

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
BACHARELADO EM QUÍMICA

Anderson Santos Francelino

Catalisadores de NiO/MgO-Al₂O₃ aplicados à conversão do biogás via reforma seca do metano: Um estudo sobre a influência do método de preparo

São Carlos

2025

Anderson Santos Francelino

Catalisadores de NiO/MgO-Al₂O₃ aplicados à conversão do biogás via reforma seca do metano: Um estudo sobre a influência do método de preparo

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisabete Moreira Assaf.

São Carlos

2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:
Data:



Documento assinado digitalmente
ANDERSON SANTOS FRANCELINO
Data: 11/07/2025 13:40:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Francelino, Anderson Santos

Catalisadores de NiO/MgO-Al₂O₃ aplicados à conversão do biogás via reforma seca do metano: um estudo sobre a influência do método de preparo / Anderson Santos Francelino. — São Carlos, 2025.
33 f.

Monografia (Bacharelado em Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2025.

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Catálise heterogênea. 2. Reforma seca do metano. 3. Biogás. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alexandre e Helena, pelo amor imenso e apoio incondicional. Sem seus sacrifícios, orientação e encorajamento, esta conquista não teria sido possível.

À minha companheira Thamara, que, mesmo distante, sempre esteve ao meu lado. Não há palavras para expressar minha gratidão por ter cuidado do nosso bem mais precioso, nossa filha Laura, nos momentos em que precisei me ausentar.

À minha filha Laura, que, mesmo sem compreender plenamente, esteve ao meu lado em toda a minha jornada. Nada se compara ao amor que sinto por você.

Aos amigos que fiz durante a graduação, por dividirem comigo os melhores e piores momentos ao longo de todos esses anos.

À Prof^a. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf, pelas diversas oportunidades, orientação e ensinamentos, que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional.

Aos meus colegas do Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea, pelo acolhimento e apoio, contribuindo diretamente para o desenvolvimento dos meus projetos.

À todos os docentes e funcionários do Instituto de Química de São Carlos, pelos ensinamentos e serviços prestados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento dos meus projetos de iniciação científica.

Ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo, pela infraestrutura oferecida e pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional.

RESUMO

O biogás, produto da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa por microrganismos, é uma fonte de energia renovável. Constituído majoritariamente por metano e dióxido de carbono, tem despertado grande interesse devido ao seu potencial como matéria prima para produção de compostos de maior valor agregado. Entre as tecnologias de valorização do biogás, a reforma seca do metano (RSM) tem se destacado como uma tecnologia promissora para sua conversão em gás de síntese, um insumo essencial na produção de combustíveis limpos, além de se configurar como uma estratégia eficaz para a mitigação das emissões atmosféricas. Apesar disso, a RSM ainda é considerada imatura do ponto de vista industrial, principalmente devido a dificuldades em desenvolver catalisadores de baixo custo e resistentes à desativação por deposição de coque e sinterização. Dentre os materiais estudados, o níquel tem sido extensivamente explorado devido ao seu baixo custo e alta atividade, apesar de sua suscetibilidade à desativação. O método de síntese tem mostrado exercer uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores, impactando diretamente seu desempenho durante a RSM. Nesse contexto, o catalisador NiO/MgO-Al₂O₃ foi preparado por quatro métodos distintos: mistura física, impregnação úmida, co-precipitação e síntese mecanoquímica, visando verificar como estes influenciam suas propriedades. Constatou-se que os catalisadores nos quais houve a formação de fases espinélio, NiAl₂O₄ e MgAl₂O₄, apresentaram fortes interações metal-suporte, resultando em menores tamanhos de partícula, com destaque para a síntese mecanoquímica, que levou à formação de partículas de Ni com tamanho médio de 8,6 nm. Além disso, foi observado a correlação inversa entre a quantidade de MgAl₂O₄ formado e a basicidade do catalisador, devido ao consumo parcial do MgO durante a formação do espinélio. Nos testes catalíticos, os catalisadores obtidos por co-precipitação e síntese mecanoquímica apresentaram os melhores desempenhos, alcançando conversões de CH₄ e CO₂ superiores a 80% após 5 h de reação, além de exibirem as menores taxas de desativação por formação de coque.

ABSTRACT

Biogas, produced through the anaerobic digestion of complex organic matter by microorganisms, is a renewable energy source. Primarily composed of methane and carbon dioxide, it has garnered increasing interest due to its potential as a feedstock for the production of higher value-added chemicals. Among the various biogas upgrading routes, dry reforming of methane (DRM) has emerged as a promising technology for its conversion into syngas, a key intermediate in the synthesis of clean fuels. Additionally, DRM presents a viable strategy for the mitigation of greenhouse gas emissions. Nevertheless, DRM is still considered an emerging technology at the industrial level, primarily due to challenges in developing low-cost catalysts that are resistant to deactivation caused by carbon deposition and sintering. Among the active metals investigated, nickel stands out due to its high catalytic activity and low cost, although it remains prone to deactivation under reaction conditions. The catalyst synthesis method has proven to play a decisive role in determining the physicochemical properties of the catalysts, significantly influencing their performance under DRM conditions. In this context, a NiO/MgO-Al₂O₃ catalyst was synthesized using four different preparation methods: physical mixing, wet impregnation, co-precipitation, and mechanochemical synthesis, with the aim of evaluating how these methods affect catalyst properties and performance. It was found that the formation of spinel phases, NiAl₂O₄ and MgAl₂O₄, promoted strong metal-support interactions, leading to smaller particle sizes. Notably with mechanochemical synthesis, which led to the formation of Ni nanoparticles with an average size of 8.6 nm. Furthermore, an inverse correlation was observed between the amount of MgAl₂O₄ formed and the basicity of the catalyst, attributed to the partial consumption of MgO during spinel formation. In catalytic tests, the co-precipitated and mechanochemically synthesized catalysts exhibited superior performance, achieving CH₄ and CO₂ conversions above 80% after 5 hours of reaction, along with the lowest deactivation rates due to carbon deposition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1. Biogás.....	10
3.2. Gás de síntese.....	10
3.3. Reforma seca do metano (RSM).....	11
3.4. Catalisadores aplicados na RSM.....	12
3.5. Mecanismo reacional da RSM sobre catalisadores de níquel suportado.....	13
3.6. Métodos de preparo de catalisadores heterogêneos.....	14
4. METODOLOGIA.....	16
4.1. Síntese dos catalisadores.....	16
4.2. Caracterizações.....	17
4.3. Testes catalíticos.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....	20
5.2. Termogravimetria (TG).....	20
5.3. Difração de raios X (DRX).....	21
5.4. Redução a temperatura programada com H ₂ (RTP-H ₂).....	23
5.5. Dessorção a temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂).....	24
5.6. Fisissorção de N ₂	25
5.7. Testes catalíticos.....	26
6. CONCLUSÃO.....	29
REFERÊNCIAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

O biogás, produto da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa, tem despertado crescente interesse devido ao seu potencial como matéria-prima para a obtenção de compostos de maior valor agregado. Nesse contexto, a reforma seca do metano (RSM) desponta como uma estratégia promissora para a conversão do biogás em gás de síntese, um intermediário amplamente utilizado como insumo na produção de combustíveis sintéticos, metanol e outros produtos químicos de interesse industrial ¹.

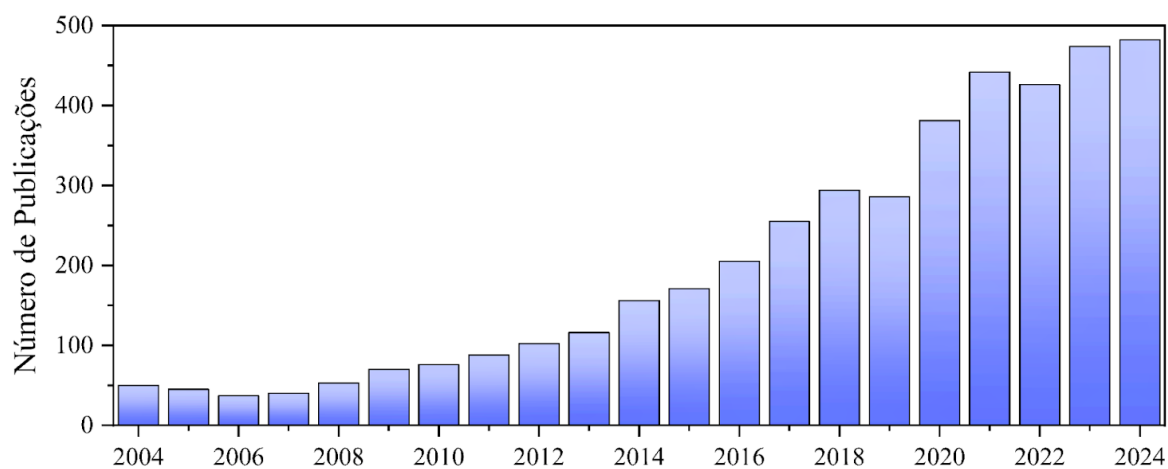
A utilização do biogás na produção de gás de síntese por meio da RSM configura-se como uma alternativa promissora, capaz de gerar benefícios tanto econômicos, quanto ambientais. Como a RSM emprega diretamente os dois principais constituintes do biogás, o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), elimina-se a necessidade de adição de reagentes externos, além de se dispensarem etapas subsequentes de purificação, em contraste com outros processos catalíticos de reforma ². Ademais, visto que é composto majoritariamente pelos dois principais gases de efeito estufa (GEE), seu aproveitamento representa uma opção eficaz de mitigação das emissões atmosféricas ³. Além disso, considerando que o biogás é gerado a partir de fontes como resíduos orgânicos industriais, agrícolas e sólidos urbanos, seu uso também contribui para a disposição adequada e o manejo sustentável desses materiais ³.

