

BÁRBARA BULHÕES CAZULA

OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE Si-MCM-41 A PARTIR DA SÍLICA DE
CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES
APLICADOS À REFORMA A SECO DO BIOGÁS

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2019

BÁRBARA BULHÕES CAZULA

OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE Si-MCM-41 A PARTIR DA SÍLICA DE
CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES
APLICADOS À REFORMA A SECO DO BIOGÁS

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Cascavel, 2019.

Orientador: Helton José Alves
Coorientador: Fábio Bellot Noronha

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Cazula, Bárbara Bulhões

Otimização de síntese de Si-MCM-41 a partir da sílica de casca de arroz para a produção de catalisadores aplicados à reforma a seco do biogás : / Bárbara Bulhões Cazula; orientador(a), Helton José Alves; coorientador(a), Fábio Bellot Noronha, 2019.

123 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, 2019.

1. Si-MCM-41. 2. Variáveis reacionais. 3. Fonte de sílica. 4. Reforma a seco do biogás. I. Alves, Helton José . II. Noronha, Fábio Bellot. III. Título.

BÁRBARA BULHÕES CAZULA

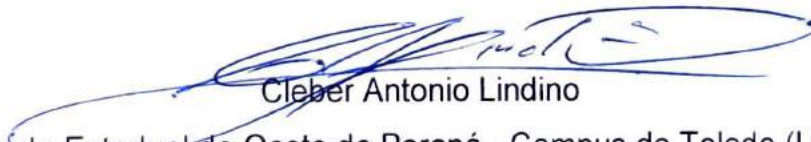
Otimização de síntese de Si-MCM-41 a partir da sílica de casca de arroz para a produção de catalisadores aplicados à reforma a seco do biogás

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Heltón José Alves

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Cleber Antonio Lindino

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Rafael da Silva

Universidade Estadual de Maringá (UEM)



Pedro Augusto Arroyo

Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Cascavel, 22 de fevereiro de 2019

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por impulso quase insano a procurar prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligens e chamas, venenos e pobreza, e no entretanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferia morrer a trocar de lugar com um rei. ”

Johhan Joachin Becher (1667)

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, que me concedeu equilíbrio e discernimento, me possibilitando trilhar meus caminhos com firmeza;

À UNIOESTE, por fornecer recursos e colaborar com a realização desta pesquisa;

Ao Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) que, patrocinado pela Companhia Paranaense de Energia (Copel), me concedeu apoio financeiro para a realização do projeto (P&D ANEEL – PD-06491-0287/2012);

A Universidade Federal do Paraná, por fornecer recursos e equipamentos para a realização desta pesquisa;

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa – UFSCar e ao Laboratório Central Analítica – UTFPR Campus Toledo, pela disponibilidade de infraestrutura;

Ao meu orientador, professor Dr. Helton José Alves, pela paciência ao orientar-me e por todo o apoio e auxílio;

Ao meu coorientador, professor Dr. Fábio Bellot Noronha, pela ajuda nos experimentos e pelos conselhos, que tornaram meu trabalho mais rico;

À Renata, por realizar os ensaios reacionais;

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis;

A todos os meus amigos, que contribuíram, cada um com a sua maneira, para meu crescimento pessoal e profissional nos últimos 23 meses;

Ao meu namorado, pela paciência, amor e parceria;

À minha família e, principalmente, à minha mãe e ao meu pai por me ensinarem o quão valioso é o conhecimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo de digestão anaeróbia (Adaptado de Zheng et al., 2014).	27
Figura 2. Principais rotas de geração e conversão do gás de síntese (Adaptado de van de Loosdrecht e Niemantsverdriet, 2013).	29
Figura 3. Principais rotas de produção de Hidrogênio e principais aplicações energéticas (Adaptado de GGEE, 2010).	32
Figura 4. Representação estrutural dos materiais MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c) (Gibson, 2014).	36
Figura 5. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para Si-MCM-41 (Adaptado de Martins e Cardoso, 2007).	37
Figura 6. Difratoograma de raios X para Si-MCM-41 (Adaptado de Martins e Cardoso, 2007).	38
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para Si-MCM-41 (Adaptado de Martins e Cardoso, 2007).	38
Figura 8. Representação dos mecanismos de formação da Si-MCM-41, em (a) mecanismo LTC e em (b) Mecanismo Cooperativo (Adaptado de Gibson, 2014).	39
Figura 9. Unidade experimental de reforma a seco utilizada nos ensaios reacionais, acoplada ao espectrômetro de massas ao lado esquerdo.	56
Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c) e Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados por meio da metodologia de Grün et al. (1999).	60
Figura 11. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados por meio da metodologia de Cheng et al. (1997).	61
Figura 12. Esquema da formação de micelas no meio reacional para os suportes Si-MCM-41_TEOS 4 (a), Si-MCM-41_TEOS 1 (b) e Si-MCM-41_TEOS 3 (c).	64
Figura 13. Distribuição de diâmetro de poros para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c), Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados por meio da metodologia de Grün et al. (1997).	66
Figura 14. Distribuição de diâmetro de poros para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados por meio da metodologia de Cheng et al. (1997).	67
Figura 15. Difratoogramas de raios X para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c) e Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados a partir da metodologia de Grün et al. (1999).	68
Figura 16. Difratoogramas de raios X para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados a partir da metodologia de Cheng et al. (1997).	69

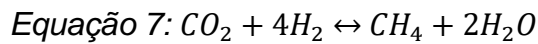
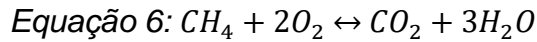
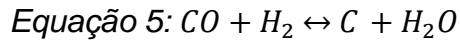
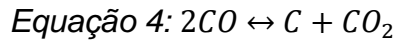
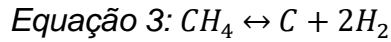
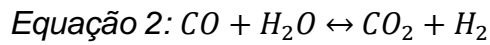
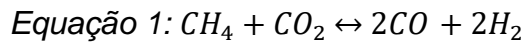
Figura 17. Micrografias para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c) e Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados por meio da metodologia de Grün et al. (1999).....	71
Figura 18. Micrografias para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados por meio da metodologia de Cheng et al. (1997).	72
Figura 19. Espectros na região do infravermelho para os suportes Si-MCM-41_TEOS, sintetizados a partir da metodologia de Grün et al. (1999).	74
Figura 20. Espectros na região do infravermelho para os suportes Si-MCM-41_CCA, sintetizados a partir da metodologia de Cheng et al. (1997).....	74
Figura 21. Micrografia eletrônica de transmissão para o suporte Si-MCM-41_TEOS 3.	76
Figura 22. Micrografia eletrônica de transmissão para o suporte Si-MCM-41_CCA 3.	76
Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 (a), 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 (b), 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 (c) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.	79
Figura 24. Difrátogramas dos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 (a), 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 (b), 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 (c) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.81	
Figura 25. DRX para os suportes Si-MCM_TEOS 3, Si-MCM_TEOS 4, Si-MCM_CCA 2 e Si-MCM_CCA 3 após submetidos a calcinação a 800 °C.....	83
Figura 26. Micrografias dos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 (a), 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 (b), 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 (c) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.85	
Figura 27. Espectros na região do infravermelho para os catalisadores Ni/Si-MCM-41.....	86
Figura 28. Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.	87
Figura 29. Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.	88
Figura 30. Regiões amostrais para a análise de EDS: (a) para 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e (b) para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.....	89
Figura 31. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.	90
Figura 32. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4.	91
Figura 33. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2.	91
Figura 34. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.	92
Figura 35. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.	92

Figura 36. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4.....	93
Figura 37. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2.....	93
Figura 38. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.....	94
Figura 39. Razão molar H ₂ :CO.....	94
Figura 40. Fração molar de H ₂ O para os catalisadores.....	97
Figura 41. Resultados da análise de TPO para os catalisadores.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do biogás in natura	28
Tabela 2. Principais reações dos processos envolvidos na reforma a seco do metano	45
Tabela 3. Razões molares Si/CTMABr e etanol/água utilizadas para as sínteses das peneiras moleculares pelo método de Grün et al. (1999).....	50
Tabela 4. Combinações de variáveis utilizadas para as sínteses das peneiras moleculares pelo método de Cheng et al. (1997).....	51
Tabela 5. Composição química da cinza de casca de arroz obtida por meio de análise de FRX	59
Tabela 6. Propriedades dos suportes Si-MCM-41 obtidos por meio das metodologias de síntese Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997)	62
Tabela 7. Composição dos elementos presentes nos suportes Si-MCM-41, obtidos por meio da análise de EDS	70
Tabela 8. Propriedades texturais dos catalisadores de níquel.....	79
Tabela 9. Diâmetro médio de cristalito calculado para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41	81
Tabela 10. Composição dos elementos presentes nos catalisadores Ni/Si-MCM-41, obtidos por meio da análise de EDS	83
Tabela 11. Composição dos elementos presentes nas regiões selecionadas, obtidos por meio da análise de EDS.....	89
Tabela 12. Coque formado nos ensaios reacionais	99

LISTA DE EQUAÇÕES



Equação 8: $m_{sal} = \frac{\%met \cdot m_{sup} \cdot MM_{sal}}{MM_{met} \cdot (100 - \%met)}$

Equação 9: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$

Equação 10: $X_{CH_4} = \frac{(n_{CH_4})_{alimentação} - (n_{CH_4})_{saída}}{(n_{CH_4})_{saída}} \cdot 100$

Equação 11: $X_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2})_{alimentação} - (n_{CO_2})_{saída}}{(n_{CO_2})_{saída}} \cdot 100$

Equação 12: $S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{produtos}} \cdot 100$

Equação 13: $S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{produtos}} \cdot 100$

Equação 14: Razão molar $\frac{H_2}{CO} = \frac{n_{H_2} \text{ produzido}}{n_{CO} \text{ produzido}} \cdot 100$

Equação 15: $F_i = \frac{n_i \text{ saída}}{(n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{CO}) \text{ saída}}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BEN – Balanço Energético Nacional
- B.E.T. – *Brunauer-Emmett-Teller*
- B.J.H. – *Barret-Joyer-Halenda*
- CCA – Cinzas de Casca de Arroz
- CGEE – Centro de Gestão de Estudos Estratégicos
- CTABr – Brometo de Cetiltrimetilamônio
- CTACl – Cloreto de Cetiltrimetilamônio
- CTMABr – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
- DRX – Difração por Raios X
- EDS – Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
- FRX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- LTC – Mecanismo do Direcionamento por Cristal Líquido (*Liquid Crystal Templating Mechanism*)
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- M41S – *Mobil composition of matter family*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MOFs – *Metal Organic Framework*
- RS – Reforma a Seco
- TEOS – Ortossilicato de Tetraetila
- TMAOH – Hidróxido de Tetrametilamônio
- TPD – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada
- TPR – Redução a Temperatura Programada
- TPO – Temperatura Programada de Oxidação
- WGS – *Water-Gas Shift*

CAZULA, Bárbara Bulhões. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2019. **Otimização de síntese de Si-MCM-41 a partir da sílica de casca de arroz para a produção de catalisadores aplicados à reforma a seco do biogás.** Prof. Dr. Helton José Alves.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo otimizar as variáveis reacionais envolvidas na síntese dos suportes catalíticos Si-MCM-41, utilizando ortossilicato de tetraetila (TEOS) e sílica extraída de cinzas de casca de arroz (CCA) como fontes de sílica. Os suportes Si-MCM-41 foram sintetizados seguindo as metodologias a temperatura ambiente e hidrotérmica e as variáveis razões molares sílica/surfactante e co-solvente/solvente, temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento foram estudadas. Os suportes sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio, DRX, EDS, MEV e FTIR. Para o suporte denominado como CCA 3, as condições de síntese favoreceram a formação de partículas com mesmos resultados para as análises de caracterização daqueles obtidas para o suporte denominado TEOS 3. A análise de MET dos suportes TEOS 3 e CCA 3 revelou nitidamente as diferenças morfológicas desses materiais. Os suportes identificados como TEOS 3, TEOS 4, CCA 2 e CCA 3 foram selecionados e foram impregnados com 20% de Ni para serem aplicados na reação de reforma a seco do metano. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio, DRX, EDS, MEV e FTIR. Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 se mostraram mais estáveis em 24 h de reação. O catalisador 20Ni/TEOS 3 apresentou melhores resultados em termos de conversões e rendimento. Os resultados para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 foram muito próximos. Os catalisadores TEOS apresentam valores mais elevados de coque enquanto que os catalisadores CCA a formação de coque foi significativamente menor. Nesse sentido, foi possível concluir que a sílica de cinzas da casca de arroz é capaz de substituir com eficiência o TEOS na obtenção dos suportes Si-MCM-41, podendo ser aplicada como fonte de sílica na obtenção das peneiras moleculares Si-MCM-41 diminuindo os custos relacionados a fonte de sílica comercial.

PALAVRAS-CHAVE: Si-MCM-41, variáveis reacionais, fonte de sílica, reforma a seco do biogás.

CAZULA, Bárbara Bulhões. State University of West Parana, February, 2019.
Optimization of Si-MCM-41 synthesis from rice husk silica for the production of catalysts applied to biogas dry reforming. Prof. Dr. Helton José Alves.

ABSTRACT

The present work aimed to optimize the reactional variables involved in the synthesis of the Si-MCM-41 catalytic supports using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and silica extracted from rice husk ash (CCA) as sources of silica. The Si-MCM-41 supports were synthesized following the hydrothermal and ambient temperature methodologies and the variable silica/surfactant and cosolvent/solvent molar ratios, aging temperature and aging time were studied. The synthesized substrates were characterized by N₂-physisorption, DRX, EDS, MEV and FTIR techniques. For the support denominated as CCA 3, the conditions of synthesis favored the formation of particles with same results for the analysis of the characterization of the ones obtained for the support called TEOS 3. MET analysis of the TEOS 3 and CCA 3 supports clearly revealed the morphological differences of these materials. The supports identified as TEOS 3, TEOS 4, CCA 2 and CCA 3 were selected and impregnated with 20% Ni to be applied in the dry reforming reaction of methane. The catalysts were characterized by N₂-physisorption, DRX, EDS, MEV and FTIR techniques. The catalysts 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 and 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 were shown to be more stable within 24 h of reaction. The 20Ni/TEOS 3 catalyst presented better results in terms of conversions and yield. The results for 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 and 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 were very close. The TEOS catalysts had higher coke values whereas the CCA catalysts the coke formation was significantly lower. In this sense, it was possible to conclude that the silica from ash from rice hulls is capable of efficiently replacing TEOS in obtaining the Si-MCM-41 substrates and can be applied as a source of silica in obtaining Si-MCM-41 molecular sieves reducing the costs related to the commercial silica source.

KEYWORDS: Si-MCM-41, reactional variables, source of silica, dry biogas reform.

ÍNDICE

RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 USO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS	25
3.1.1 PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS	26
3.1.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES DO GÁS DE SÍNTESE	29
3.1.3 HIDROGÊNIO E SUA APLICAÇÃO ENERGÉTICA	30
3.2 SÍNTESE DE CATALISADORES	33
3.3 MATERIAIS MESOPOROSOS Si-MCM-41	35
3.3.1 ROTAS SINTÉTICAS PARA PRODUÇÃO SI-MCM-41 E VARIÁVEIS REACIONAIS	38
3.3.2 SÍLICA DE CASCA DE ARROZ E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICA	42
3.4 REFORMA A SECO DO METANO (RS)	45
4. MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ	49
4.2 SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES [CTA+] Si-MCM-41	49
4.2.1 MÉTODO GRÜN	49
4.2.2 MÉTODO CHENG	50
4.3 CALCINAÇÃO DOS SUPORTES	51
4.4 PREPARO DOS CATALISADORES	52
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES Si-MCM-41 E DOS CATALISADORES	53
4.5.1 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	53
4.5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	54
4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	55
4.5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	55
4.5.6 OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)	56

4.6	TESTES CATALÍTICOS	56
4.6.1	PREPARO DO REATOR PARA REFORMA A SECO DO METANO ..	57
4.6.2	ATIVAÇÃO DO CATALISADOR	57
4.6.3	ENSAIOS REACIONAIS	57
4.6.4	CROMATOGRAFIA GASOSA DOS PRODUTOS (CG)	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (FRX) ..	59
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES Si-MCM-41	60
5.2.1	FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	60
5.2.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	68
5.2.3	ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	70
5.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	71
5.2.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	73
5.3	SELEÇÃO DE SUPORTES PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES 20Ni/Si-MCM-41	78
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Ni/Si-MCM-41	78
5.4.1	FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	78
5.4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	80
5.4.3	ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	83
5.4.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	86
5.5.1	OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)	97
6.	CONCLUSÕES	101
7.	TRABALHOS FUTUROS	103
8.	REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis se mostram como uma excelente alternativa para o aumento da diversificação da matriz energética mundial, tornando-a mais sustentável. Nesse sentido, o biogás, produto gasoso energético formado majoritariamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) proveniente da degradação da biomassa, se mostra promissor, uma vez que pode ser utilizado como matéria prima renovável para a geração de gás de síntese por meio de processos de reforma.

O gás de síntese, mistura gasosa composta de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), pode, por sua vez, levar à produção de hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch e, além disso, o H_2 pode ser usado como combustível renovável em células a combustíveis (ANDERSSON, 2015). A purificação do gás de síntese é uma das formas mais utilizadas para a produção de hidrogênio utilizado em processos industriais.

O uso de hidrogênio como fonte energética é um agente potencial na diversificação da matriz de energia brasileira, visto que o H_2 é um vetor energético de relativo baixo impacto ambiental e de alto rendimento energético (VERAS et al., 2016). Porém, para que o hidrogênio de fato possa atuar como um substituinte para os combustíveis de fontes fósseis é necessário que a sua tecnologia de obtenção e a tecnologia de obtenção do gás de síntese, seu principal precursor na indústria, seja prática, econômica e sustentável (FUKUROZAKI, 2011).

O processo de reforma a seco (RS) do biogás para produção de gás de síntese vem atraindo grande interesse, principalmente por ser um processo simples e que envolve a utilização de dois gases de forte impacto ambiental, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4). Porém, um dos principais desafios que dificulta a aplicação comercial da reforma a seco é a limitação catalítica relacionada ao custo x desempenho do catalisador (SCHWENGBER et al., 2016), sendo necessário que os catalisadores sejam eficientes, estáveis e de baixo custo (ALVES et al., 2013).

A escolha do suporte é uma importante etapa na preparação do catalisador, visto que, além de conferir estabilidade térmica e mecânica ao catalisador, o suporte

pode contribuir para a minimização da formação de coque e de sinterização, os quais levam à desativação do catalisador nas reações de reforma a seco. Os materiais mesoporosos Si-MCM-41 possuem grande potencial para serem aplicados como suportes catalíticos, e diversos trabalhos relatam seu ótimo desempenho quando aplicados na reforma a seco do metano (AL-FATESH et al., 2018; CAI et al., 2014; RODEMERCK et al., 2017).

A utilização de um material de baixo valor agregado, por sua vez caracterizado como um resíduo agroindustrial, em um processo de beneficiamento, como o uso das cinzas da casca de arroz como matéria-prima para produção de Si-MCM-41, acarreta inúmeros benefícios, principalmente, relacionados à redução de impactos ambientais causados pelo descarte indevido da casca de arroz e à diminuição dos custos relacionados à produção dos catalisadores (MA et al., 2016).

Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo otimizar as peneiras moleculares Si-MCM-41 para serem empregadas como suporte de catalisadores variando as condições reacionais pertinentes a cada metodologia de síntese aplicada. Além disso, o trabalho objetiva realizar um comparativo entre o uso da fonte de sílica comercial, ortossilicato de tetraetila (TEOS) e da sílica proveniente das cinzas da casca de arroz (CCA), um resíduo agroindustrial de baixo custo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar o suporte catalítico Si-MCM-41 a partir do estudo das variáveis reacionais envolvidas em sua síntese e utilizando sílica proveniente das cinzas da casca de arroz (resíduo agroindustrial) como substituinte para a fonte de sílica comercial, ortossilicato de tetraetila (TEOS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho em questão são:

- Sintetizar peneiras moleculares Si-MCM-41 pelo método hidrotérmico e em condição ambiente, utilizando dois precursores de sílica: ortossilicato de tetraetila (TEOS) e sílica proveniente das cinzas da casca de arroz (CCA);
- Avaliar o efeito da razão molar sílica/surfactante e da razão molar solvente/co-solvente, para a síntese em condição ambiente;
- Avaliar o efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento, para a síntese hidrotérmica;
- Caracterizar os materiais obtidos quanto as suas características estruturais e físico-químicas;
- Selecionar as peneiras moleculares, obtidas a partir de ambas as metodologias de síntese, mais promissoras com base em suas características texturais para atuarem como suporte de catalisadores de níquel;
- Sintetizar catalisadores de 20% em massa de níquel e avaliar o desempenho dos mesmos na reação de reforma a seco do biogás para a produção de gás de síntese;
- Avaliar o potencial que a sílica de casca de arroz possui para a substituição do TEOS, considerando os resultados da caracterização físico-química e dos ensaios reacionais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 USO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

A forma com que a matriz energética mundial vem sendo constituída e consumida, pautada no uso e consumo de fontes fósseis e não renováveis, é incompatível com o desenvolvimento sustentável. Atualmente, a busca pela diversificação da matriz energética mundial vem se tornando cada vez mais alvo de pesquisas e interesse, de forma que novas alternativas e metodologias de obtenção de energias renováveis vêm sendo descobertas todos os dias (PACHECO, 2006; GOLDEMBERG E LUCON, 2007).

Energia renovável ou energia alternativa é qualquer tipo de energia que seja proveniente de ciclos naturais de renovação e que tenha capacidade de se restaurar, resultando no mínimo de impacto ambiental. O uso de fontes de energias alternativas acarreta diversos benefícios como maior segurança energética, crescimento econômico sustentável e redução da poluição, em particular emissões de gases de efeito estufa (PACHECO, 2016; SILVA et al., 2016).

Segundo dados do Balanço Energético Nacional (BRAZIL, 2018) do ano base de 2017, fornecido pelo Ministério de Minas e Energia, 43,5% da oferta de energia interna do país é gerada por energias renováveis como a hidráulica (do movimento da água), solar e eólica (dos ventos). Esse valor está associado ao Brasil ser um país de grande biodiversidade, apresentando alto potencial para a geração de energia derivadas de diversas fontes renováveis, além de ser um país que sempre está em busca pelo desenvolvimento de fontes alternativas com a utilização da biomassa para, por exemplo, produção de biocombustíveis, como o biogás, álcool e biodiesel (SILVA et al., 2016).

Um grande motivador da busca pela utilização da biomassa como matéria prima para biocombustíveis e energia são os crescentes avanços no setor agroindustrial (BIASSI et al., 2018), que geram um aumento significativo na geração de resíduos e de produtos de baixo valor agregado primário, de forma que, esses resíduos, devido ao elevado custo para tratamento e transporte, acabam quase sempre dispostos no ambiente de maneira inadequada, causando impactos ambientais e sociais (COSTA et al., 2017). Sob este ponto de vista, o beneficiamento e processamento dessa

biomassa na forma de geração de energia agrega valor perdido e utilização sustentável desses resíduos (ROCHA et al., 2017).

Biocombustíveis podem ser definidos como todo combustível que é produto de biomassa renovável, como o etanol, biodiesel e biogás, podendo atuar como substituintes parciais ou integrais de combustíveis fósseis na geração de energia (ANP, 2018). Os biocombustíveis são uma excelente alternativa para o aumento da diversificação energética mundial, tornando-a mais sustentável, porém ainda há necessidade da busca por desenvolver processos mais eficientes e mais baratos para a obtenção de biocombustíveis (MOTA E MONTEIRO, 2013).

3.1.1 PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

O biogás é um produto gasoso energético que se mostra promissor para a diversificação da matriz energética renovável mundial, uma vez que está associado a diminuição de poluição por resíduos agropecuários, industriais e urbanos e também relacionado a geração descentralizada de energia. Dessa forma, o biogás se caracteriza como um recurso de importância ambiental, econômica e social (CAMPAGNOLO et al., 2016).

A biomassa sofre degradação natural, porém, esta pode ser induzida e controlada em reatores fechados, denominados biodigestores, com o intuito de produzir-se biogás com maior eficiência energética (BUDZIANOWSKI, 2015). A biodigestão ou fermentação são nomes populares dados ao processo de degradação anaeróbica, processo no qual a matéria orgânica é decomposta, em ausência de oxigênio, sob ação de microrganismos, produzindo biogás, energia e biomassa processada (lodo digerido) (CAMPAGNOLO et al., 2016), sendo este último geralmente utilizado como biofertilizante (JAIN et al., 2015).

O processo de obtenção de biogás por meio da digestão anaeróbia se dá em quatro diferentes etapas, como mostrado na Figura 1. Segundo Campagnolo et. al. (2016), cada uma das etapas está relacionada com diferentes interações e processos químicos, o que permite a realização das diferentes etapas em diferentes câmaras, levando a uma facilidade no controle das variáveis reacionais. A hidrólise é a primeira etapa, a qual é caracterizada pela ação de bactérias hidrolíticas que atuam na decomposição de compostos orgânicos complexos (proteínas, lipídios e carboidratos) a monômeros solúveis simples (aminoácidos, ácidos graxos e açúcares). Na segunda

etapa, as moléculas mais simples, geradas no processo de hidrólise, são metabolizadas a ácidos graxos voláteis e álcoois mediante a ação de bactérias acidogênicas, na etapa denominada acidogênese. Na terceira etapa, a acetogênese, as bactérias acetogênicas processam os ácidos graxos voláteis a ácido acético (CH_3COOH), dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). Esses produtos atuam como substrato para, na etapa de metanogênese, a última etapa da degradação anaeróbica, ser produzido o metano (CH_4) (LI et al., 2011; ZHENG et al., 2014).

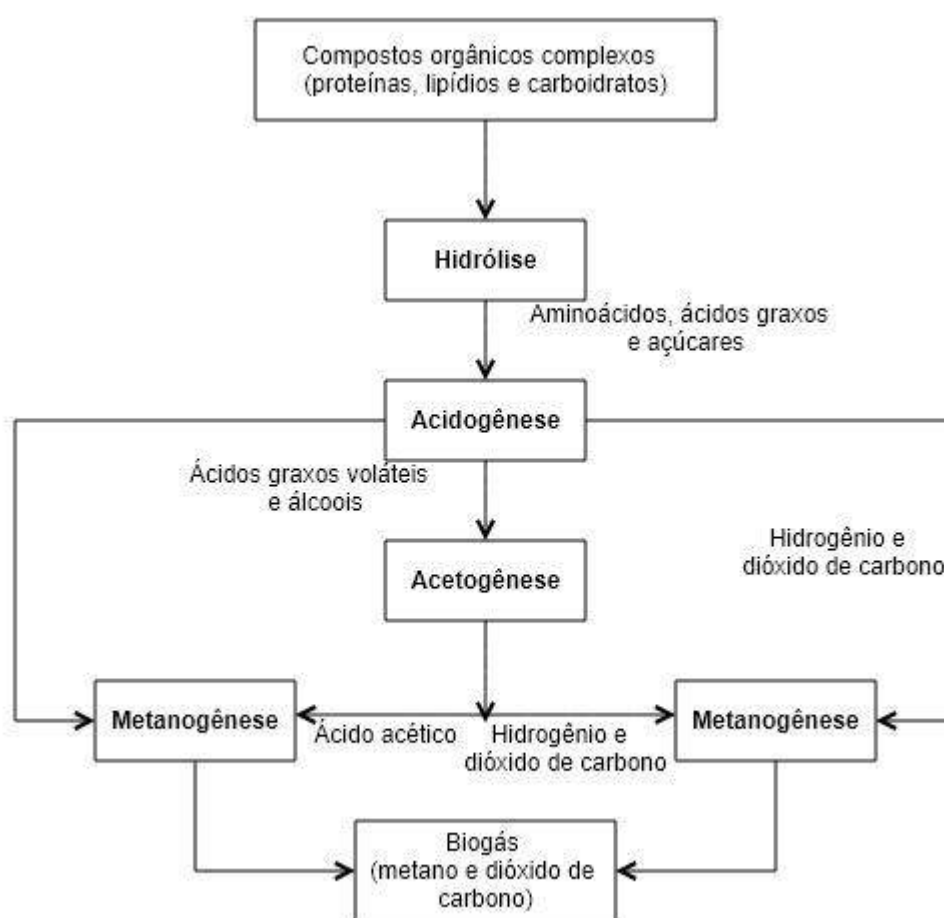


Figura 1. Etapas do processo de digestão anaeróbica (Adaptado de Zheng et al., 2014).

A composição do biogás é formada majoritariamente pelos gases CH_4 e CO_2 , possuindo pequenas parcelas de outros gases como hidrogênio (H_2), amônia (NH_3), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e vapor de água, como pode ser observado em detalhes na Tabela 1. A composição e o conteúdo energético do biogás podem sofrer variações a depender da natureza da biomassa empregada na

sua obtenção e das condições do processo pelo qual a biomassa é transformada (YANG, L. et al., 2014). Porém, inevitavelmente, o biogás sempre terá em sua composição uma pequena parcela de componentes indesejáveis, como H₂S, CO₂ e vapor de água, os quais diminuem o seu poder calorífico e podem causar corrosão de equipamentos e tubulações, além de, com exceção do vapor de água, gerarem impactos ambientais negativos se descartados ao ambiente (ANGELIDAKI et al., 2018; BLEY Jr., 2014).

Tabela 1. Composição química do biogás *in natura*

Composto	Percentual
CH ₄	55 – 70 (vol%)
CO ₂	30 – 45 (vol%)
H ₂ S	500 – 4000 (ppm)
NH ₃	100 – 800 (ppm)
H ₂	<1 (vol%)
N ₂	<1 (vol%)
O ₂	<1 (vol%)
H ₂ O	<1 (vol%)

Fonte: Alves et al. (2013)

Para que o biogás seja aplicado é necessário que a sua purificação seja realizada, de forma que a intensidade da remoção de impurezas será determinada pela aplicação final do biogás. A maior aplicação do biogás é a queima direta para sustentação de caldeiras, no entanto, as pesquisas relacionadas a utilização do biogás se concentram na sua utilização como fonte de eletricidade e no seu aproveitamento como combustível veicular, seja na forma de biometano ou na produção de gás de síntese (ANGELIDAKI et al., 2018).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) considera que o biometano, definido como gás constituído essencialmente (96,5%) de metano, derivado do biogás purificado, pode ser utilizado como biocombustível, o que insere o biogás diretamente no cenário dos biocombustíveis (BLEY Jr., 2014). Além disso, a conversão de CH₄ e CO₂, dois dos principais gases contribuintes para o efeito estufa, a gás de síntese é uma alternativa interessante para a substituição das fontes não renováveis utilizadas no seu processo de produção e para o aumento da participação do biogás na obtenção de biocombustíveis (HORVÁTH et al., 2016).

3.1.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES DO GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura gasosa composta em sua maior parte de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Sua obtenção se dá mediante matérias primas ricas em hidrocarbonetos como carvão, gás natural, biomassa e biogás e pode ser utilizado como matéria prima para diversos combustíveis (ANDERSSON, 2015). Industrialmente, o gás de síntese é obtido basicamente por dois métodos: a gaseificação; e a reforma, sendo este último classificado em diversos processos, sendo os mais utilizados a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma a seco (ALVES et al., 2013). Na Figura 2 são apresentadas as principais rotas de obtenção de gás e de síntese e as principais aplicações industriais.

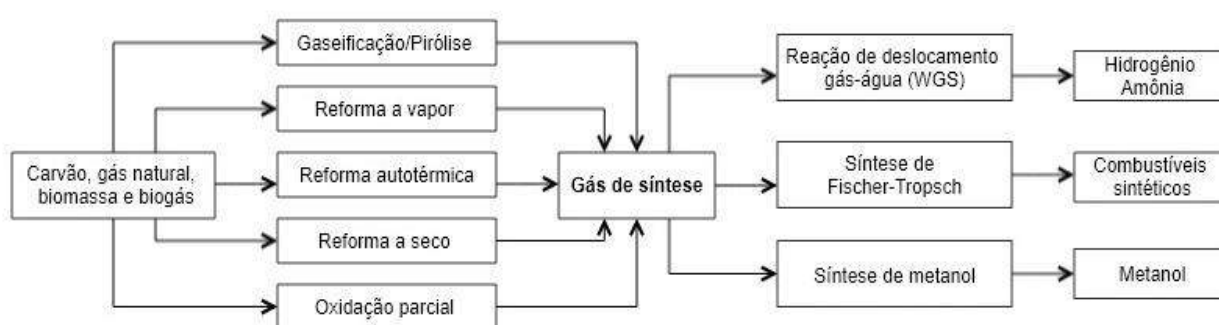


Figura 2. Principais rotas de geração e conversão do gás de síntese (Adaptado de van de Loosdrecht e Niemantsverdriet, 2013).

No processo de gaseificação, a matéria-prima sólida e pesada é convertida a gás de síntese pela sua combinação com vapor e (ou) oxigênio, de forma que variáveis como tipo de matéria-prima utilizada (umidade e composição), meio de gaseificação (ar, vapor e (ou) oxigênio), temperatura e pressão de reação e tecnologia do gaseificador empregado, influenciam na qualidade do produto final (ZHANG, L. et al., 2018). Já o processo de reforma é caracterizado pela conversão de matéria-prima gasosa ou líquida leve ao gás de síntese, no qual a qualidade do produto final obtido será influenciada não somente pela matéria-prima e pelo processo empregados como também pelas condições experimentais e pelo catalisador empregado no processo (ANDERSSON, 2015; HORVÁTH et al., 2016).

Dos processos de reforma citados, o mais utilizado atualmente para a geração de gás de síntese e, principalmente para a geração de H_2 , em escala industrial é a reforma a vapor, a qual se caracteriza vantajosa pela produção de elevada proporção de H_2/CO igual a 3:1 (VAN DE LOOSDRECHT E NIEMANTSVERDRIET, 2013). O processo de oxidação parcial é vantajoso caso deseja-se produzir gás de síntese sem grandes gastos energéticos, uma vez que é um processo levemente exotérmico que não necessariamente necessita ser catalisado. Em contrapartida, a reforma por oxidação parcial gera menor proporção H_2/CO , podendo chegar a 2:1 em casos de conversão completa (ALVES et al., 2013). A reforma autotérmica se caracteriza por ser uma combinação das vantagens da reforma a vapor com as vantagens da oxidação parcial, de forma que a energia liberada pela etapa de oxidação parcial serve como insumo para as reações endotérmicas (ANDERSSON, 2015).

O processo de reforma a seco (RS) do metano para produção de gás de síntese vem atraindo grande interesse, principalmente, por ser um processo que envolve a utilização de dois gases de impacto ambiental, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) (GARCÍA-VARGAS et al., 2014). Além disso, é um processo que envolve poucos reagentes, desfavorecendo produção de reações secundárias, mas, em contrapartida, requer altas condições energéticas para ocorrer (YABE E SEKINE, 2018).

Além de se caracterizar como uma alternativa renovável para combustíveis fósseis, o gás de síntese se apresenta como uma fonte potencialmente promissora e versátil na obtenção de combustíveis sintéticos, como gasolina e diesel (GAO et al., 2009), na síntese de produtos químicos, como hidrocarbonetos, éter dimetílico (AHMAD et al., 2016; GENTZEN et al., 2018) e monoetilenoglicol (ISLAM et al., 2017), metanol (KHAN et al., 2018), amônia (CASTELLANI et al., 2018) e hidrogênio, via reação de *Fischer-Tropsch* (DELPARISH E AVCI, 2016; RAUSCH et al., 2016) e reação de deslocamento gás-água, conhecida como reação de *Shift* ou *Water-Gas Shift* (WGS) (LEE et al., 2018).

3.1.3 HIDROGÊNIO E SUA APLICAÇÃO ENERGÉTICA

O hidrogênio (H_2) se caracteriza por ser a energia renovável mais abundante do universo (FUKUROZAKI, 2011). Em contrapartida, o H_2 é considerado um vetor energético, pois raramente está diretamente disponível para uso energético, de forma

que processos de conversão são necessários para a sua obtenção (VERAS et al., 2016).

A produção de H₂ pode ser realizada por meio de qualquer matéria-prima, que contenha em sua estrutura, átomos de hidrogênio, podendo ser proveniente de fontes fósseis ou renováveis. Considerada a fonte de energia mais promissora, se produzido a partir de processos envolvendo fontes renováveis, o hidrogênio é o biocombustível mais sustentável, uma vez que sua queima gera apenas água e seu processo de produção envolve emissão zero de gases de efeito estufa (ABÁNADES et al., 2016; ABDALLA et al., 2018; DINCER E ACAR, 2017).

O uso de hidrogênio como fonte energética é um promissor agente na diversificação da matriz de energia brasileira. O uso de células a combustível como dispositivo para viabilizar a conversão da energia química do H₂ gasoso em energia elétrica é a melhor alternativa para o seu uso como fonte de energia, seja em sistemas geradores de grande potência, como para equipamentos de pequeno porte (ABDALLA et al., 2018; ALVES et al., 2013). Além disso, células combustíveis veiculares movidas a H₂ são uma grande aposta para o setor automobilístico, por possuir um alto rendimento energético, podendo chegar até a ser três vezes maior que o de combustíveis derivados de fontes fósseis (VERAS et al., 2016).

Atualmente, na indústria, o hidrogênio serve como principal insumo para a geração de produtos de valor agregado, como amônia (NH₃) e metanol (CH₃OH), além de ser usado em processamento de alimentos, em processos de hidrogenação, no tratamento de óleos e graxas, na indústria farmacêutica, entre outros, raramente sendo usado para fins energéticos (ARMOR, 1999; FUKUROZAKI, 2011). Cerca de 96% da produção mundial de H₂ ainda é produzido a partir de fontes fósseis, sendo a reforma a vapor do gás natural o processo mais utilizado para a obtenção de H₂ em larga escala, a qual é responsável por cerca de 50% da produção (VERAS et al., 2016).

Processos de transformação de biomassa e (ou) matéria-prima renovável para a geração de hidrogênio vêm sendo mais difundidos e estudados por representarem, além das vantagens ambientais já citadas, interessantes vantagens econômicas, políticas e sociais (VERAS et al., 2016). Dessa forma, processos como gaseificação de biomassa (FUKUROZAKI, 2011; PENG et al., 2017), eletrólise da água com uso

de energia solar ou eólica (BIDIN et al., 2016; CHI E YU, 2018; SANTOS, et al., 2017; TEBIBEL E MEDJEBOUR, 2017), reforma do biogás (ABDALLA et al., 2018; ALVES et al., 2013; MARTIN et al., 2016) e conversão biológica (ARANTES et al., 2017) são algumas das rotas que, associadas ao uso de células combustíveis, se mostram mais promissoras para viabilização do aproveitamento energético do H₂. Na Figura 3 são mostradas algumas das rotas mais estudadas e utilizadas para a produção de hidrogênio e suas aplicações.

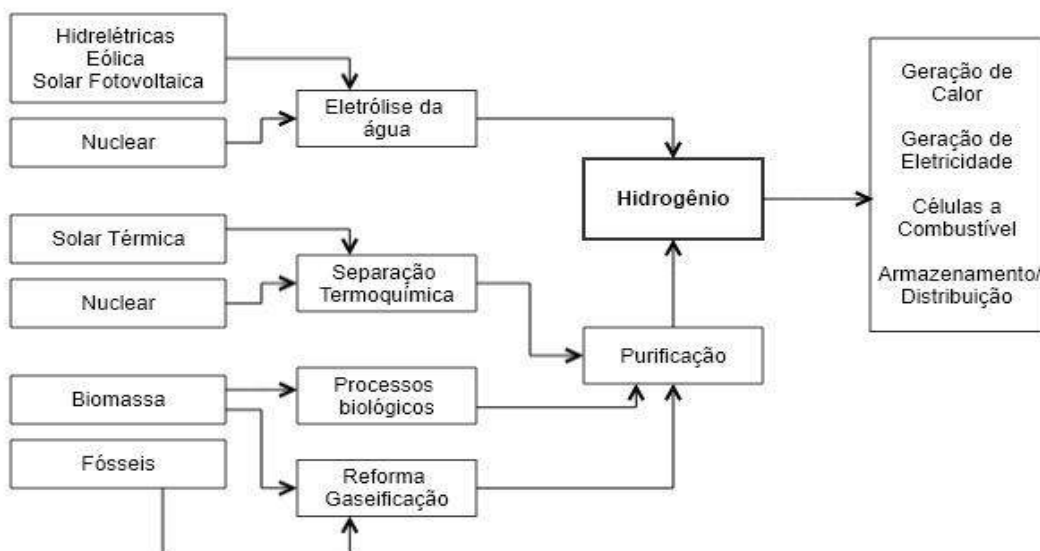


Figura 3. Principais rotas de produção de Hidrogênio e principais aplicações energéticas (Adaptado de GGEE, 2010).

