- [139] Silva VD, Silva RM, Grilo JPF, Loureiro FJA, Fagg DP, Medeiros ES, et al. Electrochemical assessment of novel misfit Ca-cobaltite-based composite SOFC cathodes synthesized by solution blow spinning. *J Eur Ceram Soc* 2018;38:2562–9. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.044>.
- [140] Dahdah E, Abou Rached J, Aouad S, Gennequin C, Tidahy HL, Estephane J, et al. CO₂ reforming of methane over Ni_xMg_{6-x}Al₂ catalysts: Effect of lanthanum doping on catalytic activity and stability. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:12808–17. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.197>.
- [141] Chia-Ching W, Cheng-Fu Y. Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method. *Nanoscale Res Lett* 2013;8:1–5. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-33>.
- [142] Grosvenor AP, Biesinger MC, Smart RSC, McIntyre NS. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf Sci* 2006;600:1771–9. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>.
- [143] Campbell CT, Peden CHF. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science* (1979) 2005;309:713–4. <https://doi.org/10.1126/science.1113955>.
- [144] Maslakov KI, Teterin YA, Popel AJ, Teterin AY, Ivanov KE, Kalmykov SN, et al. XPS study of ion irradiated and unirradiated CeO₂ bulk and thin film samples. *Appl Surf Sci* 2018;448:154–62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077>.
- [145] Phokha S, Hunpratub S, Usher B, Pimsawat A, Chanlek N, Maensiri S. Effects of CeO₂ nanoparticles on electrochemical properties of carbon/CeO₂ composites. *Appl Surf Sci* 2018;446:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.209>.
- [146] Sarnecki A, Adamski P, Albrecht A, Komorowska A, Nadziejko M, Moszyński D. XPS study of cobalt-ceria catalysts for ammonia synthesis – The reduction process. *Vacuum* 2018;155:434–8. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.034>.
- [147] Li M, van Veen AC. Tuning the catalytic performance of Ni-catalysed dry reforming of methane and carbon deposition via Ni-CeO₂-x interaction. *Appl Catal B* 2018;237:641–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.032>.

- [148] Perez-Lopez OW, Senger A, Marcilio NR, Lansarin MA. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2006;303:234–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.024>.
- [149] Estephane J, Aouad S, Hany S, el Khoury B, Gennequin C, el Zakhem H, et al. CO₂ reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:9201–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.147>.
- [150] Zhang H, Sun Z, Hu YH. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021;149. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>.
- [151] Farsi A, Mansouri SS. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review. *Arabian Journal of Chemistry* 2016;9:S28–34. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.001>.
- [152] Liu C, Hong J, Zhang Y, Zhao Y, Wang L, Wei L, et al. Synthesis of γ -Al₂O₃ nanofibers stabilized Co₃O₄ nanoparticles as highly active and stable Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Fuel* 2016;180:777–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.006>.
- [153] Song H, Zhao Q, Zhou X, Cao Z, Luo M. Selection of highly active and stable Co supported SiC catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Effect of the preparation method. *Fuel* 2018;229:144–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.025>.
- [154] Osazuwa OU, Setiabudi HD, Rasid RA, Cheng CK. Syngas production via methane dry reforming: A novel application of SmCoO₃ perovskite catalyst. *J Nat Gas Sci Eng* 2017;37:435–48. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.060>.
- [155] Summa P, Świrk K, Wang Y, Samojeden B, Rønning M, Hu C, et al. Effect of cobalt promotion on hydrotalcite-derived nickel catalyst for CO₂ methanation. *Appl Mater Today* 2021;25. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101211>.
- [156] Budiman AW, Song SH, Chang TS, Shin CH, Choi MJ. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development. *Catalysis Surveys from Asia* 2012;16:183–97. <https://doi.org/10.1007/s10563-012-9143-2>.
- [157] Qin Z, Chen J, Xie X, Luo X, Su T, Ji H. CO₂ reforming of CH₄ to syngas over nickel-based catalysts. *Environ Chem Lett* 2020;18:997–1017. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00996-w>.
- [158] He L, Berntsen H, Ochoa-Fernández E, Walmsley JC, Blekkan EA, Chen D. Co-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like materials for hydrogen production by ethanol steam reforming. *Top Catal* 2009;52:206–17. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9157-1>.
- [159] Ji D, Xi N, Li G, Dong P, Li H, Li H, et al. Hydrotalcite-based Co_xNi_yAl_{1-x-y}O_x mixed oxide as a highly efficient catalyst for selective ethylbenzene oxidation. *Molecular Catalysis* 2021;508. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111579>.