Apesar de seu grande potencial, a RSM ainda é considerada uma tecnologia imatura do ponto de vista industrial, principalmente devido às dificuldades em desenvolver catalisadores de baixo custo e estáveis frente a desativação ⁴. Devido à sua natureza endotérmica, ela exige elevadas temperaturas operacionais, favorecendo a ocorrência de reações paralelas responsáveis pela formação de coque, além de promover a sinterização da fase ativa do catalisador ⁵. Nesse contexto, catalisadores baseados em níquel (Ni), um metal não nobre, têm recebido grande atenção devido ao seu baixo custo e alta atividade, embora sejam suscetíveis à desativação, o que compromete sua estabilidade e seletividade sob as condições operacionais da reação ^{5,6}.

Portanto, com o objetivo de superar os desafios relacionados à formação de coque e à sinterização, diversos fatores têm sido extensivamente investigados. Entre eles, o método de síntese dos catalisadores destaca-se por influenciar significativamente suas propriedades físico-químicas, promovendo melhor dispersão da fase ativa, maior interação metal-suporte e aumento da área superficial, características que contribuem para maior atividade catalítica e resistência à deposição de carbono e à sinterização, resultando em maior estabilidade ⁷.

A Figura 1 apresenta a evolução do número de publicações relacionadas a DRM entre 2004 e 2024, evidenciando o crescente interesse da comunidade científica e a relevância do tema na busca por soluções inovadoras e sustentáveis para a conversão de GEE.

Figura 1 - Publicações relacionadas a reforma seca do metano entre os anos de 2004 e 2024.



Fonte: Web of Science.

Nessa perspectiva, o presente trabalho procura investigar a influência do método de síntese dos catalisadores sobre suas propriedades e o modo como essas características afetam a conversão do biogás em gás de síntese através da RSM.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar a influência do método de preparo do catalisador $\text{NiO/MgO-Al}_2\text{O}_3$ sobre suas propriedades físico-químicas e como estas impactam na conversão do biogás via reforma seca do metano para produção de gás de síntese. Particularmente, pretende-se:

- (a) Investigar como o método de preparo afeta a formação das fases cristalinas nos catalisadores e a intensidade das interações metal-suporte.
- (b) Avaliar as propriedades texturais, morfologia dos poros e basicidade dos catalisadores preparados.
- (c) Correlacionar as propriedades dos catalisadores ao desempenho catalítico, razão molar do gás de síntese e resistência à desativação por deposição de coque.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biogás

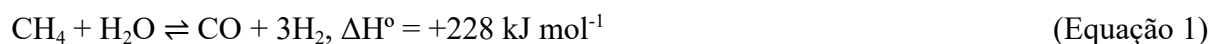
O biogás, produto da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa promovida por microrganismos, é composto majoritariamente por CH_4 (50-75%) e CO_2 (25-50%), além de pequenas quantidades de nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), amônia (NH_3), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e vapor d'água ⁸. Sua produção pode ocorrer a partir de diversas fontes, como resíduos agrícolas e industriais, esterco animal, bem como lodo de esgoto ⁹. Além disso, trata-se de uma fonte consolidada de energia renovável, amplamente utilizada em tecnologias de primeira geração para a produção de calor e eletricidade, com poder calorífico variando entre 5,0 e 7,0 kWh.m⁻³, dependendo do teor de CH_4 presente ^{1,9,10}.

Assim, devido à crescente demanda por alternativas energéticas sustentáveis, o interesse na produção de biogás tem aumentado significativamente nas últimas décadas. Na União Européia, por exemplo, a produção primária de energia a partir do biogás passou de 92 PJ em 2000 para 654 PJ em 2015 ¹¹. Além de seu potencial energético, a utilização do biogás também traz diversos benefícios ambientais. Por ser composto predominantemente por CH_4 e CO_2 , dois importantes GEE, seu aproveitamento representa uma estratégia eficaz de mitigação das emissões atmosféricas ^{3,12}.

Nos últimos anos, tem-se pesquisado formas mais atrativas para a valorização do biogás, buscando novas maneiras de explorar seu potencial. Diante disso, uma alternativa promissora é seu uso como fonte renovável de carbono para a produção de combustíveis líquidos limpos ¹². As tecnologias de segunda geração para o aproveitamento do biogás, fundamentadas em processos catalíticos, focam principalmente na produção de gás de síntese, hidrogênio, biometanol, hidrocarbonetos superiores e álcoois ¹.

3.2. Gás de síntese

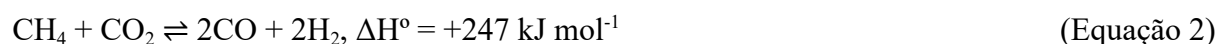
O gás de síntese é um intermediário industrial de grande relevância, composto predominantemente por monóxido de carbono (CO) e H_2 , sendo atualmente produzido, em sua maior parte, a partir do gás natural ¹³. Como matéria prima, pode ser usado na produção de hidrogênio, amônia, metanol e combustíveis sintéticos líquidos, como gasolina, querosene e diesel, via síntese de Fischer-Tropsch ^{13,14}. A produção industrial de gás de síntese é majoritariamente baseada em processos catalíticos de reforma, destacando-se, entre eles, a reforma a vapor do metano (RVM, Equação 1) ⁵. Estima-se que aproximadamente 75% de todo o hidrogênio produzido mundialmente seja derivado da RVM ¹⁵.



Apesar de sua ampla aplicação, a RVM demanda alto consumo energético, operando a temperaturas entre 800 e 1000°C para alcançar conversões efetivas, resultando em significativas emissões de GEE ^{15,16}. Além disso, o gás de síntese gerado apresenta uma razão H₂:CO de aproximadamente 3:1, adequado para a produção de H₂ e amônia, mas inadequada para a aplicação direta na síntese de Fischer-Tropsch, que demanda uma proporção de 2:1 ⁵. Embora as reservas de gás natural ainda sejam abundantes e a RVM permaneça sendo amplamente utilizada, o processo não é sustentável e tem grande impacto ambiental, apresentando emissões médias de 11,2 kg de CO₂ por kg de H₂ produzido ¹⁶. Diante desses desafios, torna-se cada vez mais relevante a busca por rotas alternativas que aliem sustentabilidade à redução dos impactos ambientais.

3.3. Reforma seca do metano (RSM)

Entre as tecnologias de reforma, a RSM (Equação 2) destaca-se como uma das mais promissoras, pois converte dois abundantes GEE em gás de síntese, propiciando benefícios tanto à indústria quanto ao meio ambiente ⁵. Dentre suas vantagens, destaca-se o menor custo em relação aos outros processos, devido à eliminação de etapas subsequentes de purificação, além da menor geração de resíduos, uma vez que todos os átomos de carbono são incorporados ao produto final ^{2,12}. Ademais, é compatível com o uso do biogás, permitindo sua utilização como matéria-prima para a produção de combustíveis sustentáveis ⁵.



Devido ao seu caráter endotérmico, a RSM geralmente requer altas temperaturas, sendo termodinamicamente favorecida acima de 640 °C, faixa em que o equilíbrio reacional é deslocado para a formação dos produtos. ^{1,17}. No entanto, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a conversão dos reagentes é favorecida por baixas pressões, já que a reação promove um aumento no número total de mols de gás ^{2,6}.

Além da reação principal, reações paralelas podem ocorrer, influenciando o processo de diferentes formas. Embora a RSM produza gás de síntese com uma razão H₂:CO igual a um, tal valor tende a ser reduzido devido à ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento gás-água (*RWGS: reverse water gas shift*, Equação 3), levando ao aumento da fração de CO em relação ao H₂ ⁷.



A formação de depósitos de carbono é a principal causa de desativação catalítica durante a RSM ⁷, cujo mecanismo de formação envolve duas reações paralelas: a decomposição de metano (Equação 4) e a reação de Boudouard (Equação 5), além das reações de hidrogenação do CO₂ (Equação 6) e hidrogenação do CO (Equação 7), que também podem contribuir para o acúmulo de coque ^{5,14}.



Segundo a literatura, a decomposição do metano ocorre em temperaturas acima de 557 °C, enquanto a reação de Boudouard ocorre em temperaturas abaixo de 700 °C, delimitando a faixa em que a formação de carbono é mais acentuada ¹⁷.

Outro fator que contribui para a desativação catalítica durante a RSM é a sinterização, um processo termoinduzido que ocorre em altas temperaturas e leva à redução da área superficial da fase ativa devido a modificações estruturais no catalisador ^{2,18,19}. A redução da superfície ativa pode ocorrer por dois mecanismos distintos: migração atômica ou migração de cristalitos ¹⁸. No primeiro caso, átomos metálicos escapam de um cristalito, migram pela superfície do suporte, ou em fase gasosa, e são capturados pela colisão com outro cristalito, enquanto no segundo caso os próprios cristalitos migram pela superfície e coalescem ao colidirem entre si ¹⁹.