Para que o hidrogênio de fato possa atuar como um substituinte para os combustíveis de fontes fósseis vários tópicos ainda precisam ser viabilizados, de forma que as principais barreiras a serem solucionados são: a redução do custo de produção, para viabilizar a produção em larga escala; e o desenvolvimento de um sistema de armazenamento eficaz e seguro, já que este combustível para ser liquefeito deve ser submetido a pressões muito elevadas devido às suas características físico-químicas (FUKUROZAKI, 2011). Assim, para que o hidrogênio possa ser difundido como fonte energética é necessário que a sua tecnologia de obtenção e purificação seja prática, econômica e sustentável (VERAS et al., 2016).

3.2 SÍNTESE DE CATALISADORES

Desde quando fundamentado, o conceito de catálise está massivamente presente nos processos industriais e nas pesquisas (ERTL et al., 2008). Mesmo que muitos processos catalíticos já tenham sido desenvolvidos e aplicados, ainda há a necessidade de estudos voltados para a melhoria dos catalisadores já conhecidos, a fim de otimizar a eficiência e estabilidade destes. Além disso, sempre existe a busca pelo desenvolvimento de novos materiais que associem baixo custo e preservação ambiental a boa atividade catalítica, como por exemplo o estudo dos biocatalisadores e dos nanomateriais (CHEN et al., 2018; SUGAI et al., 2018; VESSALLY et al., 2017).

Os catalisadores podem ser homogêneos, quando estão na mesma fase dos reagentes e produtos ou heterogêneos, quando os reagentes ou produtos e o catalisador estão em fases distintas (BLIGAARD et al., 2008; CHEN et al., 2018). Frente aos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos possuem vantagens por apresentarem maior seletividade ao processo químico e por serem de mais fácil recuperação para reuso, reduzindo os impactos ambientais relacionados ao seu descarte (SHIJU E GULIANTS, 2009).

Os catalisadores heterogêneos geralmente estão na fase sólida e podem ser sintéticos ou naturais. Atualmente podem-se citar dois tipos de catalisadores que são mais aplicados, os catalisadores mássicos, os quais são constituídos por uma única fase sólida, como por exemplo os metais óxidos (GULDHE et al., 2017; INTERRANTE et al., 2018; ROSCHAT et al., 2018), e os catalisadores que se caracterizam pela construção em duas fases, o suporte e a fase ativa (ERTL et al., 2008; SALAM E ABDULLAH, 2017).

Diversas são as variáveis que determinam o comportamento catalítico do catalisador, de forma que a natureza das espécies envolvidas na sua composição é uma delas (SHISHIDO et al., 2004). O suporte é o responsável por conferir área específica, porosidade e resistência térmica e mecânica ao catalisador, atuando também como dispersante da fase ativa (SCHMAL, 2011). Os materiais geralmente utilizados como suporte são as zeólitas (WANG et al., 2018), MOFs (XU et al., 2017), MCM-41 (DENG et al., 2018), alumina (HOU et al., 2006) e outros óxidos como CeO₂ e TiO₂ (ALSHARIFI et al., 2017; SALAM E ABDULLAH, 2017; WANG et al., 2016). Os materiais silicatos mesoporos são promissores para atuar como suporte catalítico, uma vez que possuem alta área específica e estrutura regular de mesoporos,

possibilitando uma boa dispersão da fase ativa em um catalisador (BLIGAARD et al., 2008).

A fase ativa consiste no componente reativo do catalisador, que de fato atua na interação com as moléculas de reagente durante a reação química (BLIGAARD et al., 2008; SCHMAL, 2011). Metais nobres, Rh, Ru, Ir, Pt e Pd apresentam destaque em desempenho catalítico para as reações de reforma frente a demais metais, uma vez que apresentam alta eficiência, estabilidade, seletividade e resistência, porém, o alto custo associado a esses materiais leva ao estímulo de pesquisas voltadas a alternativas de mais baixo custo (WANG et al., 2016). Neste sentido, metais não nobres, como o Ni, Co, Fe e Cu têm-se apresentado como alternativa viável ao uso em processos de escala comercial (CHEN et al., 2018).

Propriedades como o tamanho do grão, a porosidade, a área específica, a dispersão da fase ativa, a interação da fase ativa com o suporte, a estabilidade térmica, a resistência mecânica, a seletividade e a eficiência estão intimamente relacionadas com o desempenho catalítico (BLIGAARD et al., 2008; ERTL et al., 2008). Além disso, baixo custo, longa vida útil e baixo impacto ambiental são características importantes a serem levadas em conta na escolha do catalisador ideal para determinado processo (CHEN et al., 2018).

No processo de reforma a seco, o qual será um dos objetos de estudo do presente trabalho, geralmente, são aplicados catalisadores heterogêneos porosos compostos de um metal ativo suportado em material inerte, que podem ou não conter promotores adicionados, a fim de minimizar as condições reacionais que o processo requer e maximizar a formação de produtos (OMOREGBE et al., 2017). Um dos principais desafios que dificulta a expansão da aplicação da reforma a seco é a limitação catalítica, problema que está relacionado principalmente à desativação dos catalisadores pelo depósito de coque em sua superfície (SCHWENGBER et al., 2016).

Coque é o nome genérico dado ao carbono sólido formado durante o processo reacional que se deposita dentro e sobre a superfície do catalisador levando à desativação de seus sítios ativos. As reações que originam a formação de coque são catalisadas pelos centros ácidos e, quanto maior a acidez do catalisador e quanto maior for a presença de sítios ativos com características ácidas, mais rápida será a formação de coque (ARAMOUNI et al., 2018). O depósito de coque sobre o

catalisador acarreta no bloqueio de poros e de sítios ativos podendo levar à desintegração das partículas do catalisador e entupimento do reator (JANG et al., 2018).

Outro problema que está relacionado à desativação dos catalisadores nas reações de reforma a seco do metano é a sinterização, processo que se caracteriza pela formação dos chamados “*necks*”, aglomerados de partículas distintas (ARAMOUNI et. al., 2018; LIMA, A., 2015). A sinterização, além de reduzir a área específica do catalisador e a dispersão da fase ativa em sua superfície pode levar a problemas de obstrução dos reatores, uma vez que as partículas do catalisador também podem estar unidas por “*necks*” com a parede do reator (THEOFANDIS et al., 2015).

A dispersão da fase ativa no suporte é outro parâmetro importante que influencia diretamente no desempenho do catalisador e está relacionada com a desativação do catalisador por sinterização (CAI et al., 2014). De acordo com estudos realizados por Carter, Cusumano e Sinfelt (1966) a atividade catalítica do níquel diminui conforme aumenta o tamanho de cristalito, que, por sua vez, está relacionado com a diminuição correspondente da área específica do metal. Zhang et. al. (2015) realizaram um estudo de catalisadores de níquel dispersos em diferentes suportes e relataram que a interação fraca do suporte com o metal leva à rápida desativação do catalisador devido à aglomeração de partículas metálicas, enquanto que interações entre metal-suporte muito fortes dificultava a redução da fase ativa. Dessa forma, a escolha do suporte é uma etapa importante uma vez que o suporte está diretamente relacionado com o comportamento da fase ativa no catalisador (DAS et al., 2018).

3.3 MATERIAIS MESOPOROSOS Si-MCM-41

Os materiais mesoporosos e microporosos possuem grande potencial para serem aplicados como catalisadores por possuírem, principalmente, alta área específica e grande disponibilidade de poros organizados amplamente distribuídos (BLIGAARD, 2008). O termo “peneira molecular” foi criado por McBain, no ano de 1932, para denominar materiais sólidos e porosos de alta seletividade adsorvente e, a partir daí, desencadearam-se diversos estudos relacionados a esse tipo de material e sua aplicação catalítica (KOTHE, 2014). Os materiais denominados M41S (*Mobil composition of matter family*), uma classe particular de peneiras moleculares, foram

desenvolvidos 60 anos mais tarde por pesquisadores do grupo Mobil Oil Co, atual *ExxonMobil Corporation*® (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992). Esses materiais mesoporosos são compostos por silicatos e aluminosilicatos que apresentam elevada área específica, de até $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com estrutura porosa cilíndrica bem definida e ajustável, variando na faixa de 15 \AA a 120 \AA (SCHWANKE et al., 2010).

São pertencentes ao grupo M41S a MCM-41, a MCM-48 e a MCM-50, que se diferem estruturalmente, como ilustrado na Figura 4. A MCM-41 possui estrutura mesoporosa arranjada em empacotamento hexagonal, com simetria unidirecional de poros. A MCM-48 se caracteriza por uma unidade estrutural cúbica com mesoporos organizados em sistema tridimensional. Já a MCM-50 possui estrutura lamelar, formada por camadas intercaladas de surfactante e sílica (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992, SCHWANKE e PERGHER, 2012).

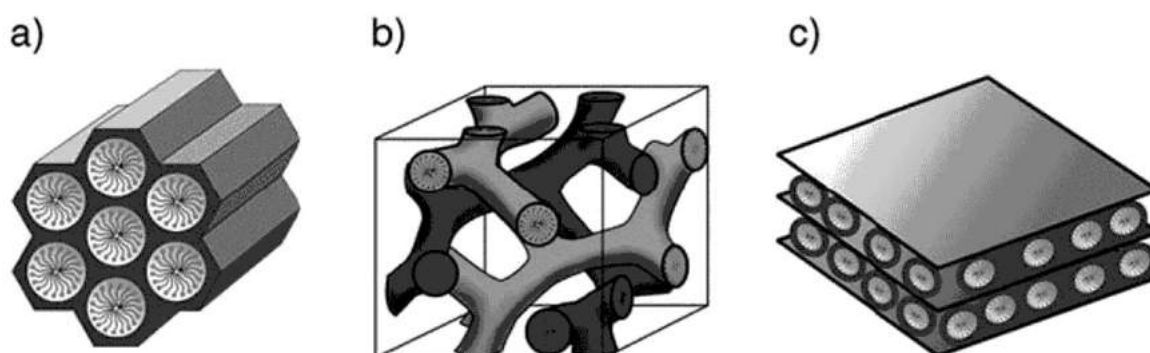


Figura 4. Representação estrutural dos materiais MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c) (Gibson, 2014).

A MCM-41 possui maior destaque frente aos demais materiais M41S pela infinidade de oportunidades de estudo que oferece, sendo um material de fácil obtenção. Sua elevada área específica associada ao também elevado volume de poros oferece características interessantes para ser aplicado como suporte catalítico, bem como subsidia sua aplicação como material adsorvente (CAMPOS et al., 2016). Além disso, a possibilidade da otimização desses parâmetros a partir de alterações nas variáveis reacionais impulsionou uma diversificada gama de estudos relacionados a MCM-41 (LACERDA Jr. et al., 2013).

As peneiras moleculares Si-MCM-41 apresentam um padrão de características estruturais as quais podem ser avaliadas e mensuradas por meio das análises de fisissorção de nitrogênio (BET), difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica por varredura (MEV), as quais podem ser observadas nas Figuras 5, 6 e 7, respectivamente. O material possui área específica de $1343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros igual a $0,95 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (MARTINS E CARDOSO, 2007), sendo classificada, segundo a IUPAC (THOMMES et. al., 2015) como isoterma do tipo IV, características de materiais mesoporosos e típicas de Si-MCM-41, como pode ser observado na Figura 5. No DRX, apresentado na Figura 6, podem-se observar picos em pequenos ângulos referentes a ordenação da fase hexagonal mesoporosa (100, 110 e 200), característico da estrutura Si-MCM-41. A microscopia eletrônica de varredura, mostrada na Figura 7, indica a morfologia esférica do material, obtida de forma basicamente idêntica para as Si-MCM-41 sintetizadas por diferentes métodos bem estabelecidos (BECK et al., 1992; CHENG et al., 1997; GRÜM et al., 1999; KRESGE et al., 1992).

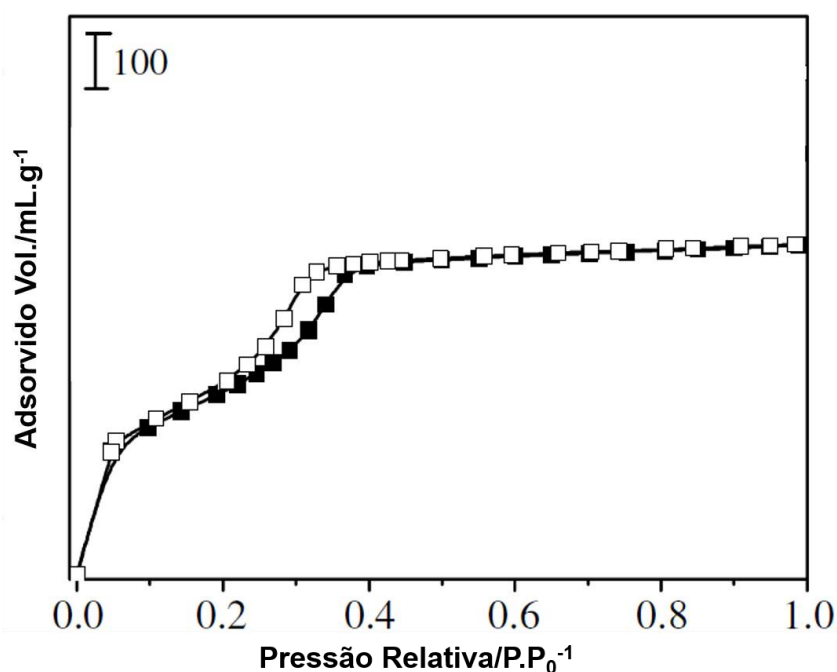


Figura 5. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para Si-MCM-41 (Adaptado de Martins e Cardoso, 2007).

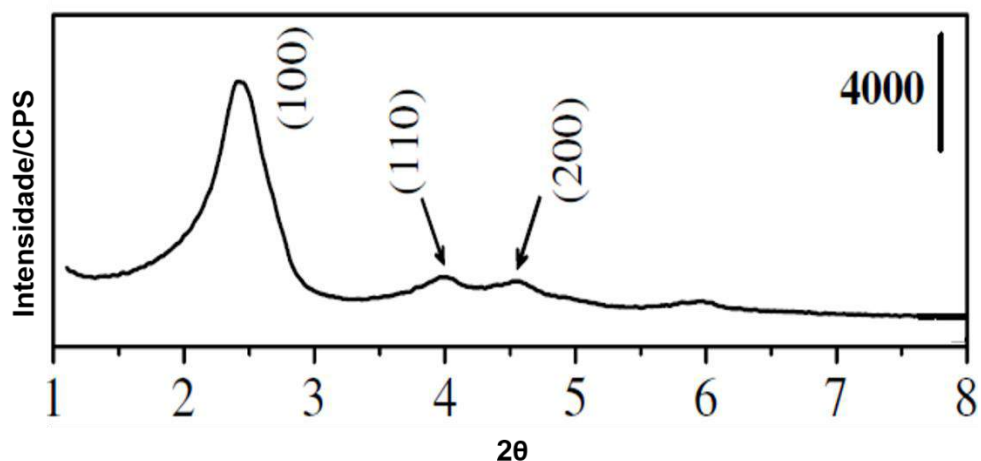


Figura 6. Difratoograma de raios X para Si-MCM-41 (Adaptado de Martins e Cardoso, 2007).

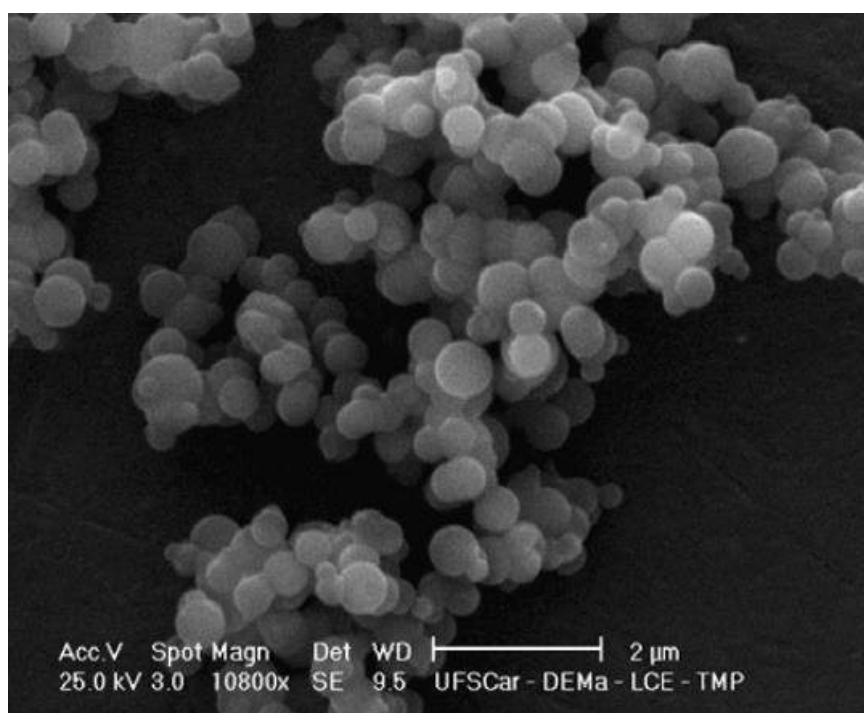


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para Si-MCM-41 (Adaptado de Martins e Cardoso, 2007).

3.3.1 ROTAS SINTÉTICAS PARA PRODUÇÃO SI-MCM-41 E VARIÁVEIS REACIONAIS

Desde o seu desenvolvimento, diversos mecanismos reacionais foram estudados e propostos para a formação das MCM-41, sendo que as duas principais rotas de mecanismo foram desenvolvidas por Beck e et. al. (1992) e podem ser observadas na Figura 8. A primeira (a), denominada de Mecanismo do

Direcionamento por Cristal Líquido, ou “liquid crystal templating mechanism (LTC)”, propõe que o surfactante inicialmente se organiza em micelas formando uma estrutura de cristal líquido hexagonal e que, após a adição da sílica, as moléculas de silicato se organizam ao redor do molde formado. Já a segunda proposta (b), denominada de Mecanismo Cooperativo, é baseada na participação simultânea das espécies silicato e surfactante na formação da estrutura hexagonal (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992). A rota 2 foi apontada como a mais provável e é, atualmente, a mais aceita e abordada no meio científico (GIBSON, 2014).

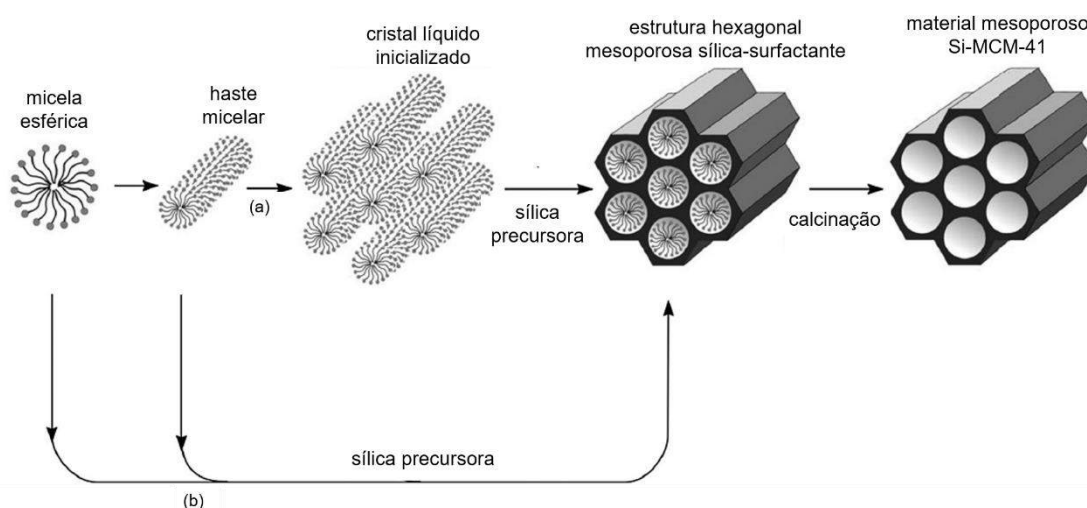


Figura 8. Representação dos mecanismos de formação da Si-MCM-41, em (a) mecanismo LTC e em (b) Mecanismo Cooperativo (Adaptado de Gibson, 2014).