- [160] Qi Y, Cheng Z, Zhou Z. Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics. *Chin J Chem Eng* 2015;23:76–85. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2013.11.002>.
- [161] Tanios C, Bsaibes S, Gennequin C, Labaki M, Cazier F, Billet S, et al. Syngas production by the CO₂ reforming of CH₄ over Ni–Co–Mg–Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:12818–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.120>.
- [162] Xie Y, Xie F, Wang L, Peng Y, Ma D, Zhu L, et al. Efficient dry reforming of methane with carbon dioxide reaction on Ni@Y₂O₃ nanofibers anti-carbon deposition catalyst prepared by electrospinning-hydrothermal method. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:31494–506. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.202>.
- [163] Herminio T, Cesário MR, Silva VD, Simões TA, Medeiros ES, Macedo DA, et al. CO₂ reforming of methane to produce syngas using anti-sintering carbon-resistant Ni/CeO₂ fibers produced by

solution blow spinning. *Environ Chem Lett* 2020;18:895–903. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00968-0>.

- [164] Navajas A, Campo I, Moral A, Echave J, Sanz O, Montes M, et al. Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. *Fuel* 2018;211:173–81. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.061>.
- [165] Abbas M, Sikander U, Mehran MT, Kim SH. Exceptional stability of hydrotalcite derived spinel Mg(Ni)Al₂O₄ catalyst for dry reforming of methane. *Catal Today* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.029>.
- [166] Muñoz M, Moreno S, Molina R. The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:10074–89. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.131>.
- [167] Du YK, Yang P, Mou ZG, Hua NP, Jiang L. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. *J Appl Polym Sci* 2006;99:23–6. <https://doi.org/10.1002/app.21886>.
- [168] Song X, Liu W, Wang J, Xu S, Liu B, Liu J, et al. Microstructural differences between electrospun alumina borate nanofibers prepared by solutions with different PVP contents. *Ceram Int* 2017;43:9831–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.163>.
- [169] Li L, Kang W, Zhao Y, Li Y, Shi J, Cheng B. Preparation of flexible ultra-fine Al₂O₃ fiber mats via the solution blowing method. *Ceram Int* 2015;41:409–15. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.085>.
- [170] Wan C, Shi Z, Huang M, Pan J, Luo R, Li D, et al. Influence of alloying on the catalytic performance of Ni–Al catalyst prepared from hydrotalcite-like compounds for methane decomposition. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:3833–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.186>.
- [171] Yan K, Xie X, Li J, Wang X, Wang Z. Preparation, Characterization, and Catalytical Application of MgCoAl-Hydrotalcite-Like Compounds. vol. 16. 2007.
- [172] Olszówka JE, Karcz R, Michalik-Zym A, Napruszewska BD, Bielańska E, Kryściak-Czerwenka J, et al. Effect of grinding on the physico-chemical properties of Mg-Al hydrotalcite and its performance as a catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone. *Catal Today* 2019;147–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.035>.
- [173] Gennequin C, Hany S, Tidahy HL, Aouad S, Estephane J, Aboukaïs A, et al. Influence of the presence of ruthenium on the activity and stability of Co–Mg–Al-based catalysts in CO₂ reforming of methane for syngas production. *Environmental Science and Pollution Research* 2016;23:22744–60. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7453-z>.
- [174] Zardin L, Perez-Lopez OW. Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: Effect of the catalyst activation with H₂ or CH₄. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:7895–907. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.153>.
- [175] Gennequin C, Siffert S, Cousin R, Aboukaïs A. Co-Mg-Al hydrotalcite precursors for catalytic total oxidation of volatile organic compounds. *Top Catal* 2009;52:482–91. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9183-7>.
- [176] García-Sancho C, Guil-López R, Pascual L, Maireles-Torres P, Navarro RM, Fierro JLG. Optimization of nickel loading of mixed oxide catalyst ex-hydrotalcite for H₂ production by methane decomposition. *Appl Catal A Gen* 2017;548:71–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.038>.
- [177] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015;87:1051–69. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- [178] Gennequin C, Safariamin M, Siffert S, Aboukaïs A, Abi-Aad E. CO₂ reforming of CH₄ over Co-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors. *Catal Today*, vol. 176, Elsevier B.V.; 2011, p. 139–43. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.029>.
- [179] Mahfouz R, Estephane J, Gennequin C, Tidahy L, Aouad S, Abi-Aad E. CO₂ reforming of methane over Ni and/or Ru catalysts supported on mesoporous KIT-6: Effect of promotion with Ce. *J Environ Chem Eng* 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104662>.