Apesar do grande número de pesquisas que buscam otimizar as condições termodinâmicas da RSM, a formação de carbono e a sinterização não podem ser generalizadas apenas com base nos parâmetros operacionais, uma vez que esses fenômenos estão fortemente ligados às propriedades específicas dos catalisadores utilizados.

3.4. Catalisadores aplicados na RSM

Catalisadores baseados em metais nobres (Pt, Pd, Rh, Ir e Ru) e não nobres (Ni, Fe e Co) têm sido intensamente investigados para aplicação na RSM. Os metais nobres apresentam alta atividade catalítica e resistência à formação de coque. Entretanto, seu alto

custo inviabiliza a aplicação industrial ¹. Em contrapartida, os metais não nobres apresentam atividade comparável e, ao mesmo tempo, baixo custo. Contudo, desativam rapidamente devido à formação de carbono ou sinterização ^{1,7}. Dentre esses, o Ni tem sido considerado um candidato promissor, dada a sua alta atividade em processos de reforma e baixo custo ^{6,12}.

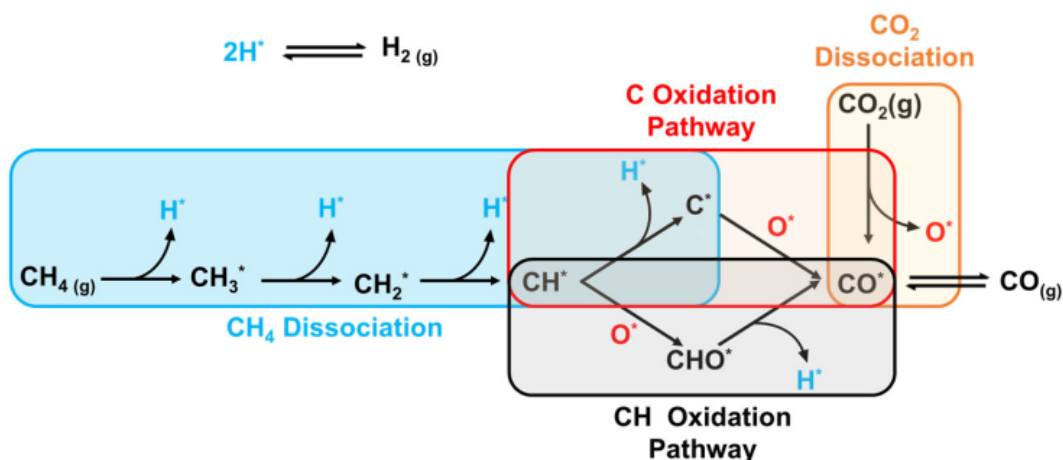
Além do metal ativo, o suporte também desempenha um papel crucial nas propriedades do catalisador. Esse componente deve possuir grande área superficial, promovendo a dispersão da fase ativa, e elevada estabilidade térmica, visto que a RSM opera a altas temperaturas ^{1,7}. A alumina (Al_2O_3) é um suporte levemente ácido amplamente empregado nos processos de reforma. Dentre os mais de dez tipos de estrutura cristalina que pode apresentar, a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é muito utilizada, destacando-se por sua elevada área superficial específica, o que favorece a atividade catalítica ¹. Contudo, a Al_2O_3 , por possuir sítios ácidos, favorece a reação de craqueamento do CH_4 em detrimento da reação de dissociação de CO_2 , resultando na formação de carbono na superfície do catalisador ⁶.

Nesse contexto, promotores podem ser incorporados ao catalisador com o objetivo de aprimorar as suas propriedades e desempenho, sendo classificados como texturais ou químicos, de acordo com a função que desempenham ^{1,7}. Foi reportado por Lin *et al.* que a formação de carbono foi significativamente inibida em catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovidos com MgO , em razão da maior taxa de oxidação do carbono superficial pelo CO_2 atribuída à melhoria na adsorção e ativação dessa molécula proporcionada pelas características básicas do promotor ²⁰.

3.5. Mecanismo reacional da RSM sobre catalisadores de níquel suportado

Em catalisadores de Ni suportados em materiais não inertes, a RSM é favorecida por um mecanismo bifuncional, que envolve predominantemente duas etapas elementares: a decomposição do CH_4 e a dissociação do CO_2 ^{1,17,21}. A primeira etapa ocorre preferencialmente nos sítios ativos de Ni, resultando em espécies intermediárias adsorvidas (CH_x^*), carbono (C^*) e hidrogênio atômico (H^*) ⁶. Posteriormente, as espécies carbonáceas são oxidadas a CO^* , principalmente pela interação com o oxigênio atômico (O^*) gerado a partir da dissociação do CO_2 , que pode ocorrer tanto nos sítios ativos de Ni quanto na superfície do suporte ⁶. Por fim, a recombinação dos átomos de H^* leva à formação de H_2 , que, juntamente com o CO^* , é dessorvido da superfície, formando os produtos da reação, regenerando os sítios ativos e garantindo a continuidade do ciclo catalítico, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo reacional da RSM.



Fonte: Adaptado de Hussien *et al.* ¹⁸.

3.6. Métodos de preparo de catalisadores heterogêneos

O método de preparo tem grande influência nas propriedades físico-químicas e consequentemente no desempenho dos catalisadores. Através da escolha adequada de uma rota de síntese, pode-se controlar o tamanho das partículas metálicas e modificar as interações metal-suporte ¹. Dentre os métodos de preparo de catalisadores heterogêneos encontram-se os mais comuns, como co-precipitação, impregnação úmida e mistura física, além dos mais inovadores, como a síntese mecanoquímica.

Na co-precipitação, sais do metal ativo e do suporte são dissolvidos e misturados de forma que a nucleação e o crescimento de um precursor sólido do metal ativo e do suporte seja obtido em uma única etapa, geralmente induzida pela alteração do pH ^{22,23}. Além disso, a co-precipitação pode ser conduzida sob pH constante ou variável ²². No entanto, a realização sob pH constante é geralmente preferida, pois proporciona maior controle sobre o processo, evitando a ocorrência de precipitação sequencial, o que favorece a obtenção de um material mais homogêneo ²³.

Na impregnação úmida, uma solução contendo o sal do metal ativo é inicialmente posta em contato com um suporte sólido, formando uma suspensão ²³. Em uma etapa subsequente, o excesso de solvente é removido por evaporação e o material obtido é submetido a secagem, visando a remoção residual ²⁴. É importante que a solução contendo o sal do metal ativo seja insaturada, visando evitar a deposição prematura ²³. Também é característico deste tipo de método que o volume de solução seja superior ao volume de poros do suporte, diferenciando-o da impregnação incipiente, na qual a quantidade de solução deve ser igual ou inferior ao volume total de poros ²⁴.

A mistura física é um método simples de preparação de catalisadores, no qual os componentes, como o sal ou o óxido do metal ativo, suporte e promotores são combinados mecanicamente, geralmente através de moagem manual utilizando um almofariz com pistilo.

A síntese mecanoquímica é um método inovador, onde uma reação química é induzida pela absorção direta de energia mecânica ^{25,26}. Assim, configura-se como uma metodologia atrativa para a síntese de catalisadores suportados, visto que dispensa a utilização de solventes, que geram grande quantidade de resíduos e aumentam os custos de produção ²⁶. Apesar do mecanismo da síntese mecanoquímica ainda não ter sido completamente esclarecido, alguns modelos teóricos foram desenvolvidos com esse objetivo. Dentre eles, a teoria dos *hot spots* propõe que a reatividade de substâncias inorgânicas pode ser induzida pelo aumento drástico da temperatura em regiões microscópicas através de processos de fricção ²⁶.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelos métodos de mistura física (NiMgAl-MIS), impregnação úmida (NiMgAl-IMP), co-precipitação (NiMgAl-COP) e síntese mecanoquímica (NiMgAl-MEC), utilizando os reagentes indicados na Tabela 1, de forma que o material obtido ao final fosse composto por 10% de NiO e 10% de MgO em massa.

A γ -Al₂O₃ utilizada como suporte nas sínteses por mistura física, impregnação úmida e mecanoquímica foi preparada a partir de Al(NO₃)₃·9H₂O por co-precipitação em pH constante de $9,75 \pm 0,25$ empregando uma solução de NaOH à temperatura ambiente. A suspensão obtida foi agitada por 1 hora, seca em estufa a 85°C por 20 horas e calcinada em mufla a 600 °C por 3 horas, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Por fim, o material foi macerado com o auxílio de um almofariz com pistilo, peneirado em malha 80 MESH e guardado apropriadamente.

Tabela 1 - Reagentes.

Reagente	Massa molar (g/mol)	Marca
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	290,79	Sigma-Aldrich
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	256,41	Neon
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375,13	Vetec
NaOH	39,99	Neon

Fonte: Autoria própria.

Na síntese por mistura física, foram pesados 0,2509 g de NiO, 0,2512 g de MgO e 2,0010 g de γ -Al₂O₃. Em seguida, os materiais foram transferidos para um almofariz e macerados vigorosamente com o auxílio de um pistilo, visando à homogeneização dos componentes.