A síntese das Si-MCM-41 requer quatro reagentes com papéis fundamentais no processo reacional, uma fonte de sílica, um agente mineralizador, um solvente e o direcionador de estrutura. A sílica é responsável pela construção das paredes da estrutura mesoporosa do material e a forma com a qual suas moléculas se interconectam influencia diretamente na resistência térmica e mecânica da MCM-41. O agente mineralizante tem a função de solubilizar e dispersar a sílica no meio reacional, sendo responsável, não somente pela doação de hidroxilas (OH^-) ao meio, também pelo auxílio na formação das unidades hexagonais da estrutura. O direcionador de estrutura (surfactante) é o responsável pelo direcionamento da formação da estrutura mesoporosa das peneiras moleculares. Por ser uma molécula anfifílica, que possui parte apolar e parte polar, o surfactante é responsável por

interagir com o solvente no meio reacional e, a partir dessa interação e do tamanho de sua cadeia carbônica, é capaz de controlar o tamanho dos poros da estrutura (SCHWANKE e PERGHER, 2012).

Além da natureza dos reagentes necessários, a síntese das peneiras moleculares Si-MCM-41 é influenciada diretamente por parâmetros reacionais como a razão molar entre os reagentes, a concentração do solvente, a temperatura e o tempo reacional. O estudo das variáveis reacionais e sua interferência nas propriedades dos materiais obtidos é muito importante, uma vez que para cada aplicação da Si-MCM-41 pede-se características distintas. Para a aplicação das Si-MCM-41 como suporte catalítico, estudos relacionados à área específica, volume de poros e estabilidade térmica e mecânica são fundamentais para a otimização do seu desempenho catalítico (LOVELL et al., 2014).

Cheng et. al. (1997) foram pioneiros no estudo da síntese verificando a influência desses parâmetros na estrutura mesoporosa resultante, alavancando os estudos das sínteses hidrotermais em condições otimizadas e partindo de fontes de sílica alternativas. Os autores realizaram sínteses utilizando sílica pirogênica e sílica fundida em presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl), utilizando as proporções 0,3-2,1 SiO₂ : 0,15-0,23 TMAOH : 0,10-0,50 CTABr ou 0,27 CTACl : 20-60 H₂O para os reagentes. As sínteses foram conduzidas em autoclaves de aço e a temperatura de envelhecimento variou entre 70 °C, 100 °C, 125 °C e 150 °C, enquanto que o tempo de envelhecimento foi de 2 a 4 dias.

A partir dos estudos, Cheng et. al. (1997) conseguiram avaliar que temperaturas em torno de 70 °C a 100 °C não são suficientemente elevadas para levar a formação da estrutura mesoporosa. Os autores concluíram que aqueles suportes sintetizados a 125 °C apresentaram formação de partículas menores frente aqueles sintetizados a 150 °C. Isso acontece porque amostras preparadas a temperaturas mais altas possuem paredes mais polimerizadas e estruturadas, possuindo células unitárias maiores. Os autores também perceberem que o tempo de envelhecimento está diretamente relacionado com à dispersão das moléculas no meio reacional, de forma que em 2 dias a estrutura mesoporosa se mostrou bem organizada e hexagonal, enquanto para 3 e 4 dias fases amorfas e lamelares foram identificadas por meio das análises de difração de raios X.

Com relação à variação da fonte de sílica e surfactante, Cheng et al. (1997) verificaram que a fonte de sílica e o agente direcionador devem possuir uma boa interação com o solvente para que a estrutura formada seja mesoporosa tanto quanto deseja-se. Com relação a variações das razões molares entre os reagentes, foi possível verificar que é necessário que as razões molares estejam bem equilibradas a fim de promover as corretas interações e dispersões entre os reagentes. Dessa forma, a proporção 1,0 SiO₂ : 0,19 TMAOH : 0,27 CTABr : 40 H₂O foi destacada como a proporção ideal dentre as testadas.

Mais tarde, a equipe de Grün (1999) desenvolveu uma rota sintética inovadora para a síntese das peneiras moleculares Si-MCM-41, partindo de modificações simples na reação de Stöber (STÖBER E FINK, 1968), usada para a preparação de esferas de sílica não porosas. Grün e et. al. (1999) estudaram a influência do surfactante e dos solventes na obtenção da estrutura mesoporosa, conduzindo experimentos em meio homogêneo a temperatura ambiente e utilizando ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador. A proporção de reagentes utilizada pelos autores foi de 1 TEOS : 0,3 C₁₆TMABr : 11 NH₃ : 144 H₂O e 58 C₂H₅OH.

A partir dos experimentos, Grün et. al. (1999) obtiveram um material final com características semelhantes às sintetizadas por Beck et. al. (1992) e por Cheng et. al. (1997). Além disso, os pesquisadores concluíram, por meio da avaliação de diferentes tamanhos das cadeias carbônicas dos surfactantes (C₁₂ a C₂₀), que a área específica é uma variável inversamente proporcional ao volume de poros, de forma que o surfactante com cadeia C₁₂ apresentou valores de 1450 m² g⁻¹ e 0,63 cm³ g⁻¹ para área específica e volume de poros, respectivamente, enquanto que os experimentos conduzidos com o agente direcionador C₂₀ resultou em um material de 980 m² g⁻¹ para a área específica e 1,20 cm³ g⁻¹ para o volume de poros. De acordo com as considerações dos autores (GRÜN et al., 1999), o uso de co-solventes protônicos, como etanol, promove a redução das interações repulsivas estruturadoras das micelas, de forma que é possível controlar o tamanho dos poros da estrutura mesoporosa a partir da adição ou não de co-solventes doadores de prótons.

A metodologia de síntese desenvolvida por Grün et al. (1999) ampliou a gama de aplicações para a Si-MCM-41, pois se mostra como uma rota facilitada para a obtenção de grandes escalas de peneiras moleculares de qualidade, sem a

necessidade da aplicação de elevadas temperaturas e tempos de síntese. Sob essa perspectiva, diversos trabalhos foram desenvolvidos tomando como base as rotas sintéticas propostas por Cheng et al. (1997) e Grün et al. (1999), aplicando diferentes estudos das variáveis reacionais (CAKIRYILMAZ et al., 2018; CARRARO et al., 2015; GOLEZANI et al., 2016; KHOOBI et al., 2014; PÉREZ et al., 2016; PAZ et al., 2014; PUTZ et al., 2017)

A escolha da fonte de sílica é um fator importante no preparo das peneiras moleculares do tipo Si-MCM-41 porque são as unidades que formam a estrutura deste material (SCHWANKE E PERGHER, 2012). Comumente, as fontes de sílica utilizadas são comerciais e possuem um alto custo, agregando um maior custo aos processos de obtenção das peneiras moleculares. Visto isso, o estudo e desenvolvimento de trabalhos nos quais a fonte de sílica seja substituída por uma matéria-prima mais barata e de fácil obtenção, é fundamental para a difundir o uso e a produção das Si-MCM-41 em processos de grande escala (MA et al., 2016).

Resíduos agroindustriais e resíduos industriais (FONTES, 2016; HONG et al., 2014; LI et al., 2016; LIU et al., 2014; SILVA, 2009; YANG, G. et al., 2014; YANG et al., 2015) de alto impacto ambiental surgem como matéria-prima de interesse para a aplicação nesses casos. Isso porque os crescentes avanços no setor agroindustrial geram um aumento significativo de resíduos de baixo valor agregado e de alto impacto ambiental (BIASSI et al., 2018). Alguns desses resíduos, como as cinzas de folha de bambu (ARUMUGAM et al., 2018), cinzas de palha de trigo (MA et al., 2016), bagaço de cana-de-açúcar (LIMA, L., 2015) e, principalmente, a casca de arroz (AGUIAR, 2017; BRAGA et al., 2013; FONTES, 2016; LIMA, L., 2015; OLIVEIRA, 2014; PANEK et al., 2017), já foram estudados e aplicados em sínteses de Si-MCM-41 por possuírem alto teor de sílica em suas estruturas e os resultados obtidos foram muito semelhantes aqueles obtidos para fontes de sílica comerciais.

3.3.2 SÍLICA DE CASCA DE ARROZ E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

A casca de arroz é o subproduto mais gerado na indústria de arroz, sendo responsável por cerca de 22% do volume total de produtos finais do processo. A casca do arroz é removida a partir do processo de moagem dos grãos e é responsável por 20% da massa total do grão. Sua composição é de aproximadamente 50% de celulose, 25% de lignina, 15% de sílica e 10% de umidade e, após a sua queima, as

matérias orgânicas e voláteis são degradadas e o resíduo primário obtido é sílica (SINGH, 2018) com pureza de até 99% (BAKAR et al., 2016; LEE et al., 2017; MARCHAL et al., 2015). As características das cinzas vão depender da composição da casca de arroz, do solo de plantio do arroz e da temperatura e do tempo empregados no processo de queima (ENZWEILER et al., 2013; SHEN, 2017).

O elevado teor de sílica torna esse resíduo uma matéria-prima de interesse para aplicação em processos como produção de produtos de maior valor agregado e em diversos setores industriais, como no setor de cimentos e concretos (LIMA, L., 2015). A utilização de um material de baixo valor agregado em um processo de beneficiamento, como o uso da casca de arroz como matéria-prima para produção de Si-MCM-41, acarreta inúmeros benefícios, principalmente, relacionados à redução de impactos ambientais causados por descarte indevido da casca de arroz e redução de custos relacionados aos reagentes comerciais (MA et al., 2016).

Braga et. al. (2013) realizaram pesquisas seguindo a metodologia de Melo et al. (2010), a qual se baseia na metodologia de Cheng et al. (1997), utilizando como fonte de sílica as cinzas de casca de arroz com teor de 95,9% e 98,2% de SiO_2 , composição molar de reagentes igual a 1,0 CTMABr : 4,0 SiO_2 : 1 Na_2O : 200 H_2O e utilizando meio hidrotérmico a 100 °C e 96 horas. Os autores obtiveram, por meio das análises de DRX, picos típicos da formação da estrutura mesoporosa bem definida. As áreas específicas obtidas para os materiais sintetizados foram de 757 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para a síntese realizada com a matéria-prima de menor teor de sílica, e igual a 905 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para a de maior porcentagem de sílica. Os resultados obtidos foram similares aqueles obtidos na literatura para fontes de sílica gel comercial e notou-se que a maior porcentagem de sílica, nas condições avaliadas, foi o fator chave para a obtenção de um material de melhores propriedades para aplicação catalítica em processos petroquímicos.

Lima, L. (2015) usou casca de arroz (96,6% SiO_2) como fonte de sílica para produzir Si-MCM-41 com características apropriadas para serem utilizados como suportes de catalisadores a base de Co e Ru, a fim de aplicá-los em sínteses de Fischer-Tropsch. A autora sintetizou as peneiras seguindo a mesma metodologia aplicada por Braga et al. (2013), porém, em condições hidrotérmicas de 100 °C por 7 dias. Além das cinzas de casca de arroz, Lima, L. (2015) utilizou argila chocolate B e cinzas de bagaço de cana como fontes de sílica de menores porcentagens de SiO_2

(69,4% e 93,1%, respectivamente), obtendo materiais com características semelhantes as obtidas em sínteses realizadas com fontes de sílica comercial (sílica aerosil). Os resultados obtidos pela autora constataram que, dentre as fontes de sílica alternativas utilizadas, a sílica de casca de arroz promoveu a formação de um material com maiores valores de área específica, volume de poros e com estrutura mesoporosa melhor formada.

Panek et al. (2017) realizaram estudos comparativos de peneiras moleculares Si-MCM-41 obtidas a partir de sílica proveniente da casca de arroz e de provenientes de cinzas de carvão pulverizadas. Os autores realizaram a síntese utilizando a metodologia hidrotérmica e concluíram que, dentre as fontes estudadas, a sílica proveniente de casca de arroz se apresenta como uma melhor alternativa para a preparação de peneiras moleculares de baixo custo e elevada pureza.

Aguiar (2017), do grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da UFPR, Setor Palotina, aplicou as metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997) para a síntese de Si-MCM-41 a partir de uma fonte de sílica comercial, o TEOS, e a partir das cinzas de casca de arroz com teor de 76,5% de SiO₂. A autora obteve resultados texturais muito similares para ambos os materiais sintetizados e realizou uma avaliação do desempenho das peneiras moleculares sintetizadas como suportes para catalisadores de níquel utilizados em reforma a seco do metano (CH₄). Quando aplicados na RS, os catalisadores nos quais o suporte foi sintetizado a partir do TEOS como fonte de sílica desempenharam melhores resultados, apresentando alta estabilidade catalítica. Os catalisadores suportados em Si-MCM-41 de sílica de casca de arroz apresentaram resultados promissores.

Duczinski et. al. (2018) obtiveram Si-MCM-41 a partir da casca de arroz e realizaram comparações estruturais com a MCM-41 comercial. Os autores obtiveram, para ambos materiais, resultados muito próximos de microscopia eletrônica de transmissão (MET), de forma que é possível, por meio da análise, observar a formação do padrão hexagonal característicos de materiais MCM-41. A área específica obtida para a Si-MCM-41 (880,3 m² g⁻¹) foi maior em comparação aquela obtida para a Si-MCM-41 comercial (824,3 m² g⁻¹), e, além disso, o material obtido pelos autores apresentou padrões de espectroscopia na região do infravermelho com transformada

de Fourier (FTIR) e de DRX extremamente semelhantes com aqueles obtidos para a Si-MCM-41 comercial.

Nesse contexto, desenvolver um estudo que objetive sintetizar as peneiras moleculares Si-MCM-41, realizando um comparativo entre o uso da fonte de sílica comercial e da sílica proveniente das cinzas da casca de arroz, um resíduo agroindustrial de baixo custo e de alto impacto ambiental, variando condições reacionais como, por exemplo, estequiometria dos reagentes, tempo reacional e temperatura reacional, a fim de obter uma combinação de variáveis (área específica e volume de poros) que maximizem as suas propriedades, é de caráter inovador e aplicável. Além disso, aplicar esses materiais desenvolvidos como suporte catalítico nas reações de RS é de grande interesse, a fim de se obter catalisadores de melhor desempenho e de mais baixo custo.

3.4 REFORMA A SECO DO METANO (RS)

O processo de reforma, como mencionado anteriormente, consiste na conversão da matéria-prima gasosa ou líquida leve ao gás de síntese, abordado no item 3.1.2. A reforma a seco do metano é caracterizada pela reação endotérmica entre o CH₄ e o dióxido de carbono (CO₂), produzindo, idealmente, quantidades equimolares de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) (JANG et al., 2018). Na Tabela 2 é possível observar as principais reações que estão envolvidas no processo de reforma a seco do metano.

Tabela 2. Principais reações dos processos envolvidos na reforma a seco do metano

Equação	Reação	ΔH_{298} (kJmol ⁻¹)	Nome da Reação
1	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	+ 247,0	Reforma a seco
2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41,0	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
3	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	+ 75,0	Decomposição do metano
4	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	- 172,0	Boudouard
5	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	- 131,0	Redução do CO
6	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 3H_2O$	- 802,0	Combustão
7	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	+ 165,00	Metanação

Fonte: Adaptado de Alves et al. (2013).

A reação de reforma a seco do metano (Equação 1) é um processo endotérmico, no qual o fornecimento de temperatura e energia desloca o equilíbrio da

reação no sentido da formação de produtos, e, mesmo que associado a reações paralelas exotérmicas, o processo global da RS requer temperaturas mais elevadas e o uso de catalisadores. Simultaneamente a reação principal, podem ocorrer paralelamente as reações de decomposição do metano (Equação 3), reação de deslocamento água-gás (Equação 2 inversa) e reação de Boudouard (Equação 4), as quais influenciam no equilíbrio reacional e podem levar a uma maior ou menor conversão de reagentes (ARAMOUNI et al., 2017; JANG et al., 2018; YABE E SEKINE, 2018).

A faixa de temperatura empregada na RS geralmente varia entre 700 °C e 800 °C e a razão molar geralmente obtida para os produtos varia entre 0,8 e 1,0 (AL-FATESH, 2015; AYODELE et al., 2016; CHARISIOU et al., 2016; COLORADO et al., 2018; FARIA et al., 2014; HOU et al., 2006; LI et al., 2017; OMOREGBE et al., 2017; RAHEMI et al., 2014; SHARIFI et al., 2014; SONG et al., 2018). Devido as altas temperaturas empregadas, geralmente faz-se o uso de reatores leito fixo em aço inox ou quartzo, por serem sistemas mais resistentes a elevadas temperaturas (WANG E LU, 1998).

As Equações 3, 4 e 5 são as responsáveis pela formação do coque, carbono em fase sólida, que é a principal causa de desativação dos catalisadores na reforma a seco (JANG et al., 2018). Nesse sentido, existem vastos estudos que otimizam os catalisadores a serem aplicados na reforma a seco, a fim de minimizar o depósito de coque em sua superfície e a sua desativação por sinterização. É desejável que, além de eficiência e resistência a sinterização, os catalisadores tenham baixo custo e vida útil prolongada, para ter apelo industrial (ARMOR, 1999).

Como dito anteriormente, os catalisadores utilizados na RS são heterogêneos e formados pelo suporte e pela fase ativa, podendo ou não conter metais promotores (OMOREGBE et al., 2017). Na literatura, encontra-se que os catalisadores mais utilizados e de melhor desempenho para a reação de reforma a seco do metano são compostos por níquel, como fase ativa, e por alumina (AL-FATESH, 2015; CHARISIOU et al., 2016; COLORADO et al., 2018; DE BOER E LIPPENS, 1964) como suporte por serem de relativo baixo custo, de eficiência elevada e de fácil obtenção. Outros metais, como por exemplo, Ru (CHENG et al., 2014; HOU et al., 2006; LI et al., 2017) e Co (AYODELE et al., 2016) também são bastante estudados e suportes como, CeO₂, La₂O₃ e ZrO₂, TiO₂ (AYODELE et al., 2016; CHARISIOU et al., 2016;

COLORADO et al., 2018; DAS et al., 2018; FARIA et al., 2014; GARCÍA-VARGAS et al., 2014; RABELO-NETO et al., 2018) vem sendo amplamente pesquisados.

Os suportes de sílica, SiO_2 e MCM-41 se apresentam como uma alternativa para os catalisadores de reforma a seco por serem inertes, de baixa acidez e de elevada resistência térmica e mecânica, apresentando, em termos comparativos, em patamares muito próximos de eficiência com relação aos suportes Al_2O_3 (GARCÍA-VARGAS et al., 2014; CAI et al., 2014). Além disso, as peneiras moleculares MCM-41 apresentam características estruturais como, área específica alta, elevado volume de poros, estrutura mesoporosa bem definida e distribuição uniforme de volume de poros, parâmetros fundamentais para o bom desempenho de um suporte catalítico na reação de reforma a seco (JANG et al., 2018; ZHANG, Q. et al., 2018).

Nesse sentido, Cai et al. (2014) avaliaram o desempenho de catalisadores de diferentes teores de níquel (3,1% a 13,2%) suportados em sílica mesoporosa na reação de reforma a seco do metano. Os autores observaram que aqueles suportes, nos quais menores teores de níquel foram impregnados, apresentaram uma maior manutenção da estrutura mesoporosa com partículas pequenas de níquel altamente dispersas em sua superfície. O catalisador com teor de 6,7% de Ni apresentou propriedades estruturais melhores que os demais catalisadores (valores de $484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para área e de $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para volume de poros) e, conseqüentemente, apresentou melhor desempenho na RS, com rendimentos de 65% para H_2 e de 70% para o CO em reações de 6 horas, e menor depósito de coque em sua superfície. Cai et al. (2014) obtiveram as razões molares H_2/CO entre 0,9 e 1 para os catalisadores e todos apresentaram boa estabilidade a reações de 30 horas, com destaque para o catalisador 6,7% Ni/ SiO_2 que apresentou perda de apenas 5% de conversão.