- [180] Zhang L, Wang F, Zhu J, Han B, Fan W, Zhao L, et al. CO₂ reforming with methane reaction over Ni@SiO₂ catalysts coupled by size effect and metal-support interaction. *Fuel* 2019;256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115954>.
- [181] Huang Y, Li X, Zhang Q, Vinokurov VA, Huang W. Carbon deposition behaviors in dry reforming of CH₄ at elevated pressures over Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO catalysts. *Fuel* 2022;310. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122449>.
- [182] Argyle M, Bartholomew C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* 2015;5:145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.
- [183] Schulz LA, Kahle LCS, Delgado KH, Schunk SA, Jentys A, Deutschmann O, et al. On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures. *Appl Catal A Gen* 2015;504:599–607. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.002>.
- [184] Wang Y, Wang H, Dam AH, Xiao L, Qi Y, Niu J, et al. Understanding effects of Ni particle size on steam methane reforming activity by combined experimental and theoretical analysis. *Catal Today* 2020;355:139–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.040>.
- [185] Kanki K, Maki H, Mizuhata M. Carbon dioxide absorption behavior of surface-modified lithium orthosilicate/potassium carbonate prepared by ball milling. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18893–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.158>.
- [186] Romero-Ibarra IC, Ortiz-Landeros J, Pfeiffer H. Microstructural and CO₂ chemisorption analyses of Li₄SiO₄: Effect of surface modification by the ball milling process. *Thermochim Acta* 2013;567:118–24. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.018>.
- [187] Vicente J, Montero C, Ereña J, Azkoiti MJ, Bilbao J, Gayubo AG. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:12586–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.093>.
- [188] Carvill BT, Hufton JR, Anand M, Sircar S. Sorption-Enhanced Reaction Process. *AIChE Journal* 1996;42:2765–72. <https://doi.org/10.1002/aic.690421008>.
- [189] Chen CH, Yu CT, Chen WH. Improvement of steam methane reforming via in-situ CO₂ sorption over a nickel-calcium composite catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.284>.
- [190] Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE Journal* 1999;45:248–56. <https://doi.org/10.1002/aic.690450205>.
- [191] Ding Y, Alpay E. Adsorption-enhanced steam-methane reforming. *Chem Eng Sci* 2000;55:3929–40. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00597-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00597-7).
- [192] Jaroniec M, Kruk M, Sayari A. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. vol. 117. Elsevier Masson SAS; 1998. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(98)81008-2).
- [193] Rajeswari A, Jackcina Stobel Christy E, Gopi S, Jayaraj K, Pius A. Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface. Elsevier Ltd; 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102665-6.00009-1>.
- [194] Gonçalves; M do C, Jr. SVC. Técnicas de Caracterização de Polímeros - Microscopia Eletrônica de Varredura. São Paulo: Artliber Editora; 2007.

- [195] Lécuyer C, Hutzler A, Amiot R, Daux V, Grosheny D, Otero O, et al. Carbon and oxygen isotope fractionations between aragonite and calcite of shells from modern molluscs. *Chem Geol* 2012;332–333:92–101. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.034>.
- [196] Meza-Trujillo I, Devred F, Gaigneaux EM. Production of high surface area mayenite (C12A7) via an assisted solution combustion synthesis (SCS) toward catalytic soot oxidation. *Mater Res Bull* 2019;119. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110542>.
- [197] di Giuliano A, Girr J, Massacesi R, Gallucci K, Courson C. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni–CaO materials supported on mayenite. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:13661–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.198>.
- [198] Bracciale MP, de Caprariis B, de Filippis P, Hernandez AD, Scarsella M. New synthetic route for the production of mayenite support to enhance Ni resistance to coke deposition in the reforming of tar model compounds. *Appl Catal A Gen* 2019;574:48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.029>.
- [199] Manera C, Perondi D, Barbieri RA, Barcellos T, Godinho M. Ultrasonication-promoted synthesis of Ni/mayenite for catalytic reforming of biomass tar. *Ultrason Sonochem* 2020;67. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105165>.
- [200] Eufinger JP, Schmidt A, Lerch M, Janek J. Novel anion conductors - Conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds C12A7:X (X = O, OH, Cl, F, CN, S, N). *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015;17:6844–57. <https://doi.org/10.1039/c4cp05442c>.
- [201] Cucciniello R, Intiso A, Castiglione S, Genga A, Proto A, Rossi F. Total oxidation of trichloroethylene over mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) catalyst. *Appl Catal B* 2017;204:167–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.035>.
- [202] Condon, James B. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory i. n.d.