Já na síntese por impregnação úmida, foi preparada uma solução contendo 1,1784 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O e 1,9142 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O dissolvidos em 30 mL de água deionizada. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico contendo 2,4101 g de γ -Al₂O₃, o qual foi submetido a agitação em rotaevaporador por duas horas a temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi evaporado sob vácuo a 85 °C no próprio equipamento. O material resultante foi seco em estufa a 85 °C por 20 horas e calcinado em mufla a 600 °C por 3 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Para a síntese por co-precipitação, foram preparadas duas soluções: a primeira com 1,1746 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,9262 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 17,6667 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 150 mL de água deionizada; e a segunda com 7,1826 g de NaOH dissolvidos no mesmo volume do solvente. Em seguida, a co-precipitação foi realizada sob pH constante de $9,75 \pm 0,25$, à temperatura ambiente e sob agitação contínua. Após 1 hora de agitação, a suspensão foi filtrada a vácuo, e o precipitado lavado com água deionizada até o pH do filtrado atingir a neutralidade. O sólido foi então seco em estufa a 85°C por 20 horas e calcinado em mufla a 600°C por 3 horas, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

A síntese mecanoquímica foi realizada em moinho de esferas modelo RETSCH MM 400, usando um jarro de aço inoxidável de 20 mL com uma única esfera de 13,6 g ($\varnothing = 15$ mm). Foram adicionados diretamente ao jarro 0,2990 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0,1455 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,2378 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A moagem foi procedida pelo período de 15 minutos, com frequência de oscilação de 30 Hz. Por fim, o material obtido foi seco em estufa a 85°C por 20 horas e calcinado em mufla a 600°C por 3 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Ao término das sínteses, todos os catalisadores foram submetidos a moagem manual com auxílio de um almofariz com pistilo e peneirados em malha 80 MESH a fim de garantir a padronização granulométrica das amostras. Então, foram acondicionados adequadamente em ambiente seco e a temperatura ambiente.

4.2. Caracterizações

A composição química dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), acoplada a um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) da marca Japan Electron Optics Ltd. modelo JSM 7200F. Antes da análise, as amostras foram depositadas em forma de pastilha sobre suportes de alumínio, fixadas com fita de carbono, sem pré-tratamento.

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas nos precursores e nos catalisadores pós-reação, em um equipamento TGA/DSC Mettler Toledo. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900°C , sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas nos catalisadores antes e após a etapa de redução, utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 Advance com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), na faixa de 2θ entre 5° e 90° . Já o tamanho dos cristalitos foi estimado através da equação de Debye-Scherrer (Equação 8) ²⁷.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 8})$$

A equação de Debye-Scherrer é utilizada para calcular o tamanho médio dos cristalitos (D) de uma fase específica a partir dos dados de difração de raios X. Nela, K é a constante de Scherrer (aproximadamente 0,9), λ é o comprimento de onda do raio X utilizado, β é a largura da linha de difração a meia altura (FWHM: *full width at half maximum*) e θ é o ângulo de Bragg correspondente à posição do pico de difração.

A análise de redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂) foi realizada em um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750 equipado com um detector TCD. Para isso, 100 mg de amostra foram pesados e submetidos a um pré-tratamento térmico sob fluxo de argônio (Ar, 25 mL min⁻¹), com aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até 50 °C e a redução foi, então, conduzida sob atmosfera de 10% de H₂ em Ar (25 mL min⁻¹), elevando-se a temperatura até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, mantendo-se nessa condição por 30 minutos.

A análise de dessorção a temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) foi realizada no mesmo equipamento. 100 mg da amostra foram pesados e submetidos a redução a 750 °C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de 10% de H₂ em Ar (25 mL min⁻¹). Após a redução, a amostra foi resfriada até 30 °C em Ar (25 mL min⁻¹), seguida de novo aquecimento até 45 °C à taxa de 1 °C min⁻¹, temperatura na qual foi feito um tratamento em atmosfera de CO₂ puro por 30 minutos. Em seguida, foi realizada a limpeza superficial com hélio (He) por 60 minutos (25 mL min⁻¹), com a finalidade de remover CO₂ não quimisorvido na etapa anterior. Por fim, a dessorção foi então conduzida até 800 °C à taxa de 10 °C min⁻¹ durante 60 minutos, sob fluxo contínuo de He (25 mL min⁻¹).

Os catalisadores foram submetidos à análise de Fisissorção de N₂ em um equipamento Quanta Chrome Nova-1000. Inicialmente, as amostras foram degasadas sob vácuo durante 24 horas a 200 °C e submetidas ao experimento em seguida. As áreas superficiais específicas foram obtidas a partir do modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.3. Testes catalíticos

A reação de reforma seca do metano foi realizada utilizando-se um reator de quartzo de leito fixo sob fluxo contínuo. Inicialmente, 100 mg de amostra foram reduzidos a 750 °C por 1 hora, sob fluxo contínuo de H₂ a 30 mL min⁻¹ utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em seguida, o reator foi resfriado a 700 °C e a reação realizada com alimentação

dos reagentes na proporção de CH₄:CO₂:N₂ igual a 4:4:1 (40:40:10 mL min⁻¹) pelo período de 5 horas. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo Varian CP-3800 equipado com duas colunas (Porapak N e peneira molecular), cada uma acoplada a um detector TCD. Além disso, a partir dos dados obtidos, foram calculadas as conversões de CH₄ (Equação 9), CO₂ (Equação 10), razão H₂:CO (Equação 11) e o grau de desativação (Equação 12).

$$\text{Conversão de } CH_4 (\%) = \frac{\text{mols de } CH_4 \text{ consumidos}}{\text{mols de } CH_4 \text{ alimentados}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 9})$$

$$\text{Conversão de } CO_2 (\%) = \frac{\text{mols de } CO_2 \text{ consumidos}}{\text{mols de } CO_2 \text{ alimentados}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

$$H_2 : CO = \frac{\text{mols de } H_2 \text{ produzidos}}{\text{mols de } CO \text{ produzidos}} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\text{Desativação } (\%/min) = \left(\frac{\text{Conversão inicial de } CH_4 - \text{Conversão de } CH_4(t)}{\text{Conversão inicial de } CH_4} \cdot \frac{1}{t} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

A Tabela 2 indica o teor mássico de NiO e MgO nos catalisadores determinados por EDX. Os valores obtidos experimentalmente encontram-se próximos entre si, de forma que a pequena discrepância dos valores nominais pode ser explicada pela natureza semiquantitativa da técnica. Assim, tais resultados confirmam a incorporação dos componentes desejados, indicando a eficácia dos métodos de síntese empregados e a confiabilidade dos dados para os fins propostos neste trabalho.

Tabela 2 - Composição química e propriedades texturais dos catalisadores.

Amostra	Teor Mássico (%)		Área BET (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)
	NiO	MgO			
NiMgAl-MIS	10,2 ± 0,1	8,6 ± 0,1	247,3	0,4	3,4
NiMgAl-IMP	10,8 ± 0,3	9,7 ± 0,1	166,4	0,3	3,4
NiMgAl-COP	10,0 ± 0,2	8,8 ± 0,1	210,7	0,5	7,3
NiMgAl-MEC	11,2 ± 0,3	11,6 ± 0,1	167,6	0,3	3,4

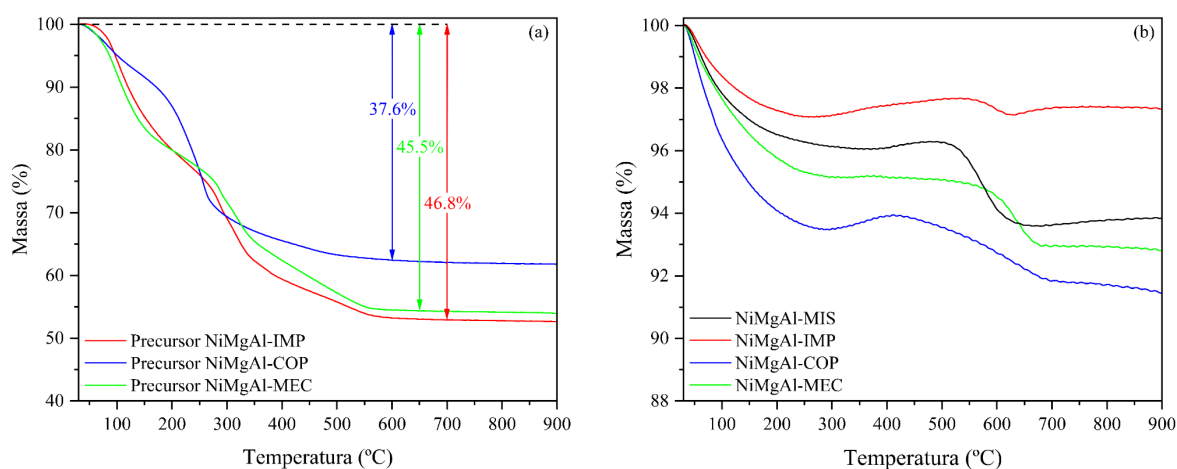
Fonte: Autoria própria.

5.2. Termogravimetria (TG)

Os precursores dos catalisadores NiMgAl-IMP, NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC foram caracterizados por TG, com o objetivo de avaliar os eventos térmicos relacionados à formação das fases desejadas durante a etapa de calcinação. A Figura 3a indica as curvas obtidas experimentalmente.