Rodemerck et. al. (2017) realizaram estudos comparativos entre catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa e em alumina, em reações de reforma a vapor do metano, e obtiveram resultados promissores para os suportes não convencionais. Os autores concluíram que aqueles catalisadores suportados em sílica mesoporosa apresentaram maior dispersão das espécies metálicas, levando a um melhor desempenho dos mesmos nas reações de reforma a vapor. Os catalisadores Ni/ SiO_2 apresentaram maior estabilidade e menor formação de coque em suas superfícies, desempenho o qual os autores atribuíram ao aumento interação metal-suporte, formando partículas de Ni mais dispersas e conseqüentemente, menores.

Al-Fatesh et. al. (2018) avaliaram o efeito de Sc como promotor em catalisadores de níquel suportado em Si-MCM-41 e realizaram o comparativo com catalisador sem a adição do promotor. O catalisador de 5% de Ni suportado em Si-MCM-41 avaliado pelos autores apresentou cerca de 63% e 71% de conversão para CH₄ e CO₂, respectivamente, e em condições de 800 °C, CH₄/CO₂ = 1, e 400 min de reação. Os autores verificaram que a pequena adição de Sc aos catalisadores (0,1% e 0,5%) para o aumento da estabilidade e resistência ao depósito de coque, porém, a adição do promotor em maiores quantidades leva a diminuição no rendimento de produtos.

Aguiar (2017), do grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da UFPR, Setor Palotina, obteve resultados promissores para os catalisadores de níquel suportados em Si-MCM-41 aplicados a reforma a seco do metano. O catalisador com teor de 20% de níquel suportado em peneiras sintetizadas a partir da fonte de sílica TEOS foi o que melhor apresentou desempenho catalítico, produzindo uma razão molar H₂/CO de 1,5 e rendimentos de H₂ e CO de 38% e 22,5%, respectivamente. Os catalisadores suportados em Si-MCM-41 sintetizadas a partir de sílica de casca de arroz apresentaram menor desempenho reacional atribuído, pela autora, a menor área específica obtida para o suporte. Além disso, os catalisadores apresentaram excelentes estabilidades, não apresentando perda significativa de atividade catalítica em até 23 horas de reação.

Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo otimizar as peneiras moleculares Si-MCM-41 para serem empregadas como suporte de catalisadores variando as condições reacionais pertinentes a cada metodologia de síntese aplicada. Além disso, o trabalho objetiva realizar um comparativo entre o uso da fonte de sílica comercial, ortossilicato de tetraetila (TEOS) e da sílica proveniente das cinzas da casca de arroz (CCA), um resíduo agroindustrial de baixo custo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ

A casca de arroz utilizada na síntese dos suportes a partir da metodologia de Cheng et al. (1997) foi fornecida pela empresa Pirahy Alimentos Ltda, agroindústria produtora de arroz localizada no estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

O processamento da casca de arroz foi realizado pelo Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (Centro Tecnológico) da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Para a obtenção da sílica, as cinzas da casca de arroz foram processadas a partir de um novo método de tratamento químico baseado na lixiviação básica, com NaOH em elevadas concentrações, da cinza da casca de arroz em baixas pressões e temperaturas. O método possibilita extrair a fração de sílica das cinzas de casca de arroz preservando sua forma amorfa, ou seja, material não cristalino.

Para que a sílica pudesse ser aplicada na síntese dos suportes, o conhecimento da sua composição foi uma etapa imprescindível. Dessa forma, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX), que é uma técnica que permite a identificação e quantificação dos elementos presentes em determinada amostra.

Para a execução das análises foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda Rigaku Primus 2, utilizando pérola fundida com tetraborato de lítio no preparo da pastilha. A análise foi realizada pelo Centro de Revestimentos Cerâmicos de São Carlos (CRC) – SP.

4.2 SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES [CTA+] Si-MCM-41

A síntese das peneiras moleculares foi realizada seguindo duas metodologias, propostas por Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997) as quais são detalhadas em sequência. As variáveis reacionais estudadas em cada metodologia de síntese são mostradas em 5.2.1 e 5.2.2.

4.2.1 MÉTODO GRÜN

O método de Grün et al. (1999) é uma metodologia de síntese de Si-MCM-41 que apresenta como vantagens a rapidez e simplicidade e pode ser aplicada tanto em pequena escala quanto em maior escala, a depender do destino do produto final. As amostras preparadas a partir dessa metodologia de síntese utilizaram ortossilicato de

tetraetila (TEOS) como fonte de sílica, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador, hidróxido de amônio como agente mineralizador e uma mistura de etanol-água como solvente.

Inicialmente, foram adicionados em um béquer de 600 mL, sob agitação mecânica constante, 130 mL de água ultrapura Milli-Q® e aquecido até 30 °C. Posteriormente, adicionou-se 8,55 g de CTMABr (Sigma, 99%) e, após sua completa dissolução, foi adicionada a mistura de 115 mL de hidróxido de amônio (Anidrol, 28-30%) e de 240 mL de álcool etílico absoluto (Neon, 99,8%). Após 15 min de agitação em temperatura igual a 30 °C, adicionou-se rapidamente 17,25 mL de TEOS (Aldrich, 98%), permanecendo em agitação por 2 h, a 30 °C. O gel obtido foi submetido à filtração a vácuo e lavado com 1 L de água destilada. O material resultante foi seco em estufa por 48 h a 60 °C e, em seguida, macerado e armazenado em frasco de vidro. As quantidades dos reagentes foram alteradas de acordo com as razões molares estudadas.

Na Tabela 3 são apresentadas diferentes razões molares Si/CTMABr e etanol/água em cada síntese realizada empregando-se o método de Grün et al. (1999). A seleção dos valores e das condições avaliadas foi realizada com base nos trabalhos existentes na literatura e com base no trabalho de Aguiar (2017). A nomenclatura condiz com o produto final da síntese após a calcinação.

Tabela 3. Razões molares Si/CTMABr e etanol/água utilizadas para as sínteses das peneiras moleculares pelo método de Grün et al. (1999)

Síntese	Razão molar Si/CTMABr	Razão molar etanol/água
Si-MCM-41_TEOS 1	0,30	0,57
Si-MCM-41_TEOS 2	0,60	0,57
Si-MCM-41_TEOS 3	0,30	0,28
Si-MCM-41_TEOS 4	0,30	0,42

4.2.2 MÉTODO CHENG

O método de Cheng et al. (1997) é uma forma de utilização de outras fontes de sílica, principalmente residuárias, para a síntese de Si-MCM-41. Se caracteriza por ser uma metodologia hidrotérmica e simplificada, com tempos de envelhecimento reduzidos frente a outras metodologias que envolvem sistemas hidrotérmicos. A sílica de casca de arroz foi aplicada nessa metodologia de síntese e utilizou-se brometo de

hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador, hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) como agente mineralizador e água como solvente.

Em um béquer de 250 mL, foi adicionada água ultrapura Milli-Q® (80 mL) e aquecido até 30 °C sob agitação mecânica constante. Posteriormente, adicionaram-se 10,96 g de CTMABr (Sigma, 99%) e, após sua completa dissolução, foram adicionados 3,80 g de TMAOH (Sigma, 97%). Após 15 min de agitação a 30 °C, foi feita a adição de 8,76 g de sílica de cinzas de casca de arroz, previamente seca em estufa a 110 °C por 24 h, permanecendo sob agitação por 2 h a 30 °C. A suspensão resultante permaneceu em repouso por 24 h e após esse período foi colocada na autoclave sob pressão autógena e levada a estufa. A autoclave foi retirada da estufa e após seu resfriamento, a autoclave foi aberta e o material obtido foi filtrado por meio de filtração simples e lavado com 500 mL de água destilada. O material foi seco em estufa por 24 h, a 60 °C, macerado e armazenado em recipiente de vidro.

A temperatura e o tempo de envelhecimento da autoclave com o material em estufa foram variados de acordo com os dados apresentados na Tabela 4. A seleção dos valores e das condições avaliadas foi realizada com base nos trabalhos existentes na literatura e com base no trabalho de Aguiar (2017). A nomenclatura condiz com o produto final da síntese após a calcinação.

Tabela 4. Combinações de variáveis utilizadas para as sínteses das peneiras moleculares pelo método de Cheng et al. (1997)

Síntese	Temperatura de envelhecimento (°C)	Dias de envelhecimento
Si-MCM-41_CCA 1	140	2
Si-MCM-41_CCA 2	120	2
Si-MCM-41_CCA 3	160	2
Si-MCM-41_CCA 4	140	1
Si-MCM-41_CCA 5	140	3
Si-MCM-41_CCA 6	180	2

4.3 CALCINAÇÃO DOS SUPORTES

As peneiras obtidas foram calcinadas, para a remoção do agente direcionador e de outros possíveis compostos indesejáveis, em forno tipo mufla seguindo a seguinte rampa de aquecimento (AGUIAR, 2017):

- 3 °C min⁻¹ até 200 °C, 240 minutos em 200 °C;

- 3 °C min⁻¹ até 280 °C, 240 minutos em 280 °C;
- 3 °C min⁻¹ até 400 °C, 240 minutos em 400 °C;
- 3 °C min⁻¹ até 520 °C, 360 minutos em 520 °C.

4.4 PREPARO DOS CATALISADORES

Os suportes Si-MCM-41_TEOS 3, Si-MCM-41_TEOS 4, Si-MCM-41_CCA 2 e Si-MCM-41_CCA 3 foram selecionados para seguir para o preparo dos catalisadores de 20% em massa de níquel. A seleção foi feita com base no tipo de estrutura porosa obtida e área específica dos suportes.

A determinação da quantidade de níquel impregnada nos catalisadores foi realizada de acordo com resultados de trabalhos realizados anteriormente no Laboratório de Catálise e produção de Biocombustíveis (AGUIAR, 2017; BACH, 2016; SCHAFFNER, 2018), nos quais os catalisadores contendo 20% em massa de níquel foram aqueles que apresentaram melhores resultados quando aplicados na reação de reforma a seco do metano.

Para a preparação dos catalisadores de níquel que foram aplicados na reforma a seco do metano, foi utilizado o método de impregnação úmida (com excesso de solvente), utilizando como sal precursor do metal o nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂.6H₂O]. A determinação da quantidade de metal a ser impregnada foi determinada por meio da Equação 8 (MEZALIRA, 2011), de forma a obter 20% em massa de níquel.

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \cdot m_{sup} \cdot MM_{sal}}{MM_{met} \cdot (100 - \%_{met})} \quad (\text{Equação 8})$$

Na qual:

$\%_{met}$ = porcentagem do metal em massa;

m_{sal} = massa do sal metálico (g);

m_{sup} = massa do suporte (g);

MM_{sal} = massa molar do sal metálico (g mol⁻¹);

MM_{met} = massa molar do metal (g mol⁻¹).

Após calculada as quantidades, foi preparada uma solução de 0,14 g mL⁻¹ do sal de níquel. A solução preparada e o suporte pesado foram adicionados a um balão de fundo redondo e levados ao rotaevaporador, mantendo sob agitação de 80 rpm a

60 °C por 30 min. Em seguida, foi acionado o sistema de vácuo e elevada a temperatura a 90 °C até a completa evaporação da água.

Os suportes Si-MCM-41 impregnados com níquel foram secos em estufa a 110 °C, por 24 h. Após peneirados, os catalisadores foram calcinados nas seguintes condições (AGUIAR, 2017):

- 3,0 °C min⁻¹ até 200 °C, 60 minutos em 200°C;
- 3,0 °C min⁻¹ até 500 °C, 60 minutos em 500 °C;
- 5,0 °C min⁻¹ até 800 °C, 240 minutos em 800°C.

Após a calcinação, os catalisadores foram denominados de acordo com o suporte utilizado e a porcentagem em massa de níquel, a fim de facilitar a discussão, de acordo com a seguinte nomenclatura: 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 1, para os catalisadores nos quais foram utilizados os suportes sintetizados seguindo a metodologia de Grün et al. (1999) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 1, para os catalisadores nos quais foram utilizados os suportes sintetizados seguindo a metodologia de Cheng et al. (1997).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES Si-MCM-41 E DOS CATALISADORES

Os suportes Si-MCM-41, após calcinação, foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio, difratometria de raios X (DRX), espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os suportes Si-MCM-41_TEOS 3 e Si-MCM-41_CCA 3 foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os catalisadores foram analisados pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio, DRX, EDS, MEV e FTIR. Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 foram analisados por MET. Após os ensaios reacionais, foi aplicada a técnica de temperatura programada de oxidação (TPO) aos catalisadores coqueificados.

4.5.1 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A técnica de fisissorção de nitrogênio analisa as propriedades texturais dos materiais, incluindo área específica, volume dos poros, tamanho dos poros, e geometria do poro, baseando-se no volume de nitrogênio adsorvido fisicamente sobre

o material a diversas pressões relativas. Além disso, também evidencia a classificação do material quanto a microporosidade e mesoporosidade (THOMMES et al., 2015).

As amostras foram analisadas em aparelho da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e, disponível no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina. A área específica foi obtida por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) enquanto que o diâmetro e volume de poros foi obtido por meio de análises de Barret-Joyer-Halenda (B.J.H).

Inicialmente, as amostras foram submetidas a pré-tratamento a vácuo em temperatura de 150 °C por 3 h para retirada da umidade e possíveis espécies adsorvidas da superfície do material. Para o cálculo da área por BET foram utilizados dados obtidos a P/Po abaixo ou igual a 0,3.

4.5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite a identificação de parâmetros como o grau de cristalinidade, padrão de cristalinidade, grau de pureza e parâmetros da célula unitária de determinado material. As análises de DRX foram realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo, em um difratômetro Bruker, modelo D2-PHASER, utilizando as amostras na forma de pó, com granulometria abaixo de 106 µm. As leituras foram efetuadas no intervalo do 2θ entre 0,5 e 80, com radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å) e filtro de níquel, com uma voltagem de 30 kV, corrente de 10 mA e varredura contínua de 0,02 min⁻¹ do 2θ e tempo por passo de 1,0 s.

O diâmetro médio do cristalito foi obtido pela da Equação de Scherrer (Equação 9) (SCHERRER, 1918).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 9})$$

Na qual:

D = diâmetro médio do cristalito;

K = coeficiente de Scherrer, a depender do formato das partículas (0,94 para esfera);

λ = comprimento de onda das fontes de radiação (1,542 Å ou 0,1542 nm);

β = largura à meia altura do ângulo da banda de maior intensidade (0,017 para radiano);

θ = ângulo de difração.

4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a identificação da morfologia das partículas do material, podendo também ser observada a formação de filamentos de carbono sobre a superfície dos catalisadores. A análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) é uma técnica implementada ao MEV que proporciona leitura elementar semiquantitativa da amostra.

As análises foram realizadas na Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 440 e o equipamento Penta FET Precision OXFORD INSTRUMENTS para as análises de EDS. As amostras previamente secas em estufa por 24 h a 100 °C, em forma de pó, foram analisadas espalhando-as sobre o porta amostra, e, posteriormente, foram secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (sputtering). As micrografias foram obtidas em diversas ampliações em módulo BSE (scattering) utilizando detector de elétrons retro espalhados.

4.5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma análise que fornece informações no que se refere a natureza dos grupos funcionais presentes na amostra. As análises de FTIR foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Toledo em aparelho Perkin Elmer, modelo spectrum 65 com acessório ATR, 32 scans em faixa de leitura de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e resolução espectral de 0,5 cm^{-1} .

4.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a observação da morfologia e estrutura dos materiais com resolução superior àquelas obtidas por meio da microscopia eletrônica por varredura. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar em aparelho MET FEG FEI Tecnai G² F20 200 kV. O aparelho é acoplado a um EDS modelo Techma.

4.5.6 OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

A técnica de oxidação a temperatura programada (TPO) foi realizada para avaliar, por meio da estabilidade térmica em atmosfera oxidante, o tipo de carbono formado nos materiais analisados.

As análises de TPO foram realizadas na área de Catálise e Processos Químicos (DICAP) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Após a reação, *in situ*, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente em fluxo de gás Hélio e, posteriormente, aquecidas a 900 °C (10 °C min^{-1}) sob vazão de 30 ml min^{-1} de uma mistura 5% $\text{O}_2\text{:He}$. Durante o aquecimento, o CO_2 foi monitorado no espectrômetro de massas modelo Pfeiffer, Prisma Plus acoplado ao reator

4.6 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados no reator para reforma a seco localizado na área de Catálise e Processos Químicos (DICAP) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Na Figura 9 pode-se observar a unidade que foi utilizada para o desenvolvimento do trabalho.



Figura 9. Unidade experimental de reforma a seco utilizada nos ensaios reacionais, acoplada ao espectrômetro de massas ao lado esquerdo.

As condições de temperatura e vazão empregadas nos testes catalíticos foram determinadas com base na literatura (AL-FATESH, 2015; AYODELE et al., 2016; HOU et al., 2006; RAHEMI et al., 2014; SHARIFI et al., 2014) e em trabalhos do grupo realizados anteriormente (AGUIAR, 2017; BACH, 2016; SCHAFFNER, 2015;

SCHAFFNER, 2018; SCHWENGBER, 2015;), os quais levam em consideração os limites operacionais do reator.

4.6.1 PREPARO DO REATOR PARA REFORMA A SECO DO METANO

Inicialmente, o catalisador (40,0 mg) foi diluído com 60,0 mg de SiC. A mistura foi inserida pelas extremidades do reator, de modo a ocupar a sua parte inferior, e lâ de quartzo foi adicionada na extremidade de saída dos gases produtos da reação de reforma a fim de evitar que o catalisador seja arrastado para o exterior do leito reacional.

4.6.2 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

A etapa de ativação do catalisador é aquela referente a redução dos óxidos a sua forma metálica, para o catalisador se tornar ativo para a reação de reforma a seco. O processo foi realizado *in situ* para evitar a oxidação do catalisador em contato com o oxigênio do ar.

A ativação do catalisador para os testes foi realizada pela passagem de uma vazão de hidrogênio (H_2) de 30 ml min^{-1} por 1 h, à temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Após a ativação, foi realizada a purga, com vazão de nitrogênio (N_2) pela linha de gás por 30 min, a temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com o intuito de remover o H_2 presente no meio.

4.6.3 ENSAIOS REACIONAIS

Para os ensaios catalíticos, foi utilizada uma vazão gasosa total de 100 mL min^{-1} , com vazão gasosa de metano (CH_4) de $57,08 \text{ mL min}^{-1}$ e de dióxido de carbono (CO_2) igual a $42,92 \text{ mL min}^{-1}$. Foi utilizada razão molar teórica igual a 1,33, temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de reação de 24 horas.

4.6.4 CROMATOGRAFIA GASOSA DOS PRODUTOS (CG)

As análises dos produtos gasosos obtidos foram realizadas em linha em cromatógrafo a gás Agilent, modelo 6890A, equipado com detector por condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010.

Os valores de conversão de metano (X_{CH_4}) e de dióxido de carbono (X_{CO_2}) foram obtidos mediante as Equações 10 e 11 e a seletividade dos produtos (S_{H_2} e S_{CO}) foi calculada a partir das Equações 12 e 13. A razão molar $H_2:CO$ foi obtida por meio

da equação 14 e os valores de fração molar (F_i) foram calculados a partir da Equação 15.

$$X_{CH_4} = \frac{(n_{CH_4})_{alimentação} - (n_{CH_4})_{saída}}{(n_{CH_4})_{saída}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

$$X_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2})_{alimentação} - (n_{CO_2})_{saída}}{(n_{CO_2})_{saída}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 11})$$

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{produtos}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

$$S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{produtos}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 13})$$

$$\text{Razão molar } \frac{H_2}{CO} = \frac{n_{H_2} \text{ produzido}}{n_{CO} \text{ produzido}} \cdot 10 \quad (\text{Equação 14})$$

$$F_i = \frac{n_i \text{ saída}}{(n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{CO}) \text{ saída}} \quad (\text{Equação 15})$$

Na qual:

n = número de mols (mol).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (FRX)

A análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) da sílica proveniente das cinzas de casca de arroz utilizada na metodologia de síntese de Cheng et al. (1997) gerou os resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química da cinza de casca de arroz obtida por meio de análise de FRX

Óxidos	Quantidade (% (m m ⁻¹))
P.F.*	1,20
SiO ₂	76,50
Al ₂ O ₃	0,12
Fe ₂ O ₃	0,03
TiO ₂	0,01
CaO	0,03
MgO	0,02
K ₂ O	0,41
Na ₂ O	10,20
ZrO ₂	-
P ₂ O ₅	0,19
BaO	0,04
SO ₃	10,40

*Perda ao fogo

A partir dos resultados apresentados pode-se perceber que a cinza de casca de arroz possui SiO₂ como componente majoritário, apresentando porcentagens consideráveis de SO₃, Na₂O. A porcentagem de SiO₂ obtida varia em função do método empregado no processo de extração da sílica, sendo influenciado principalmente pela temperatura, pela atmosfera e pelo tempo de calcinação da casca de arroz (ENZWEILER et al., 2013; SHEN, 2017). A literatura aponta que podem ser encontrados valores entre 75% e 98% (BAKAR et al., 2016; BRAGA et al., 2013; RAO et al., 1989; SONG et al., 2017) de sílica, havendo trabalhos que apontam a obtenção de teor superior a 99% (BAKAR et al., 2016; LEE et al., 2017; MARCHAL et al., 2015).

Os componentes citados como secundários, SO₃ e Na₂O, podem ser provenientes da composição de nutrientes do solo no qual foi realizado o cultivo do arroz do qual foram obtidas as cascas analisadas (BRAGA et al., 2013; CHANDRASEKHAR et al., 2003; SHEN, 2017) ou ainda podem estar relacionados

com os métodos de purificação empregados durante a obtenção da sílica a partir das cinzas da casca de arroz. Métodos encontrados na literatura, como o empregado por Ferreira (2013), que desenvolveu seu trabalho no Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (Centro Tecnológico) da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, submetem as cinzas de casca de arroz a lixiviação com NaOH concentrado para remoção da sílica e, em etapa subsequente, pode ser aplicada uma etapa de lavagem com H₂SO₄ para ajuste de pH.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES Si-MCM-41

5.2.1 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os suportes Si-MCM-41 sintetizados a partir das metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997) podem ser observadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

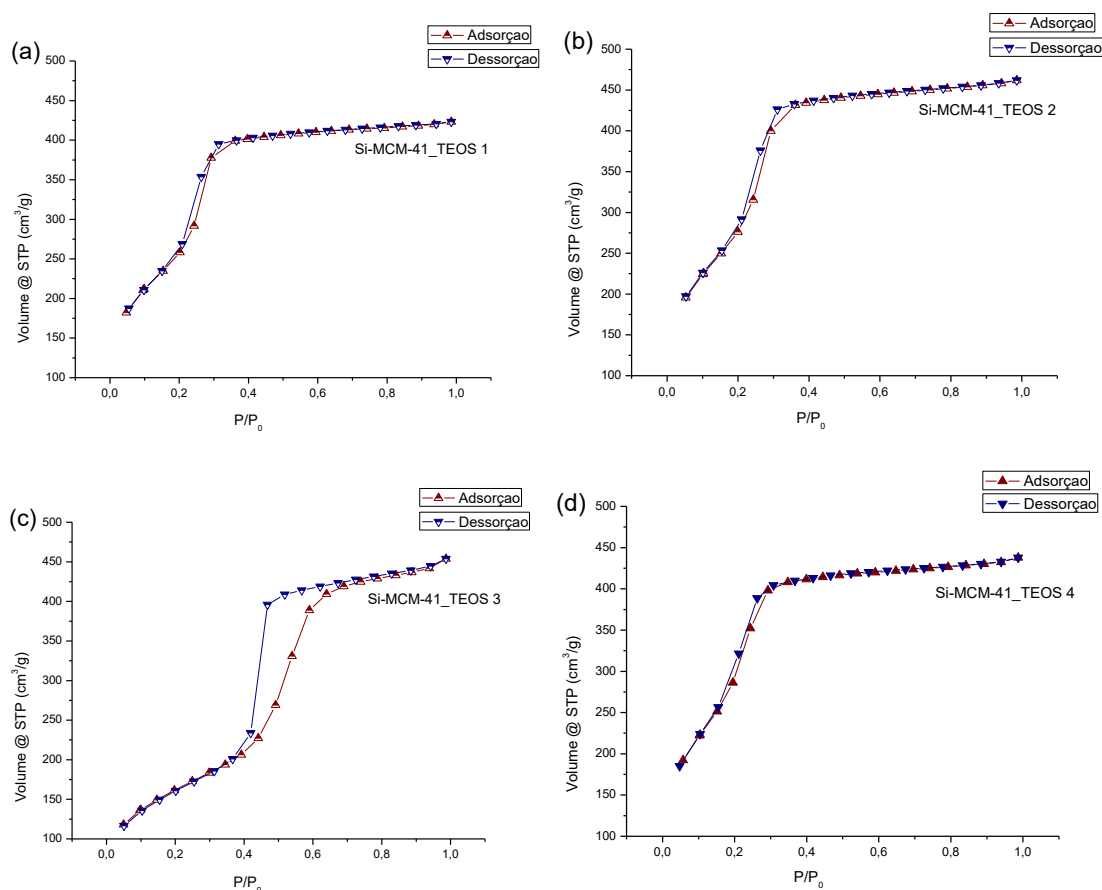


Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c) e Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados por meio da metodologia de Grün et al. (1999).

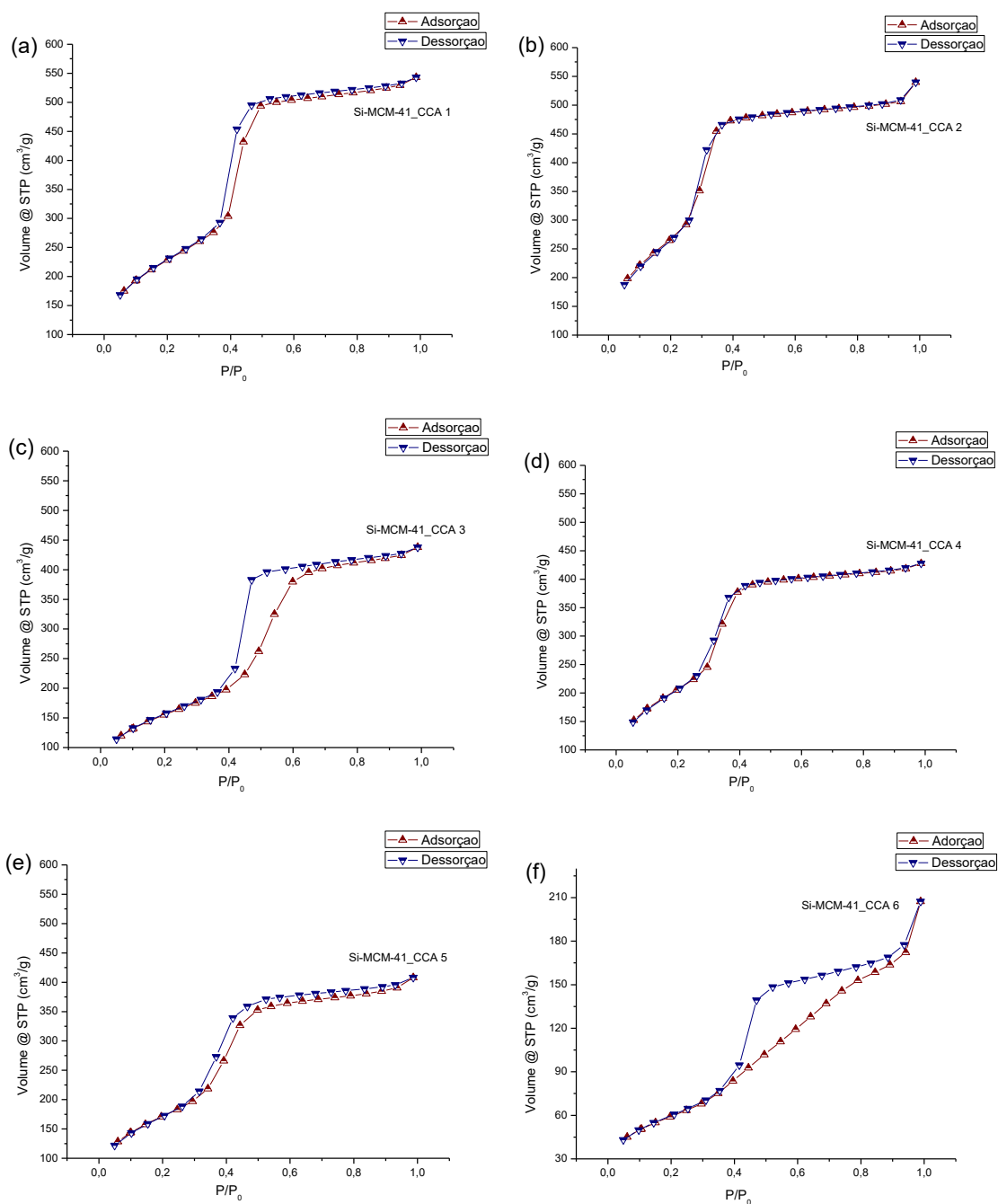


Figura 11. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados por meio da metodologia de Cheng et al. (1997).

Nas Figuras 10 e 11 pode-se observar que os suportes apresentaram isothermas mais semelhantes ao tipo IV(a), segundo a classificação da IUPAC, atribuídas a materiais mesoporosos, como as peneiras moleculares, com ciclos de adsorção em multicamadas (CHENG et al., 1997; GRÜN et al., 1999; THOMMES et. al., 2015). No caso das isothermas tipo IV(a), a zona de condensação capilar é acompanhada por

histerese, fenômeno causado pela diferença nos mecanismos de condensação e evaporação no interior dos poros. Nos suportes avaliados, as histereses, evidenciadas nos gráficos dos suportes TEOS 3 e CCA 3, se apresentam mais próximas a do tipo H1, o que sugere que os materiais apresentam uma distribuição de mesoporos uniforme, com poros cilíndricos abertos nas extremidades (DE BOER E LIPPENS, 1964; SCHWANKE E PERGHER, 2012; THOMMES et. al., 2015). Os resultados corroboram com aqueles obtidos por Aguiar (2017), Braga et al. (2013), Cheng et al. (1997), Lima, L. (2015) Grün et al. (1999) e Panek et al. (2017).

A histerese apresentada pelo suporte CCA 6 é classificada do tipo H2(a), característica de materiais com estrutura de poros mais complexas e com distribuição de tamanhos menores. A histerese tipo H2(a) é caracterizada por uma abrupta desorção, causada por bloqueio de poros ou vaporização induzida por cavitação (TEIXEIRA et al., 2001; THOMMES et. al., 2015).

A partir dos dados apresentados na Tabela 6 pode-se notar que, em algumas condições experimentais, as peneiras moleculares sintetizadas por meio da metodologia de Cheng et al. (1997), utilizando a casca de arroz como fonte de sílica, apresentaram características estruturais (área específica e volume de poros) semelhantes com os dos suportes sintetizados pela metodologia de Grün et al. (1999), nos quais o TEOS foi utilizado como fonte de sílica.

Tabela 6. Propriedades dos suportes Si-MCM-41 obtidos por meio das metodologias de síntese Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997)

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)
Si-MCM-41_TEOS 1	1158	0,06	15,76
Si-MCM-41_TEOS 2	1259	0,07	15,65
Si-MCM-41_TEOS 3	575	0,76	17,79
Si-MCM-41_TEOS 4	1357	0,06	15,87
Si-MCM-41_CCA 1	811	0,81	15,91
Si-MCM-41_CCA 2	1094	0,16	15,87
Si-MCM-41_CCA 3	551	0,73	17,85
Si-MCM-41_CCA 4	773	0,16	15,82
Si-MCM-41_CCA 5	622	0,40	15,94
Si-MCM-41_CCA 6	213	0,33	17,77

Percebe-se que, dentre os suportes Si-MCM-41_TEOS, a variável que mais influenciou na obtenção de diferentes valores para área e volume de poros foi a razão

molar de etanol/água. Comparando as propriedades obtidas para os suportes TEOS 1 e TEOS 2, nos quais a única variável avaliada foi a razão molar de sílica/surfactante, os valores obtidos são muito próximos.

Pode-se definir que há um ponto ótimo em que a área do suporte é maximizada em função da razão molar da mistura de solventes, como ilustrado na Figura 12. A razão molar etanol/água empregada na síntese do suporte Si-MCM-41_TEOS 4, igual a 0,42, acarretou possivelmente em dispersão das moléculas de surfactante no meio reacional, facilitando a formação de micelas regulares, gerando um material mesoporoso de elevada área específica se comparado com os demais materiais ($1357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Figura 12 (a)). O aumento de etanol (razão molar etanol/água de 0,57), em TEOS 1, possivelmente acarreta o aumento da dispersão do surfactante no meio e o que dificulta a formação de micelas regulares, resultando em 14,7% de perda de área específica (Figura 12 (b)). Por outro lado, a redução na quantidade de etanol observada em TEOS 3 torna o meio reacional propício para a formação de micelas menos densas, resultando em partículas maiores e de elevado volume de poros (área específica de $575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Figura 12 (c)) (GRÜN et al., 1999; SHAW, 1975).

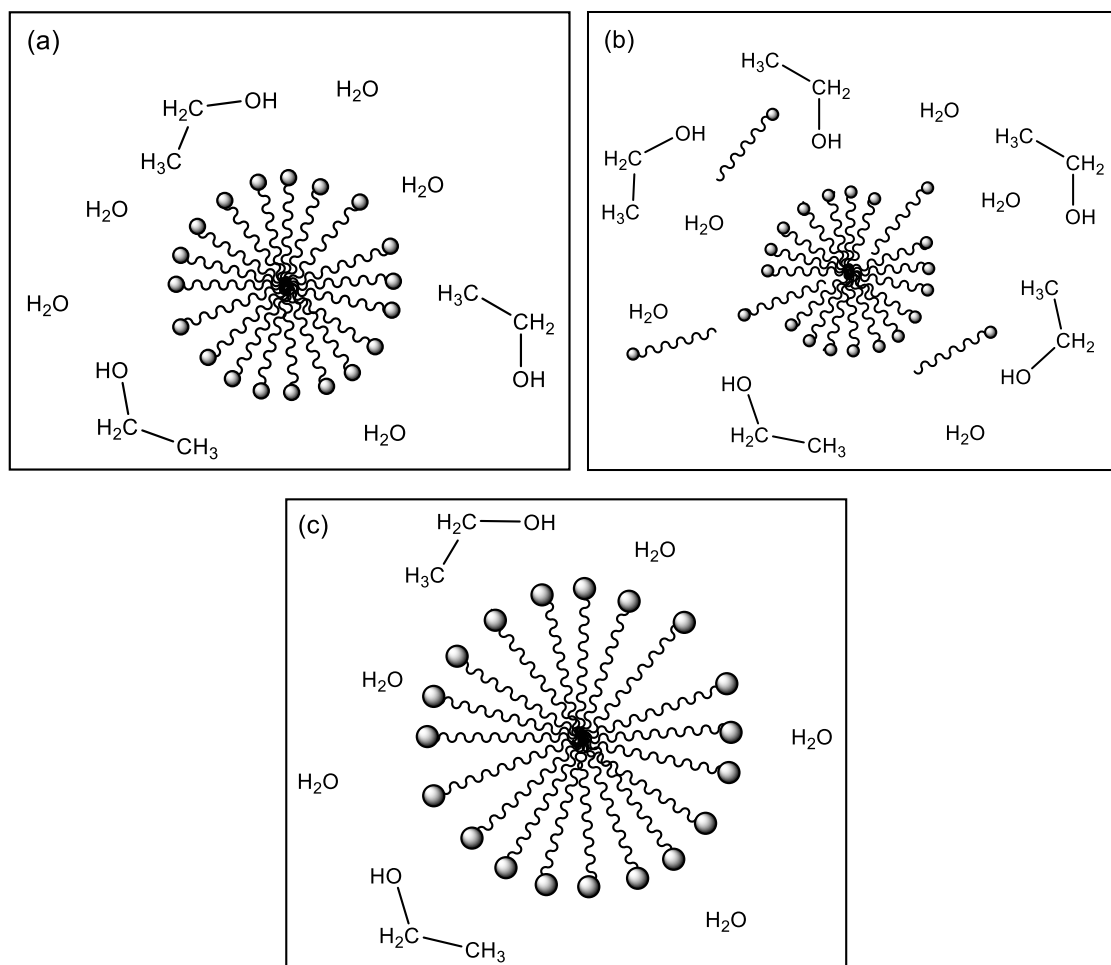


Figura 12. Esquema da formação de micelas no meio reacional para os suportes Si-MCM-41_TEOS 4 (a), Si-MCM-41_TEOS 1 (b) e Si-MCM-41_TEOS 3 (c).

Para os suportes Si-MCM-41_CCA, observa-se que o aumento da temperatura de envelhecimento, estudado nos suportes CCA 1 (140 °C), CCA 2 (120 °C), CCA 3 (160°C) e CCA 6 (180°C), acarreta uma diminuição na área específica do material. Para o suporte sintetizado a temperatura de 120 °C (CCA 2) observa-se que há baixa formação das partículas mesoporosas, que está associada a elevada área específica, de valor igual a $1094 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso ocorre porque a temperatura empregada na síntese do suporte Si-MCM-41_CCA 2 não é suficiente para que ocorra a completa organização estrutural mesoporosa do material. Com o aumento da temperatura para 140 °C (CCA 1) observa-se a diminuição de cerca de 26% no valor de área específica e aumento no volume de poros, caracterizando a maior organização estrutural mesoporosa das partículas da peneira molecular. Com o aumento da temperatura para 160 °C (CCA 3) e 180 °C (CCA 6), pode-se perceber a diminuição dos valores de área específica em cerca de 50% e 80%, respectivamente, em relação a TEOS 1,

e diminuição de volume de poros, iguais a $0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O aumento da temperatura de envelhecimento na síntese dos suportes CCA 3 e CCA 6 leva à perda da organização estrutural do material derivada da temperatura muito elevada que pode causar degradação da estrutura hexagonal mesoporosa.

De acordo com estudos realizados por Cheng et. al. (1997) a formação da estrutura mesoporosa foi otimizada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, e temperaturas mais elevadas promovem a perda da estrutura mesoporosa e formação de estrutura lamelar e amorfa. Os estudos também revelaram que a formação da estrutura hexagonal mesoporosa é máxima em tempo de envelhecimento de 2 dias, de forma que entre 3 e 4 dias o material formado possui estrutura lamelar e amorfa.

Para os suportes nos quais variou-se a quantidade de dias de envelhecimento, CCA 4 (1 dia), CCA 1 (2 dias) e CCA 5 (3 dias), observa-se um ponto ótimo de tempo de envelhecimento para o qual a uma otimização da área específica e do volume de poros. No suporte CCA 4, o valor de área específica ($773 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de volume de poros ($0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) pode ser atribuído ao tempo de envelhecimento pequeno, insuficiente para a completa organização estrutural do material. Quando esse tempo é aumentado, como fez-se no suporte CCA 1, ocorre uma maior estruturação das partículas, levando a valores otimizados de área ($811 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de volume de poros ($0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Em contrapartida, se o tempo de envelhecimento é muito grande, como no caso da CCA 5, o material sofre dispersão no meio hidrotérmico, perdendo parte de sua organização estrutural e, conseqüentemente, sofrendo redução de área específica ($662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de volume de poros ($0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (CHENG et al., 1997).

Pode-se destacar os suportes TEOS 3 e CCA 3 os quais apresentaram valores de volume de poros, iguais a $0,76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente, e valores para área específica, $575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $551 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quase idênticos. Além disso, ambos os suportes exibiram isotermas de adsorção e dessorção de N_2 muito similares, como pode-se observar nas Figura 7 (c) e Figura 8 (c), para os materiais TEOS 3 e CCA 3, respectivamente.

Nas Figuras 13 e 14 são apresentados os gráficos de distribuição de diâmetro de poros dos suportes Si-MCM-41 sintetizados a partir das metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997).