Observa-se que os perfis de decomposição térmica dos precursores dos catalisadores NiMgAl-IMP e NiMgAl-MEC são bastante semelhantes, sugerindo que ambos seguem o mesmo mecanismo nas condições experimentais empregadas, como era esperado, dado que envolvem a decomposição das mesmas substâncias: Ni(NO₃)₂·6H₂O e Mg(NO₃)₂·6H₂O. O primeiro evento, em torno de 150 °C, está associado à desidratação dos nitratos hidratados. Em seguida, entre aproximadamente 200 e 400 °C, ocorre a decomposição parcial dos grupos nitrato, com formação de espécies intermediárias. Por fim, acima de 400 °C, ocorre a decomposição completa dos nitratos, resultando na formação dos óxidos metálicos NiO e MgO²⁸.

Figura 3 - Perfis de decomposição térmica dos (a) precursores e (b) catalisadores após reação.



Fonte: Autoria própria.

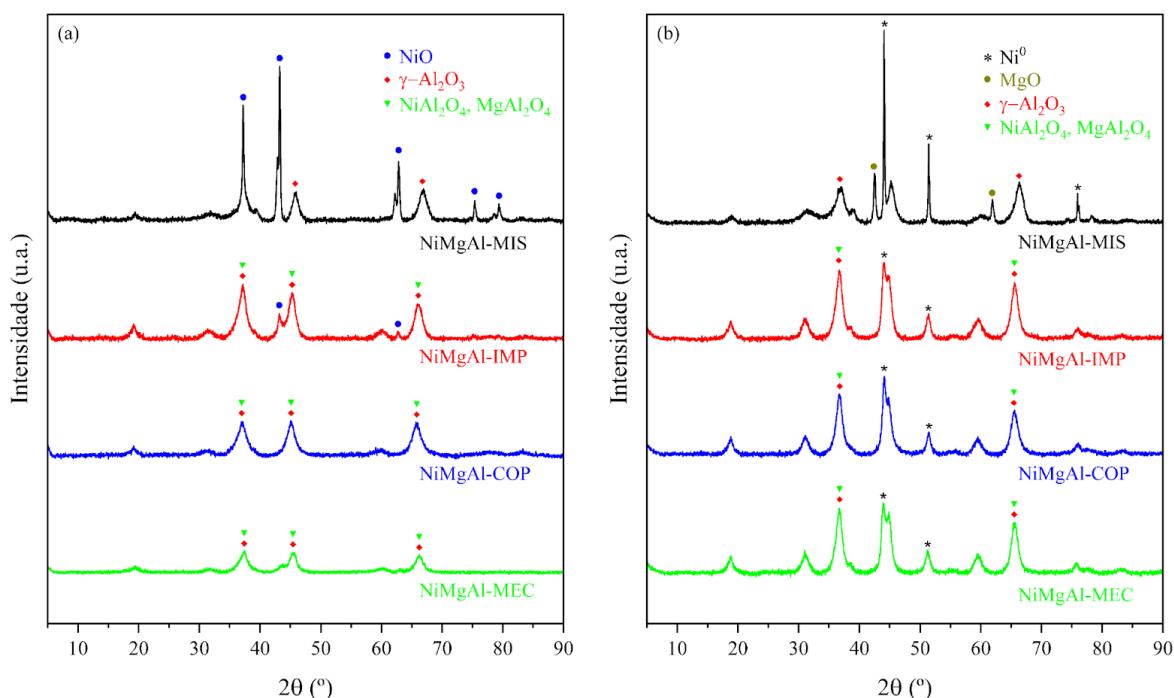
A decomposição térmica do precursor do catalisador NiMgAl-COP ocorre em dois estágios principais. O primeiro, em torno de 150 °C, corresponde à desidratação dos hidróxidos formados durante a síntese, envolvendo principalmente a liberação de água fisicamente adsorvida e de hidratação ^{29,30}. O segundo estágio, entre 200 e 400 °C, está associado à desidroxilação dos hidróxidos metálicos ³⁰, levando a formação dos óxidos.

A variação de massa prevista para os precursores dos catalisadores NiMgAl-IMP e NiMgAl-MEC foi de 45,2%, com base na decomposição térmica dos nitratos hidratados. Os valores obtidos experimentalmente foram de 46,8% e 45,5%, respectivamente, mostrando excelente concordância com o valor teórico. No caso do precursor do catalisador NiMgAl-COP, a perda de massa estimada em 33,0%, com base na decomposição dos hidróxidos formados durante a síntese, foi ligeiramente inferior ao valor experimental observado, de 37,6%. Essa pequena diferença pode ser atribuída à presença de água residual absorvida durante a síntese e não removida completamente durante a etapa de secagem, conforme constatado por Logvinenko *et. al.* ³⁰.

5.3. Difração de raios X (DRX)

Os catalisadores foram analisados por DRX após a calcinação, com o objetivo de identificar as fases cristalinas formadas durante as sínteses. Também foram caracterizados após a etapa de redução, com o objetivo de avaliar transformações estruturais e estimar o tamanho médio dos cristalitos de níquel metálico (Ni⁰), o que pode fornecer informações sobre a dispersão do metal ativo. Os difratogramas correspondentes estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Difratomogramas dos catalisadores (a) calcinados e (b) reduzidos.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 4a apresenta os padrões de difração dos catalisadores calcinados, revelando as fases cristalinas resultantes ao final de cada síntese. O catalisador NiMgAl-MIS apresentou picos evidentes em $37,2^\circ$, $43,1^\circ$, $62,6^\circ$, $75,4^\circ$ e $79,3^\circ$, característicos da fase NiO (PDF 47-1049), além de picos em $45,7^\circ$ e $66,9^\circ$, atribuídos à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 50-741). Contudo, os picos referentes ao MgO não foram detectados, possivelmente devido à sobreposição com os picos de NiO, uma vez que estes se encontram em posições muito próximas.

O catalisador NiMgAl-IMP apresentou picos de baixa intensidade em $43,2^\circ$ e $62,9^\circ$, atribuídos à fase NiO (PDF 47-1049). Além disso, exibiu picos distintos em $37,1^\circ$, $45,3^\circ$ e $66,2^\circ$, provavelmente relacionados à formação de aluminatos de níquel (NiAl_2O_4 , PDF 10-339) e de magnésio (MgAl_2O_4 , PDF 25-1152) com estrutura espinélio. Comportamento semelhante foi observado nos catalisadores NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC, que também apresentaram picos nítidos em torno de $37,1^\circ$, $45,2^\circ$ e $66,1^\circ$, compatíveis com as fases espinélio NiAl_2O_4 (PDF 10-339) e MgAl_2O_4 (PDF 21-1152), conforme também relatado por Cesteros *et al.*³¹. No entanto, é importante considerar a possível sobreposição com picos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que pode dificultar a identificação das fases espinélio sem ambiguidade. Dessa forma, torna-se necessário o uso de técnicas complementares de caracterização para confirmar com maior precisão a formação dessas fases.

A Figura 4b apresenta os padrões de difração dos catalisadores após a etapa de redução, evidenciando as transformações de fase ocorridas durante o processo. É possível observar a formação de picos em 44,1°, 51,5° e 76,1°, referentes ao Ni⁰ (PDF 4-850), bem como o desaparecimento dos picos associados ao NiO, confirmando a redução da fase ativa. Além disso, passa a ser possível observar no catalisador NiMgAl-MIS picos em 42,5° e 61,9°, típicos da fase MgO (PDF 45-946).

A Tabela 3 apresenta o tamanho dos cristalitos de Ni⁰ nos catalisadores após a etapa de redução, considerando o pico em torno de 51,5°, por ser menos suscetível à interferência de outras fases cristalinas. O catalisador NiMgAl-MIS apresentou o maior tamanho de cristalito, indicando menor dispersão da fase ativa. Em contraste, os catalisadores NiMgAl-IMP, NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC apresentaram tamanho de cristalito significativamente menor, sugerindo maior dispersão da fase ativa. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de aluminatos, que intensificam a interação metal-suporte e favorecem a obtenção de cristalitos menores, como relatado por HE *et al.*³².

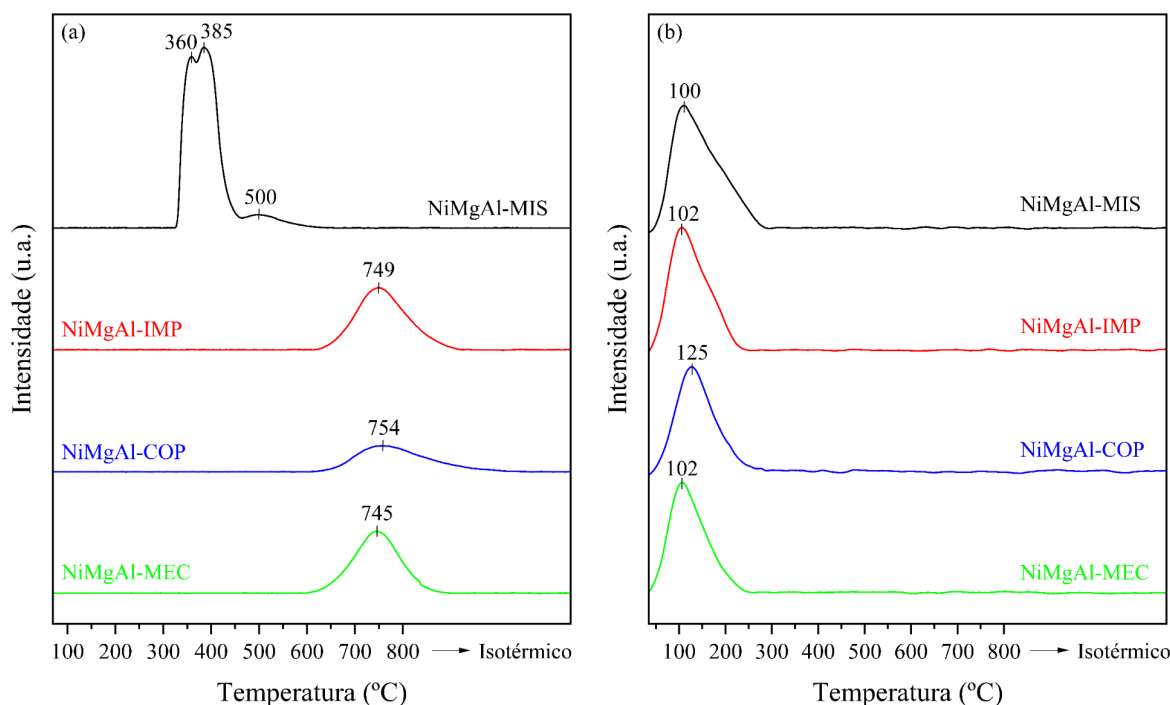
Tabela 3 - Tamanho de cristalito, grau de redução e volume de CO₂ adsorvido.

Amostra	Tamanho dos Cristalitos de Ni ⁰ (nm)	Grau de Redução a 750°C (%), 1h	Sítios Básicos (mmol/g _{catalisador})
NiMgAl-MIS	33,5	95	0,39
NiMgAl-IMP	10,0	68	0,34
NiMgAl-COP	10,1	59	0,30
NiMgAl-MEC	8,6	58	0,30

Fonte: Autoria própria.

5.4. Redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂)

A Figura 4a exibe os perfis de redução dos catalisadores após a etapa de calcinação, permitindo avaliar as espécies de níquel redutíveis e o grau de interação destas com o suporte. O catalisador NiMgAl-MIS apresentou dois picos de redução mais intensos, centrados em 360 °C e 385 °C, além de um terceiro, de menor intensidade, em 500 °C. Rynkowski *et al.* reportaram que catalisadores de NiO suportados em γ -Al₂O₃, preparados por mistura mecânica, apresentaram pico de redução entre 327 °C e 527 °C, atribuídos à presença de NiO disperso ou aglomerado na superfície do suporte³³. Essa fase, com baixa interação com a γ -Al₂O₃, corresponde ao óxido de níquel "livre", facilmente reduzido devido à ausência de incorporação à estrutura do suporte.

Figura 5 - Perfis de (a) RTP-H₂ e (b) TPD-CO₂.

Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores NiMgAl-IMP, NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC apresentaram picos únicos de redução, centrados em 749 °C, 754 °C e 745 °C, respectivamente. Segundo Zieliński, a presença de picos em altas temperaturas nos perfis de redução dos catalisadores de NiO suportados em γ -Al₂O₃ está relacionada à formação de NiAl₂O₄, resultante da reação entre o óxido de níquel e o suporte ³⁴.

Além disso, a formação dessa fase, que intensifica as interações metal-suporte, dificulta a redução da fase ativa, o que é evidenciado não apenas pelos perfis de redução, mas também pelos valores de grau de redução a 750 °C ^{31,32}, apresentados na Tabela 3. O catalisador NiMgAl-MIS apresentou o maior grau de redução, 95%, indicando a predominância de espécies níquel facilmente redutíveis. Contudo, NiMgAl-IMP, NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC exibiram valores significativamente menores, 68%, 59% e 58%, respectivamente, fortalecendo a hipótese da presença de fases espinélio, conforme indicado pelos resultados de DRX.

5.5. Dessorção a temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂)

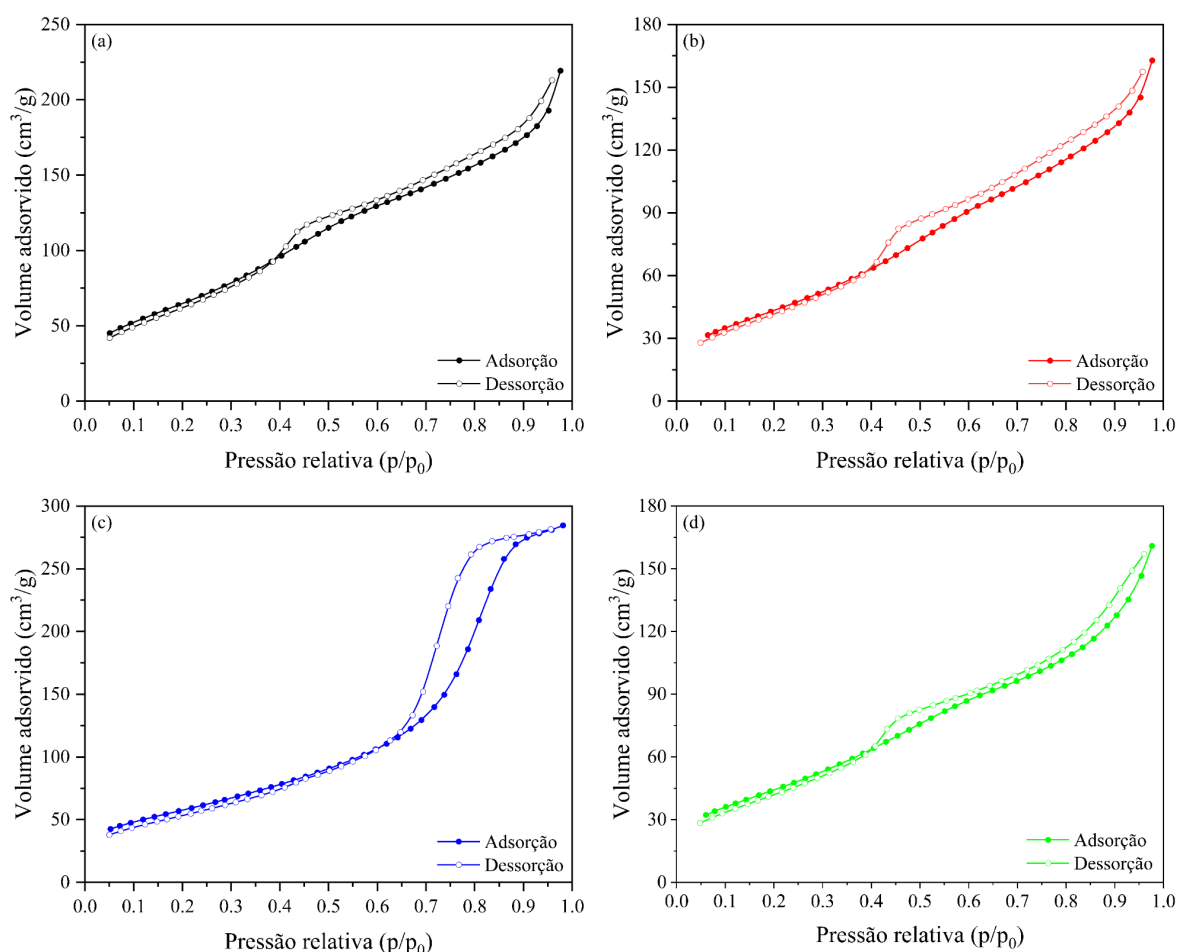
A Figura 4b apresenta os perfis de dessorção de CO₂ dos catalisadores após a etapa de calcinação, permitindo avaliar a quantidade e a força dos sítios básicos. Todos exibiram picos abaixo de 200 °C, indicando a presença de sítios básicos fracos.

Além disso, conforme indicado na Tabela 3, o catalisador NiMgAl-MIS apresentou a maior quantidade de sítios básicos, seguido por NiMgAl-IMP e, por fim, pelas amostras NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC. Essa tendência pode ser atribuída à formação da fase espinélio MgAl_2O_4 , que, segundo Wang *et al.*, consome parte do MgO livre, principal responsável pelos sítios básicos, resultando em menor basicidade ³⁵. Ademais, essa mesma tendência acompanha os dados de grau de redução, os quais também indicam a maior formação da fase espinélio nas amostras menos básicas, fortalecendo tal hipótese.

5.6. Fisissorção de N_2

As propriedades texturais dos catalisadores, determinadas por fisissorção de N_2 , estão apresentadas na Tabela 2. Todos os catalisadores exibiram diâmetro médio de poros na faixa de 2 a 50 nm, podendo ser, portanto, classificados como materiais mesoporosos ³⁶.

Figura 6 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores (a) NiMgAl-MIS, (b) NiMgAl-IMP, (c) NiMgAl-COP e (d) NiMgAl-MEC.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , que fornecem informações sobre a morfologia e os tipos de poros presentes nos catalisadores. Todos eles apresentaram isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos ³⁷. As amostras NiMgAl-MIS, NiMgAl-IMP e NiMgAl-MEC exibiram histerese do tipo H3, associada a poros do tipo fenda com forma e tamanho não uniformes, formados por agregados de partículas lamelares. Já o catalisador NiMgAl-COP apresentou uma histerese semelhante à do tipo H1, associada a poros cilíndricos uniformes e bem distribuídos, formados por aglomerados de partículas esféricas ^{36,37}.