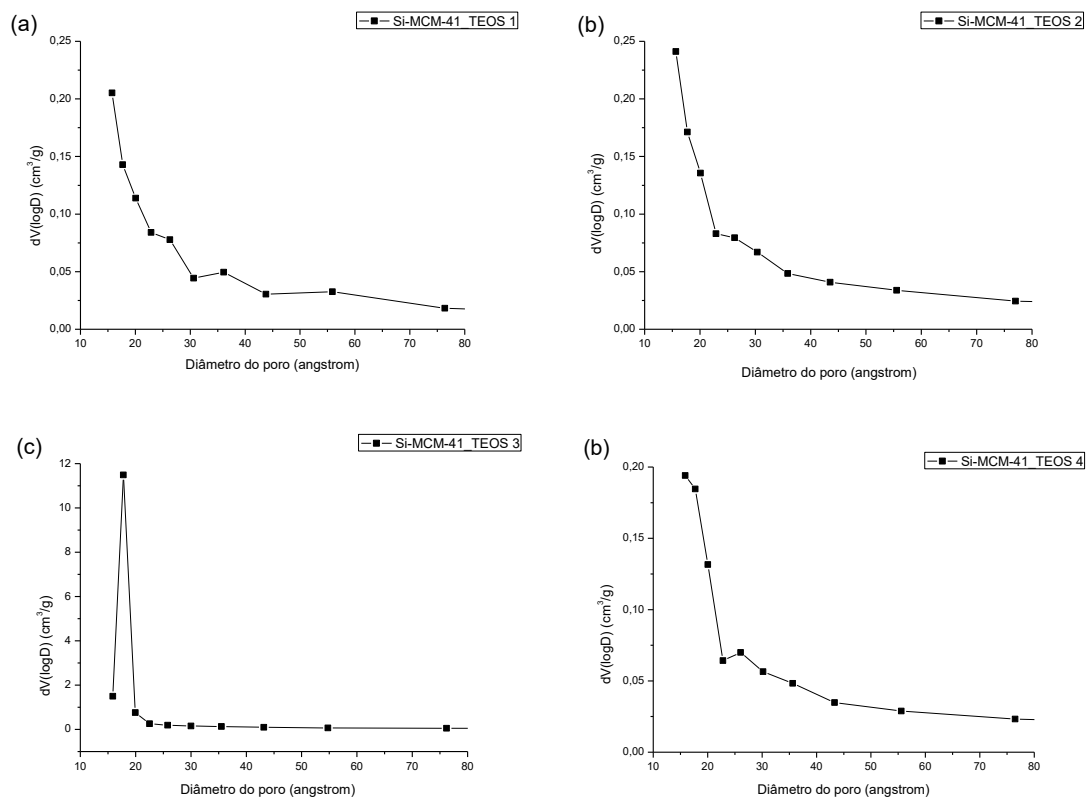


Figura 13. Distribuição de diâmetro de poros para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c), Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados por meio da metodologia de Grün et al. (1997).

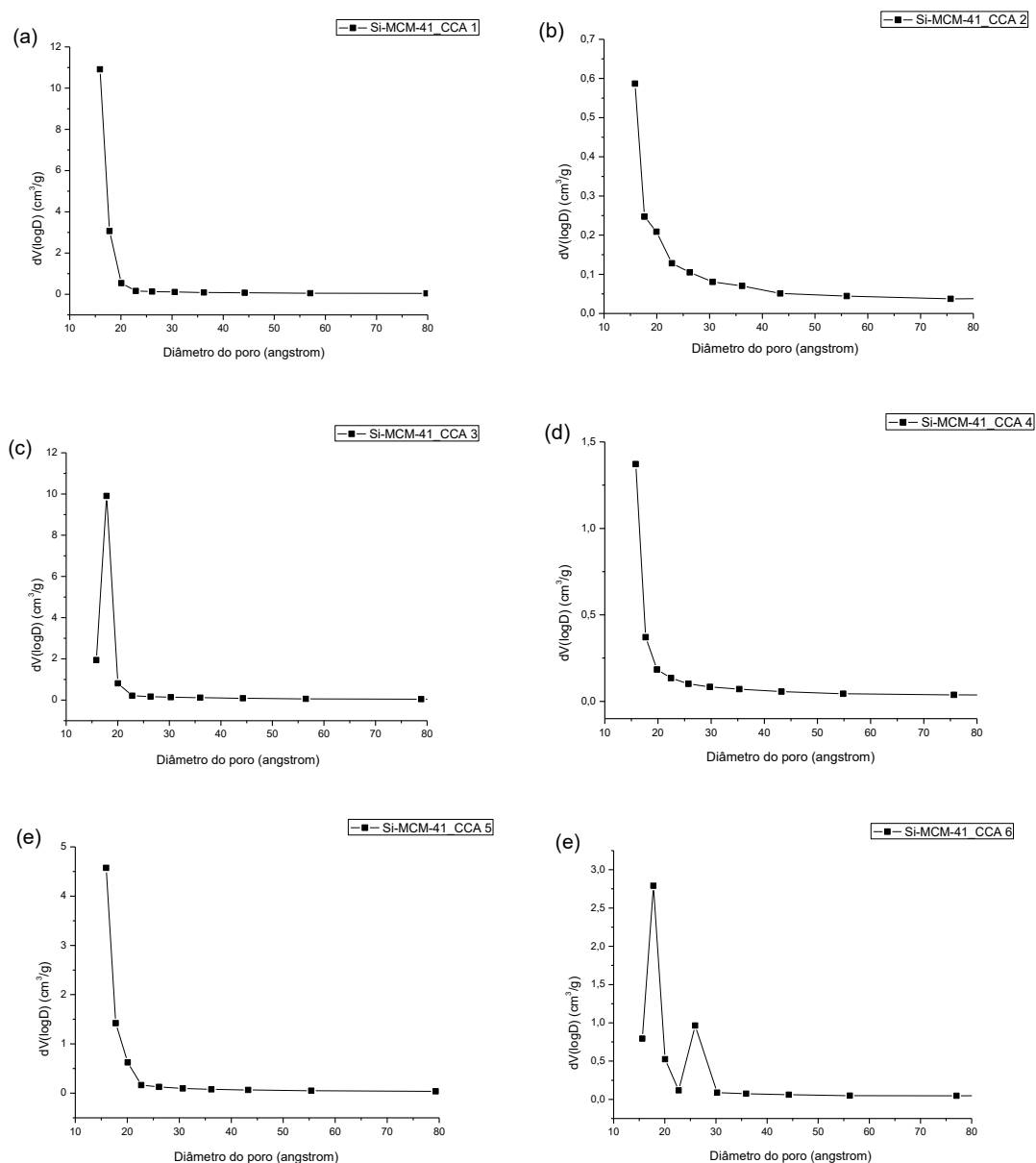


Figura 14. Distribuição de diâmetro de poros para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados por meio da metodologia de Cheng et al. (1997).

Para todos os suportes sintetizados, com exceção do suporte Si-MCM-41_CCA 6, as distribuições seguem mesma tendência com a maioria dos valores de dimensões de poros concentrados na faixa de 20 a 50 Å, podendo ser classificados como materiais mesoporosos segundo a IUPAC (com diâmetro médio de poros entre 20 Å e 500 Å). Destacou-se os suportes TEOS 3 e CCA 3, os quais apresentam o gráfico monomodal bem evidenciado devido à histerese também bem evidenciada nas isotermas de adsorção e dessorção de N₂. O suporte CCA 6, apresenta distribuição de diâmetro de poros com leve tendência bimodal, caracterizando um material com

característica mesoporosa e com presença de regiões de microporos (com diâmetro de poros médio inferior a 20 Å), concordando com a informação evidenciada pela histerese tipo II(a) (KLEIN E LIBARDI, 2002; SING et al., 1985).

5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Nas Figuras 15 e 16 estão dispostos os difratogramas para os suportes Si-MCM-41 sintetizados a partir das metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997), respectivamente.

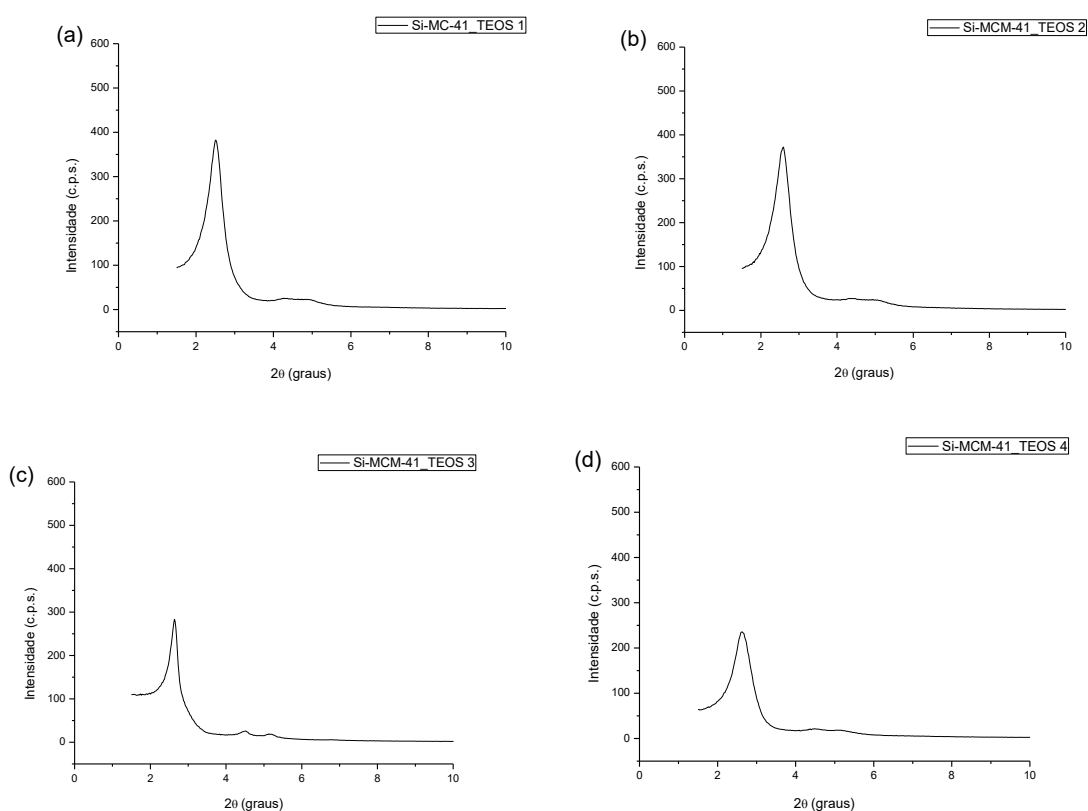


Figura 15. Difratogramas de raios X para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c) e Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados a partir da metodologia de Grün et al. (1999).

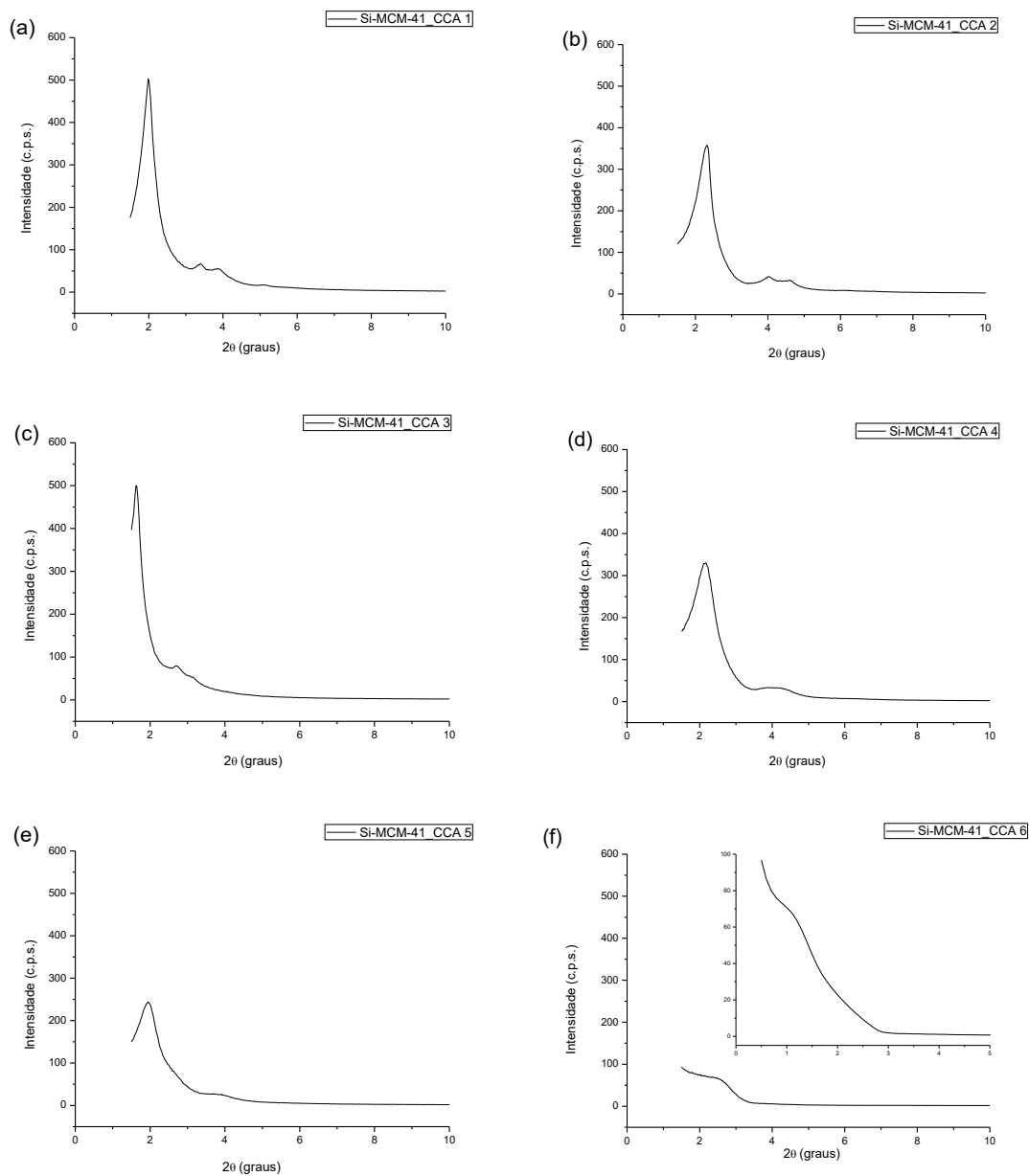


Figura 16. Difratogramas de raios X para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados a partir da metodologia de Cheng et al. (1997).

Os suportes apresentaram os picos em ângulos pequenos, característicos de peneiras moleculares tipo Si-MCM-41. O primeiro pico em 2° 2θ , é mais intenso e corresponde ao plano 100, que indica que o material apresenta estrutura hexagonal de mesoporos. Outros dois picos de menor intensidade em torno de 4° 2θ foram observados evidenciados para os suportes TEOS 3, CCA 1, CCA 2 e CCA 3, e se referem aos planos 110 e 200, os quais indicam a organização das estruturas

hexagonais dos sistemas de poros (CHENG et al., 1997; DUCZINSKI et al., 2018; GRÜN et al., 1999; MARTINS et al., 2010; SCHWANKE E PERGHER, 2012; SOHRABNEZHAD et al., 2017). A difícil observação do pico principal para o suporte CCA 6 indica que, possivelmente, nas condições de síntese empregadas para este material, não foi formada a estrutura hexagonal mesoporosa bem definida.

Também, a partir das análises dos difratogramas para os suportes, pode-se observar que, conforme há o aumento de área específica do suporte, há um leve deslocamento do pico referente ao plano (100) para a direita, enquanto que áreas específicas menores levam a um deslocamento do pico para a esquerda. O deslocamento de 2θ pode estar relacionado com o aumento e contração da célula unitária que é associado à diminuição ou aumento da área específica, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por Cai et. al. (2014).

5.2.3 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O teor dos elementos presentes nos suportes Si-MCM-41, sintetizados a partir das metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997), estão dispostos na Tabela 7, conforme determinado pela análise de EDS.

Tabela 7. Composição dos elementos presentes nos suportes Si-MCM-41, obtidos por meio da análise de EDS

Amostra	Elementos – Massa (%)		Desvio padrão (S)
	O	Si	
Si-MCM-41_TEOS 1	64,3	35,7	2,7
Si-MCM-41_TEOS 2	64,2	35,8	1,4
Si-MCM-41_TEOS 3	66,3	33,7	0,3
Si-MCM-41_TEOS 4	65,7	34,3	0,3
Si-MCM-41_CCA 1	64,0	36,0	2,2
Si-MCM-41_CCA 2	65,5	34,5	1,3
Si-MCM-41_CCA 3	65,1	34,9	1,1
Si-MCM-41_CCA 4	63,1	36,9	6,0
Si-MCM-41_CCA 5	60,5	39,5	7,2
Si-MCM-41_CCA 6	60,3	39,7	2,8

Observa-se a presença majoritária oxigênio (O) e silício (Si), que são os elementos que constituem as peneiras moleculares tipo Si-MCM-41 (GRÜN et al., 1999; MARTINS et al., 2010). Nas análises, não é identificada a presença de sódio (Na) e de enxofre (S) remanescentes do Na_2O e SO_3 , identificados por FRX da sílica de cinza de casca de arroz. Dessa forma, é possível que tanto o Na quanto o S tenham

vido lixiviados durante os processos de lavagem do material com água destilada e não participaram da construção estrutural da Si-MCM-41.

5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias dos suportes Si-MCM-41, sintetizados a partir das metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997), estão dispostos nas Figuras 17 e 18.

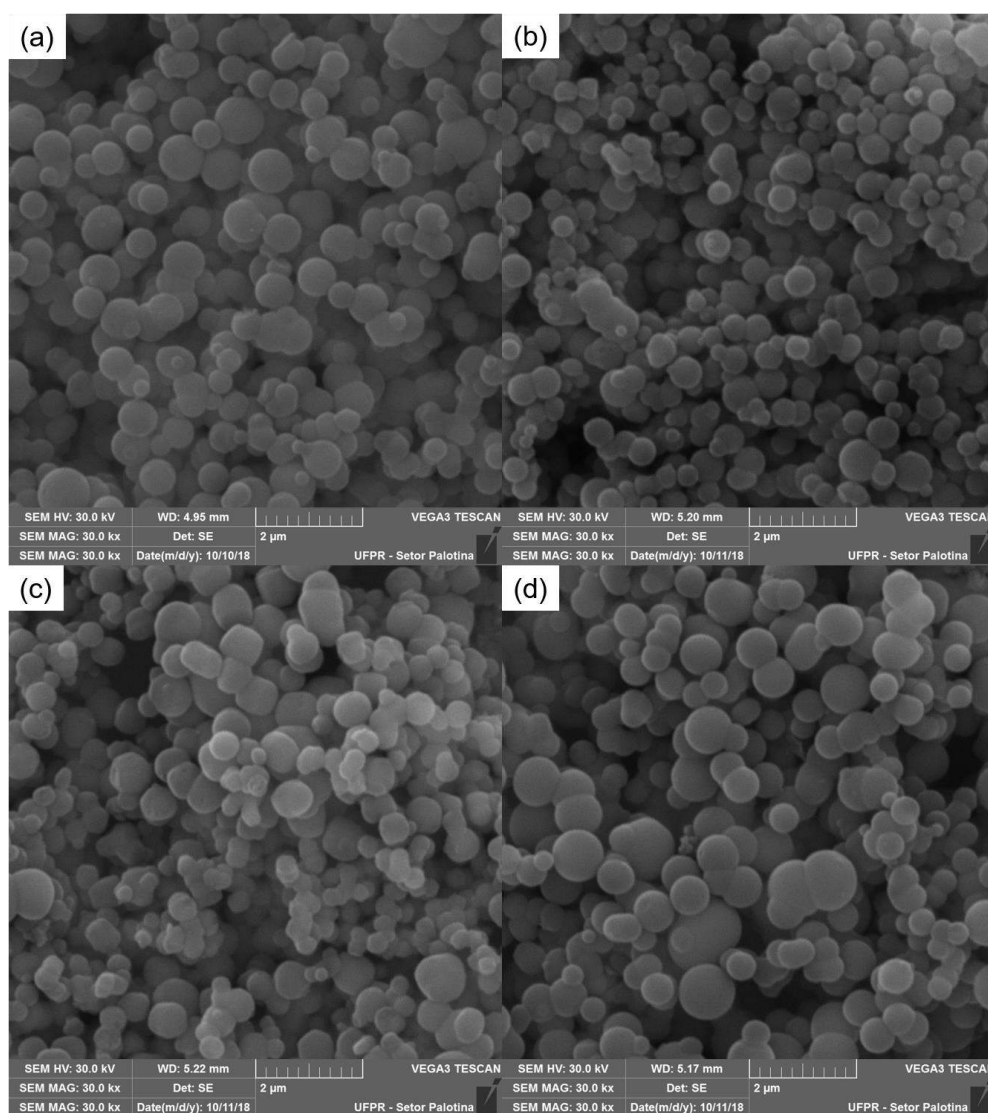


Figura 17. Micrografias para os suportes Si-MCM-41_TEOS 1 (a), Si-MCM-41_TEOS 2 (b), Si-MCM-41_TEOS 3 (c) e Si-MCM-41_TEOS 4 (d), sintetizados por meio da metodologia de Grün et al. (1999).