Dentre as amostras, o catalisador NiMgAl-COP exibiu o maior valor de diâmetro médio e volume de poros, além de elevada área BET, em concordância com Corrente *et al.*, que obtiveram propriedades texturais semelhantes para o mesmo material preparado por co-precipitação ³⁸. O catalisador NiMgAl-MIS exibiu a maior área BET, com volume e diâmetro de poros semelhantes aos das amostras obtidas por impregnação úmida e síntese mecanoquímica. Entretanto, NiMgAl-IMP e NiMgAl-MEC apresentaram áreas BET substancialmente menores que a amostra preparada por mistura física, possivelmente devido ao preenchimento parcial dos poros, tendo em vista a utilização do mesmo suporte. Tendência semelhante foi relatada por Guohui *et al.*, que observaram a redução da área BET e do volume de poros da γ - Al_2O_3 após a impregnação com NiO ³⁹.

5.7. Testes catalíticos

A Tabela 4 apresenta os dados de conversão de CH_4 e CO_2 durante a reforma seca do metano para os diferentes catalisadores preparados. NiMgAl-COP apresentou os maiores valores de conversão inicial, enquanto NiMgAl-MIS exibiu os menores. Já as amostras obtidas por impregnação úmida e síntese mecanoquímica apresentaram valores de conversão inicial intermediária e bastante próximas entre si.

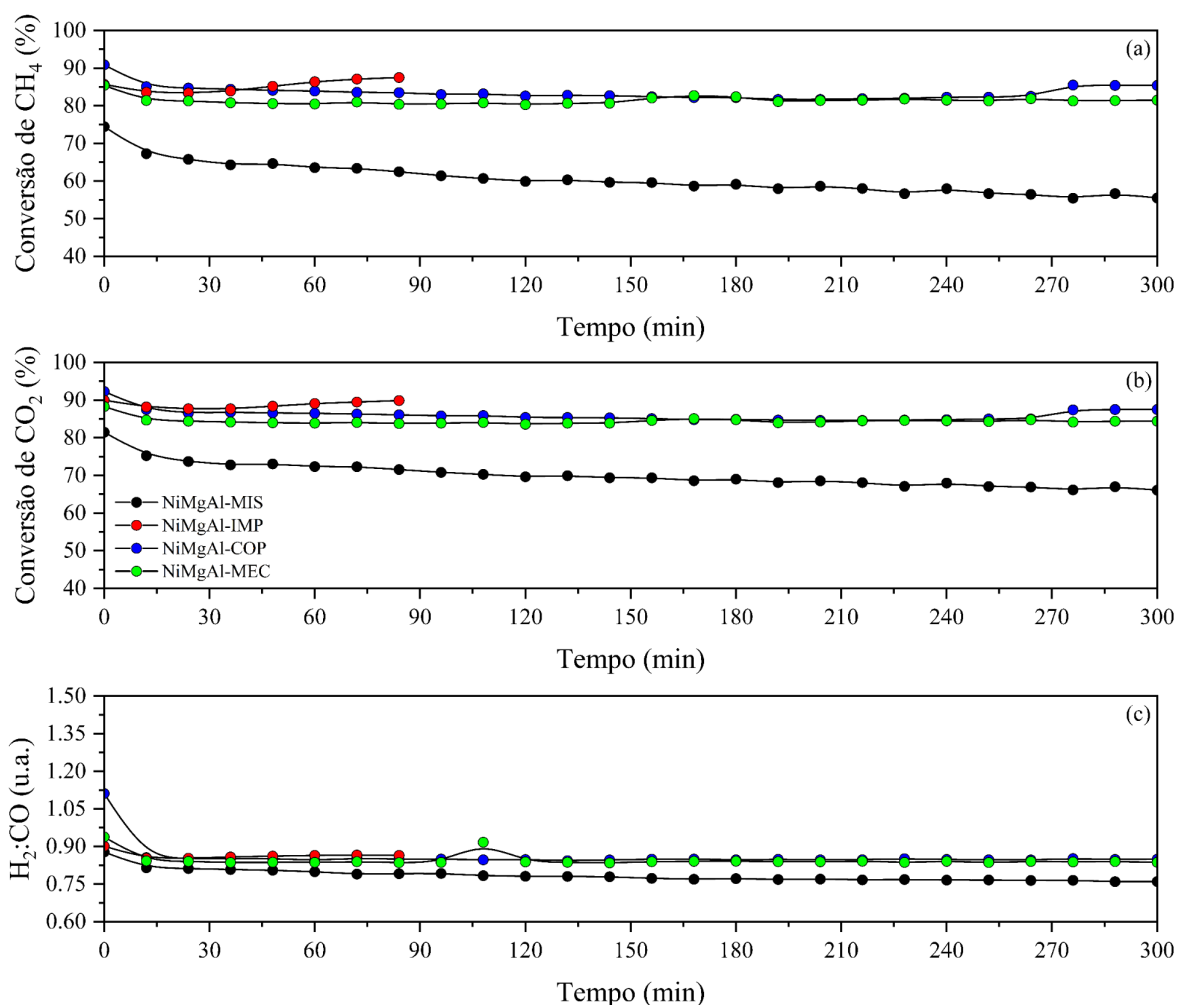
Tabela 4 - Dados de conversão de CH_4 e CO_2 e desativação durante a RSM.

Amostra	Conversão inicial (%)		Conversão aos 300 min (%)		Desativação (%/min)
	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	
NiMgAl-MIS	74,5	81,5	55,5	66,1	0,085
NiMgAl-IMP	85,7	90,0	-	-	-
NiMgAl-COP	90,9	92,3	85,4	87,5	0,020
NiMgAl-MEC	85,4	88,3	81,5	84,4	0,015

Fonte: Autoria própria.

As Figuras 7a e 7b exibem os perfis de conversão de CH_4 e CO_2 , ao longo do tempo, permitindo avaliar a estabilidade dos catalisadores durante os testes catalíticos. Os catalisadores NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC demonstraram excelente estabilidade durante toda a reação, o que é corroborado pelos baixos valores de desativação apresentados na Tabela 4. Conforme observado por HE *et al.*, o desempenho apresentado pode ser relacionado a formação dos espinélios, NiAl_2O_4 e MgAl_2O_4 , os quais promovem uma melhor ancoragem da fase ativa ao suporte, resultando em maior resistência à sinterização ³².

Figura 7 - Perfis de conversão de (a) CH_4 , (b) CO_2 e (c) razão $\text{H}_2:\text{CO}$ ao longo da RSM.



Fonte: Autoria própria.

Contudo, o catalisador NiMgAl-MIS apresentou uma queda progressiva na conversão dos reagentes ao longo do tempo, evidenciando menor estabilidade em relação aos demais, resultado também refletido em seu maior valor de desativação. Esse comportamento pode estar relacionado ao maior tamanho das partículas da fase ativa presente no catalisador ⁴⁰.

Além disso, a desativação gradual observada durante a reação, sugere a ocorrência de sinterização da fase ativa, considerando a fraca interação metal-suporte do material.

Não foi possível avaliar a estabilidade do catalisador NiMgAl-IMP em função de um aumento da pressão operacional. Esse evento pode ser atribuído à formação de carbono filamentosos, produzido pela difusão de átomos de carbono para o interior dos cristais de Ni, provocando a separação das partículas metálicas em relação ao suporte e o subsequente crescimento de filamentos com nanopartículas do metal aderidas à ponta ¹⁹. Tal hipótese é reforçada pela ausência de desativação progressiva e pelo aumento repentino da pressão, efeitos típicos da formação de carbono filamentosos, conforme descrito por Rostrup-Nielsen para catalisadores à base de Ni aplicados à RVM ⁴¹. Tal resultado pode ser atribuído à menor interação metal-suporte, evidenciada pelo maior grau de redução do catalisador, o que pode ter facilitado a separação dos cristalitos metálicos em relação ao suporte, conforme também relatado por Jurado *et al.* ⁴².

Após a reação, os catalisadores foram submetidos à TG com o objetivo de quantificar o coque depositado durante a reação. A Figura 3b exibe os perfis de decomposição obtidos experimentalmente. Observou-se, em todas as amostras, um evento de perda de massa abaixo de 300 °C, possivelmente associado à remoção de umidade gerada a partir da *RWGS*, conforme observado também por Yoo *et al.* ⁴³. Em temperaturas mais elevadas, entre 400 e 700 °C, foram observados eventos únicos de perda de massa, atribuídos à oxidação do carbono formado.

O catalisador NiMgAl-MIS apresentou a maior perda de massa por oxidação de carbono, com o valor de 2,8%, indicando maior formação de coque. Já os catalisadores NiMgAl-COP e NiMgAl-MEC exibiram perdas de 2,2% e 2,1%, respectivamente. Esses valores seguem a mesma tendência observada para o grau de desativação, como esperado, uma vez que a formação de coque desempenha um papel central na desativação catalítica. Apesar disso, o catalisador NiMgAl-IMP apresentou 0,3% de perda de massa, o que pode ser atribuído ao menor tempo de reação a que foi submetido.

A Figura 7c apresenta os valores de razão $H_2:CO$ obtidos ao longo da reação para cada um dos catalisadores, permitindo avaliar a seletividade na formação de gás de síntese e fornecer indícios sobre a ocorrência de reações paralelas à RSM. Todos os catalisadores exibiram razão $H_2:CO$ abaixo de 1, sugerindo a ocorrência da *RWGS*. Além disso, o catalisador NiMgAl-MIS apresentou a menor razão $H_2:CO$, em torno de 0,77, indicando menor seletividade à RSM em comparação aos outros materiais estudados, que apresentaram razão $H_2:CO$ em torno de 0,85 ao longo de todo o experimento.

6. CONCLUSÃO

O catalisador NiO/MgO-Al₂O₃ foi preparado por quatro diferentes métodos para conversão do biogás via reforma seca: mistura física, impregnação úmida, co-precipitação e síntese mecanoquímica. Com os dados obtidos a partir da reação e de várias técnicas de caracterização, foi possível comprovar a influência do método de preparo sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores e sobre seu desempenho na reação.

As análises de TG e EDX confirmaram a formação das fases de interesse e a incorporação dos componentes desejados, evidenciando a eficácia dos métodos de preparo empregados. Através dos resultados de DRX e RTP-H₂ foi possível verificar que a formação de fases espinélio, NiAl₂O₄ e MgAl₂O₄, promoveu uma interação metal-suporte mais forte, aumentando a temperatura de redução do NiO, porém favorecendo a dispersão da fase ativa. Complementarmente, as análises de DTP-CO₂ revelaram uma correlação inversa entre a formação de fases espinélio e a basicidade dos materiais, resultado do consumo parcial do MgO durante a formação do aluminato de magnésio. Por fim, as análises de Fisissorção de N₂ indicaram que todos os catalisadores apresentam características típicas de materiais mesoporosos, ainda que com perfis texturais distintos entre si.

Dessa forma, os testes catalíticos, em conjunto com as caracterizações realizadas, evidenciaram que o catalisador obtido por síntese mecanoquímica destacou-se por promover interações metal-suporte mais fortes, favorecendo a formação de partículas de níquel menores e bem dispersas. Essa combinação resultou em elevada conversão dos reagentes e estabilidade durante a reforma seca do metano, apresentando a menor taxa de desativação por formação de coque. Além disso, esse método distingue-se por ser mais sustentável, dado que dispensa o uso de solventes, eliminando uma fonte de resíduos e diminuindo os custos de produção.

REFERÊNCIAS

- ¹GAO, Y.; JIANG, J.; MENG, Y.; YAN, F.; AIHEMATI, A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, London, v. 171, p. 133-155, 2018.
- ²GUCZI, L.; ERDOHELYI, A. **Catalysis for alternative energy generation**. New York: Springer Science, 2012.
- ³RAFIEE, A.; KHALILPOUR, K. R.; PREST, J.; SKRYABIN, I. Biogas as an energy vector. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 144, p. 105935, 2021.
- ⁴ABDULRASHEED, A.; JALIL, A. A.; GAMBO, Y.; IBRAHIM, M.; HAMBALI, H. U.; HAMID, M. Y. S. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 108, p. 175-193, 2019.
- ⁵ABDULLAH, B.; ABD GHANI, N. A.; VO, D. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 162, p. 170-185, 2017.
- ⁶SEO, H. O. Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO₂) reforming of methane. **Catalysts**, Basel, v. 8, n. 3, p. 110, 2018.
- ⁷JANG, W.; SHIM J.; KIM, H.; YOO, S.; ROH, H. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 324, p. 15-26, 2019.
- ⁸KOUGIAS, P. G.; ANGELIDAKI, I. Biogas and its opportunities—a review. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, Heidelberg, v. 12, p. 1-12, 2018.
- ⁹BALAT, M.; BALAT, H. Biogas as a renewable energy source—a review. **Energy Sources, Part A**, New York, v. 31, n. 14, p. 1280-1293, 2009.
- ¹⁰PLUGGE, C. M. Biogas. **Microbial Biotechnology**, Chichester, v. 10, n. 5, p. 1128-1130, 2017.
- ¹¹SCARLAT, N.; DALLEMAND, J.; FAHL, F. Biogas: developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, Oxford, v. 129, p. 457-472, 2018.
- ¹²MOTA, N.; ALVAREZ-GALVAN, C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Biogas as a source of renewable syngas production: advances and challenges. **Biofuels**, Abingdon, v. 2, n. 3, p. 325-343, 2011.
- ¹³LUND, P. D.; BYRNE, J.; BERNDES, G.; VASALOS, I. A. **Advances in bioenergy: the sustainability challenge**. 1. ed. Chichester: Wiley-Blackwell, 2016.
- ¹⁴ARORA, S.; PRASAD, R. J. R. A. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 110, p. 108668-108688, 2016.

- ¹⁵FAN, J.; ZHU, L.; JIANG, P.; LI, L.; LIU, H. Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 131, p. 247-258, 2016.
- ¹⁶CHO, H. H.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Environmental impact assessment of hydrogen production via steam methane reforming based on emissions data. **Energy Reports**, Amsterdam, v. 8, p. 13585-13595, 2022.
- ¹⁷WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. **Energy & fuels**, Washington, v. 10, n. 4, p. 896-904, 1996.
- ¹⁸HUSSIEN, A. G. S.; POLYCHRONOPOULOU, K. A review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction. **Nanomaterials**, Leatherhead, v. 12, n. 19, p. 3400, 2022.
- ¹⁹FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 52, n. 2-3, p. 165-181, 1999.
- ²⁰JIN, B.; LI, S.; LIANG, X. Enhanced activity and stability of MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane: role of MgO. **Fuel**, Oxford, v. 284, p. 119082, 2021.
- ²¹PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 43, n. 22, p. 7813-7837, 2014.
- ²²BAERNS, M. **Basic principles in applied catalysis**. New York: Springer Science, 2013.
- ²³MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.
- ²⁴CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.
- ²⁵XU, C.; DE, S.; BALU, A. M.; OJEDA, M.; LUQUE, R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 51, n. 31, p. 6698-6713, 2015.
- ²⁶YANG, L.; PAN, Z.; TIAN, Z. Mechanochemical synthesis of solid catalysts and application in catalytic reaction. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 16, n. 10, p. e202301519, 2024.
- ²⁷FATIMAH, S.; RAGADHITA, R.; HUSAENI, D. F. A.; NANDIANTO, A. B. D. How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method. **ASEAN Journal of Science and Engineering**, Kedah, v. 2, n. 1, p. 65-76, 2022.
- ²⁸MALECKI, A.; GAJERSKI, R.; LABUS, S.; PROCHOWSKA-KLISCH, B.; WOJCIECHOWSKI, K. T. Mechanism of thermal decomposition of d-metals nitrates hydrates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 60, n. 1, p. 17-23, 2000.

- ²⁹SAADATKHAH, N.; GARCIA, A. C.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J. Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Hoboken, v. 98, n. 1, p. 34-43, 2020.
- ³⁰LOGVINENKO, V.; BAKOVETS, V.; TRUSHNIKOVA, L. Decomposition processes of nickel hydroxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 107, n. 3, p. 983-987, 2012.
- ³¹CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Preparation and characterization of several high-area NiAl₂O₄ spinels. Study of their reducibility. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, n. 2, p. 331-335, 2000.
- ³²HE, L.; REN, Y.; YUE, B.; TSANG, S. C.; HE, H. Tuning metal–support interactions on Ni/Al₂O₃ catalysts to improve catalytic activity and stability for dry reforming of methane. **Processes**, Basel, v. 9, n. 4, p. 706, 2021.
- ³³RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 106, n. 1, p. 73-82, 1993.
- ³⁴ZIELIŃSKI, J. Morphology of nickel/alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 76, n. 1, p. 157-163, 1982.
- ³⁵WANG, Y.; LI, H.; LI, X.; XIAO, W.; CHEN, D. Hydrogenation of CO to olefins over a supported iron catalyst on MgAl₂O₄ spinel: effects of the spinel synthesis method. **RSC Advances**, Cambridge, v. 10, n. 67, p. 40815-40829, 2020.
- ³⁶LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.
- ³⁷SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- ³⁸CORRENTE, M. V.; MANFRO, R. L.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by biogas reforming using Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts. **Fuel**, Oxford, v. 368, p. 131561, 2024.
- ³⁹LI, G.; HU, L.; HILL, J. M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 301, n. 1, p. 16-24, 2006.
- ⁴⁰WANG, H.; LU, J. A review on particle size effect in metal-catalyzed heterogeneous reactions. **Chinese Journal of Chemistry**, Weinheim, v. 38, n. 11, p. 1422-1444, 2020.
- ⁴¹ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. **Catalysis: science and technology**. New York: Springer Science, 2012.

- ⁴²JURADO, L.; MORALES, M. M. R.; THOMAS, S.; ROGER, A. Enhancing the catalytic performance of Ni based catalysts in toluene reforming at low temperature by structuring on SiC extrudates. **Sustainable Energy & Fuels**, Cambridge, v. 7, n. 17, p. 4273-4287, 2023.
- ⁴³YOO, E.; CHOI, D.; KIM, J.; KIM, Y.; KIM, N.; JOO, J. Effects of operating parameters and feed gas compositions on the dry reforming of methane over the Ni/Al₂O₃ catalyst. **Catalysts**, Basel, v. 13, n. 3, p. 602, 2023.