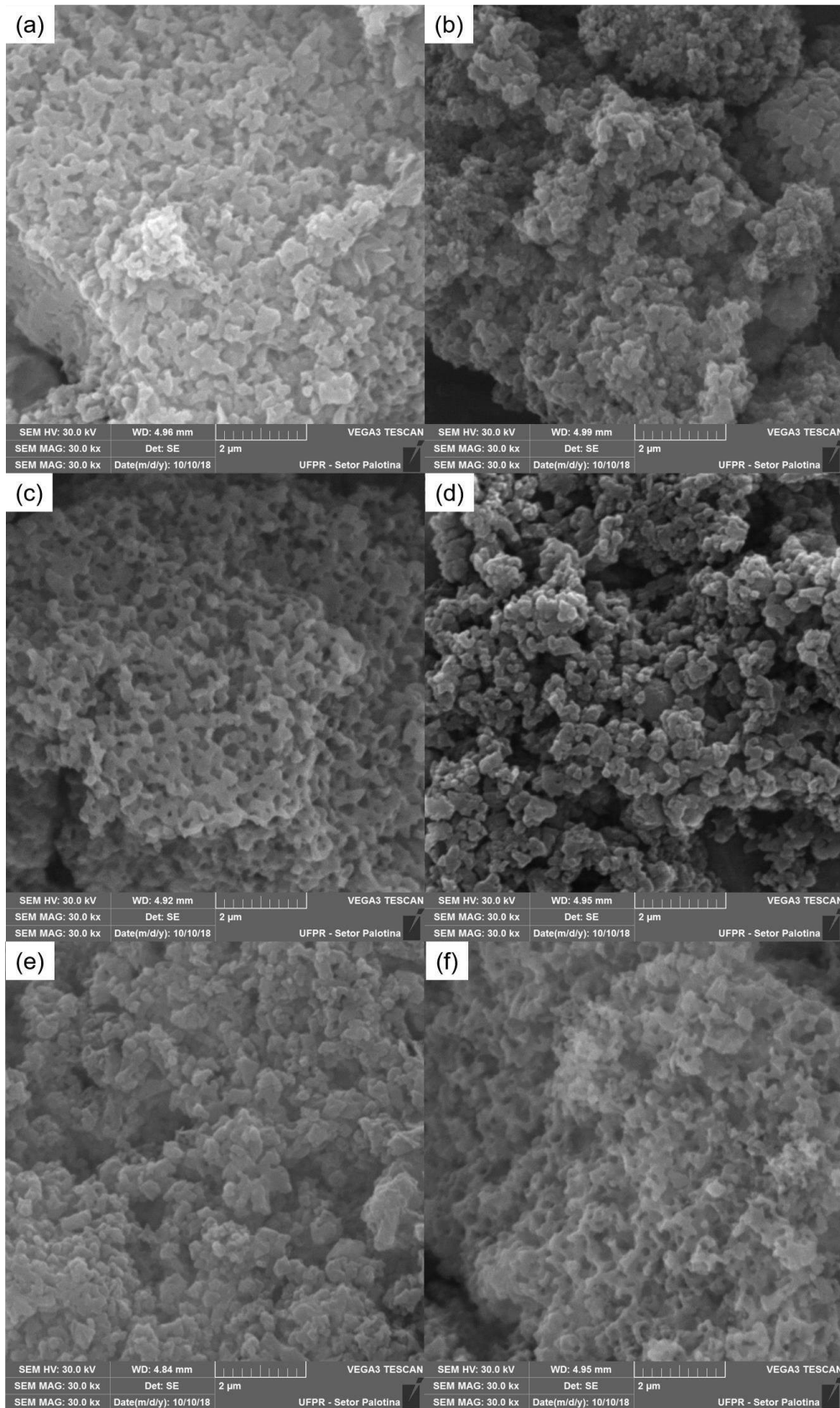


Figura 18. Micrografias para os suportes Si-MCM-41_CCA 1 (a), Si-MCM-41_CCA 2 (b), Si-MCM-41_CCA 3 (c), Si-MCM-41_CCA 4 (d), Si-MCM-41_CCA 5 (e) e Si-MCM-41_CCA 6 (f), sintetizados por meio da metodologia de Cheng et al. (1997).

A partir da análise das micrografias obtidas para os suportes TEOS são observados aglomerados de partículas esféricas lisas, típicas de Si-MCM-41, com diâmetros variando de 200 nm a 1300 nm. Para os suportes CCA observa-se a predominância de aglomerados de partículas pequenas e com formatos que tendem ao esférico, com tamanhos compreendidos entre 200 nm e 1700 nm.

De acordo com trabalhos da literatura (BECK et al., 1992; CHENG et al., 2014; DUCZINSKI et al., 2018; LIMA, L., 2015; MARTINS, 2008), as Si-MCM-41 obtidas usando autoclave geralmente não se apresentam na forma de esferas, mas em forma de partículas com formato irregular (pequenas esferas unidas), assim como as obtidas para os materiais Si-MCM-41_CCA. Entretanto, mesmo apresentando formato de partículas diferenciados, os materiais podem ser classificados como MCM-41 por apresentarem arranjo hexagonal de mesoporos, como evidenciado por DRX e área específica típica, avaliada pelas análises de fisissorção de N₂.

5.2.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos suportes Si-MCM-41, sintetizados a partir das metodologias de Grün et al. (1999) e Cheng et al. (1997), estão dispostos nas Figuras 19 e 20.

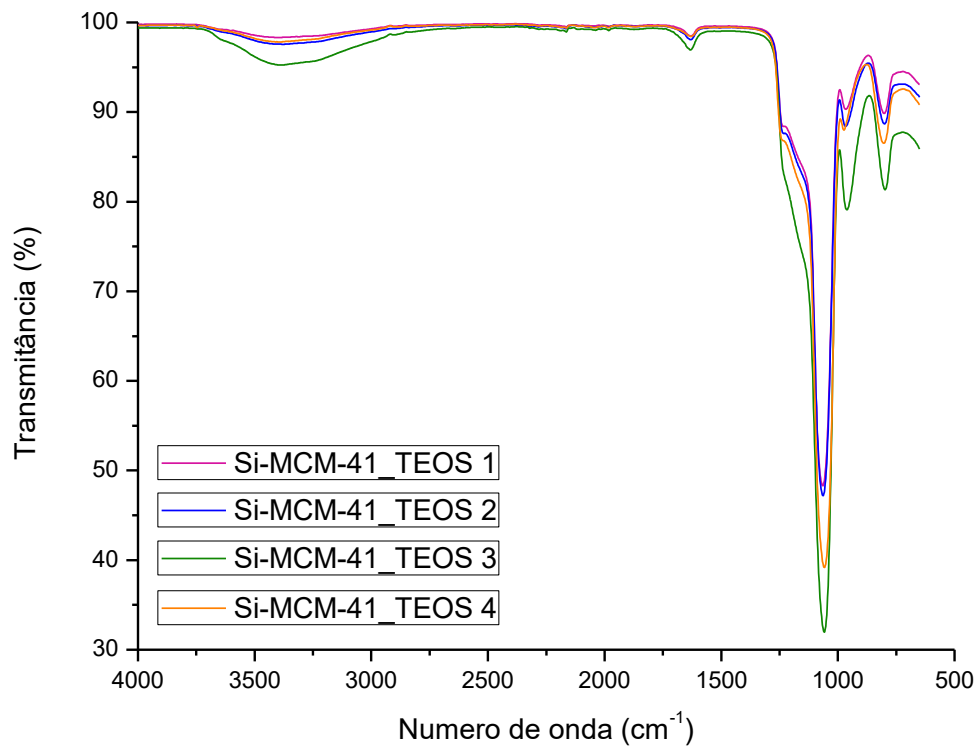


Figura 19. Espectros na região do infravermelho para os suportes Si-MCM-41_TEOS, sintetizados a partir da metodologia de Grün et al. (1999).

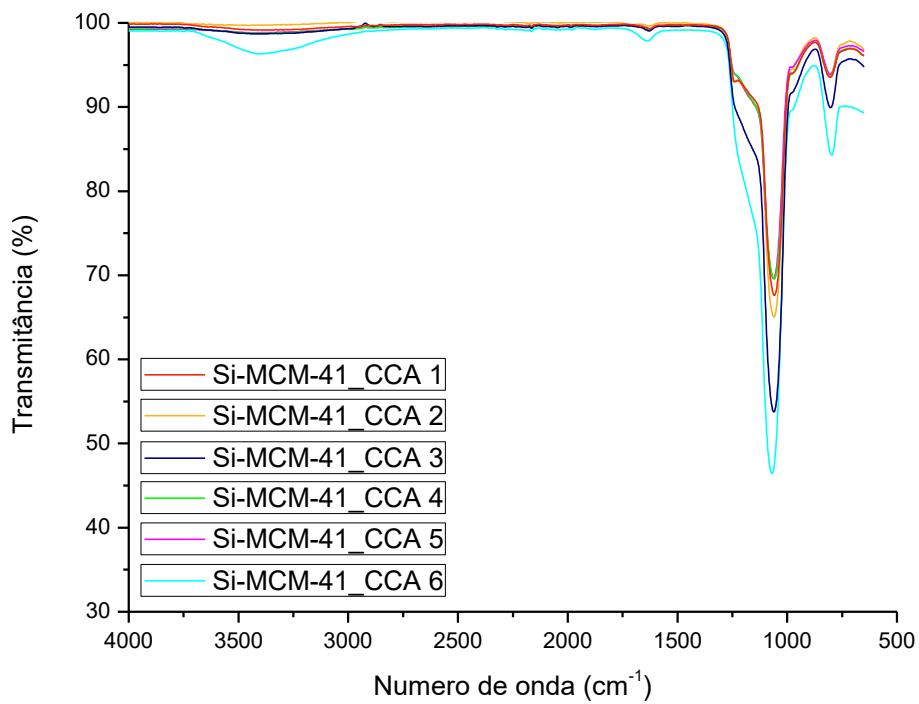


Figura 20. Espectros na região do infravermelho para os suportes Si-MCM-41_CCA, sintetizados a partir da metodologia de Cheng et al. (1997).

As Figuras 19 e 20 revelam os resultados de FTIR para os materiais sintetizados, os quais se apresentam extremamente próximos entre si e daqueles reportados na literatura por Duczinski et al. (2018), Fasolo (2006) e por Zholobenko, Holmes e Dwyer (1997). É possível observar, para todas as amostras, bandas referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de Si–O–Si em torno de 800 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , respectivamente. Para os suportes TEOS observa-se mais evidente a banda referente à presença dos grupos silanóis Si–OH de rede, em torno de 900 cm^{-1} , enquanto que para os suportes CCA as bandas em torno de 900 cm^{-1} aparecem acopladas as bandas em 1050 cm^{-1} .

Para os suportes TEOS 3 e CCA 6 é possível observar bandas em 1700 cm^{-1} e entre 2900 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} mais evidentes relacionadas com a presença de umidade nas amostras. A banda em torno de 1700 cm^{-1} está associada à deformação vibracional de Si–OH e H–O–H, enquanto a banda alargada entre 2900 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} está relacionada a absorção relativa ao grupo OH da água.

Não são observadas bandas em torno de 2500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , referentes a ligações C–H, comprovando que a remoção do agente direcionador pelo processo de calcinação foi eficiente (MOR et al., 2017).

5.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As micrografias obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para os suportes Si-MCM-41_TEOS 3 e Si-MCM-41_CCA 3 podem observadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

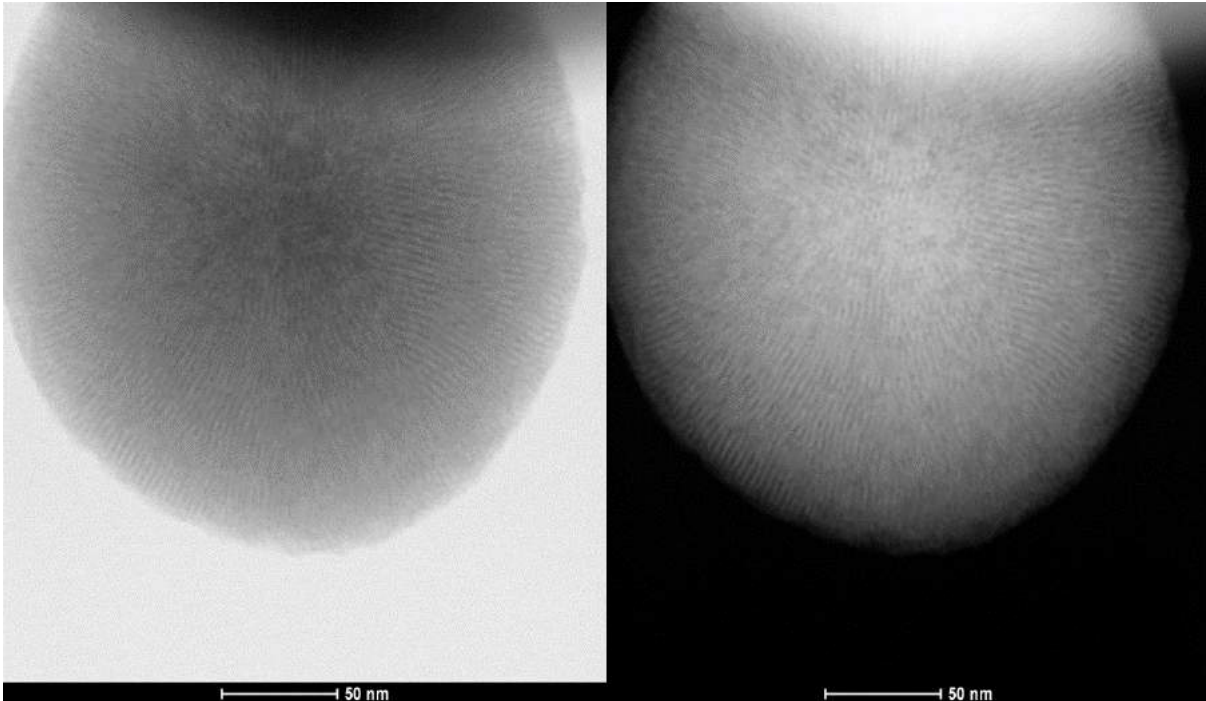


Figura 21. Micrografia eletrônica de transmissão para o suporte Si-MCM-41_TEOS 3.

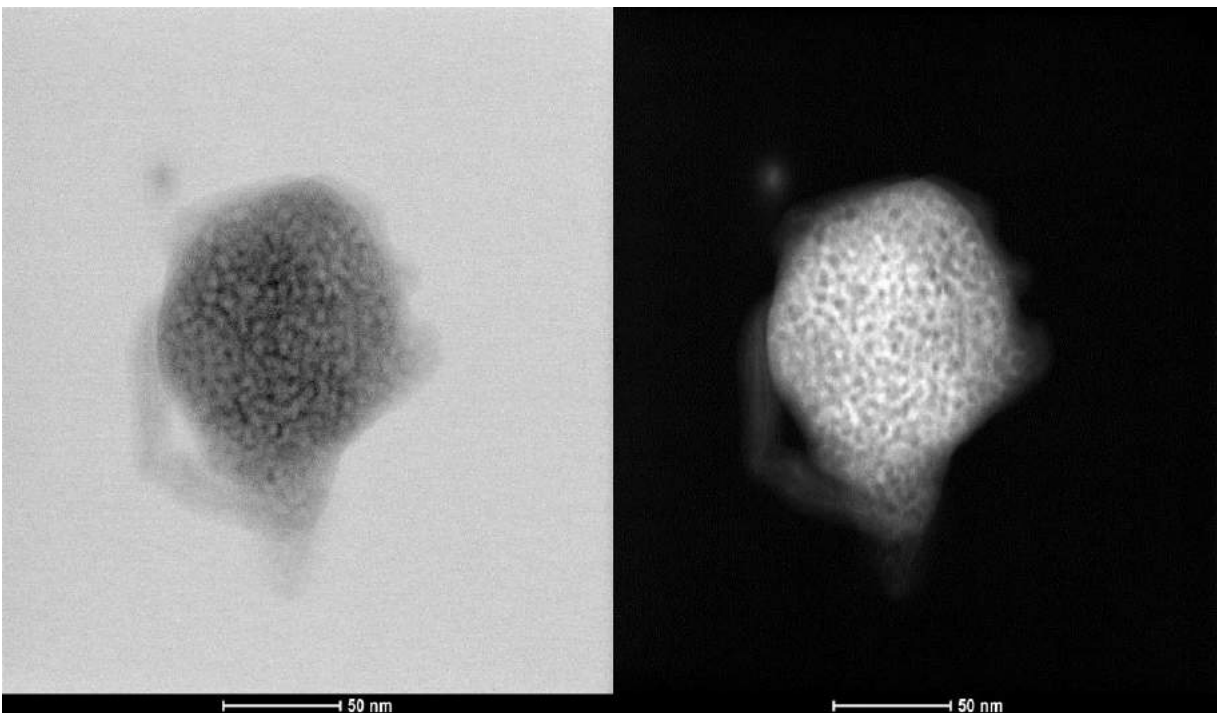


Figura 22. Micrografia eletrônica de transmissão para o suporte Si-MCM-41_CCA 3.

Por meio das Figuras 21 e 22 é possível observar as diferenças morfológicas entre os materiais obtidos por duas diferentes metodologias de síntese. A comparação entre os materiais Si-MCM-41_TEOS 3 e Si-MCM-41_CCA 3 a partir de imagens de

microscopia eletrônica de transmissão é importante uma vez que as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , os valores de área específica e volume de poros, e os gráficos de DRX e FTIR obtidos foram extremamente semelhantes para esses suportes.

Para o suporte TEOS 3 observa-se a partícula de superfície esférica muito bem definida e a organização mesoporosa periódica. Para o suporte CCA 3, a morfologia esférica não é bem definida, de forma que é possível observar partes em que a partícula não é bem delineada. Além disso, pode-se perceber que a estrutura mesoporosa para o material CCA 3 é menos periódica em comparado a estrutura do TEOS 3.

Das et. al. (2018) avaliaram em seus estudos a obtenção de nanopartículas de SiO_2 não porosas e os resultados de microscopia eletrônica para esses materiais revelaram uma morfologia esférica e bem delineada, muito semelhante com as imagens observadas para o TEOS 3, exceto pela presença da estrutura mesoporosa em TEOS 3. Cai et al. (2014) obtiveram imagens da superfície mesoporosa regular da Si-MCM-41 comercial por meio de análises de MET, também muito semelhante aquelas observadas na Figura 21.

Mor et. al. (2017) relatam em seu trabalho a obtenção de partículas de SiO_2 utilizando como fonte de sílica a casca de arroz processada. Os autores relatam a observação de partículas de forma esférica e a presença de aglomerados, presentes em algumas regiões, próximos dos resultados encontrados para CCA 3.

A compreensão da morfologia da estrutura mesoporosa dos materiais é extremamente importante para a análise e compreensão do comportamento dos catalisadores nas reações de reforma a seco. A depender da forma com a qual os poros estão dispostos na superfície do material, mais regulares como em TEOS 3 ou menos uniformes como no CCA 3, a fase ativa se comportará de forma diferente, colaborando para o melhor ou pior desempenho nos ensaios reacionais (ZHANG et al., 2015).

5.3 SELEÇÃO DE SUPORTES PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES 20Ni/Si-MCM-41

Com a análise estrutural dos suportes Si-MCM-41 concluída, selecionaram-se os materiais TEOS 3, TEOS 4, CCA 2 e CCA 3 para a síntese dos catalisadores a serem aplicados na reação de reforma a seco do metano (CH_4). Os suportes TEOS 3 e CCA 3 foram selecionados por apresentarem elevados valores de volume de poros, iguais a $0,76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, e menor valores para área específica, $575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $551 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já os materiais TEOS 4 e CCA 2 apresentaram menor volume de poros, com valores iguais a $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, apresentando em contrapartida elevados valores de área específica ($1259 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o TEOS 4 e $1094 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CCA 2).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Ni/Si-MCM-41

5.4.1 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na Figura 23 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3. Na Tabela 8 estão dispostos os valores para área específica, volume de poros e diâmetro de poros para os mesmos.

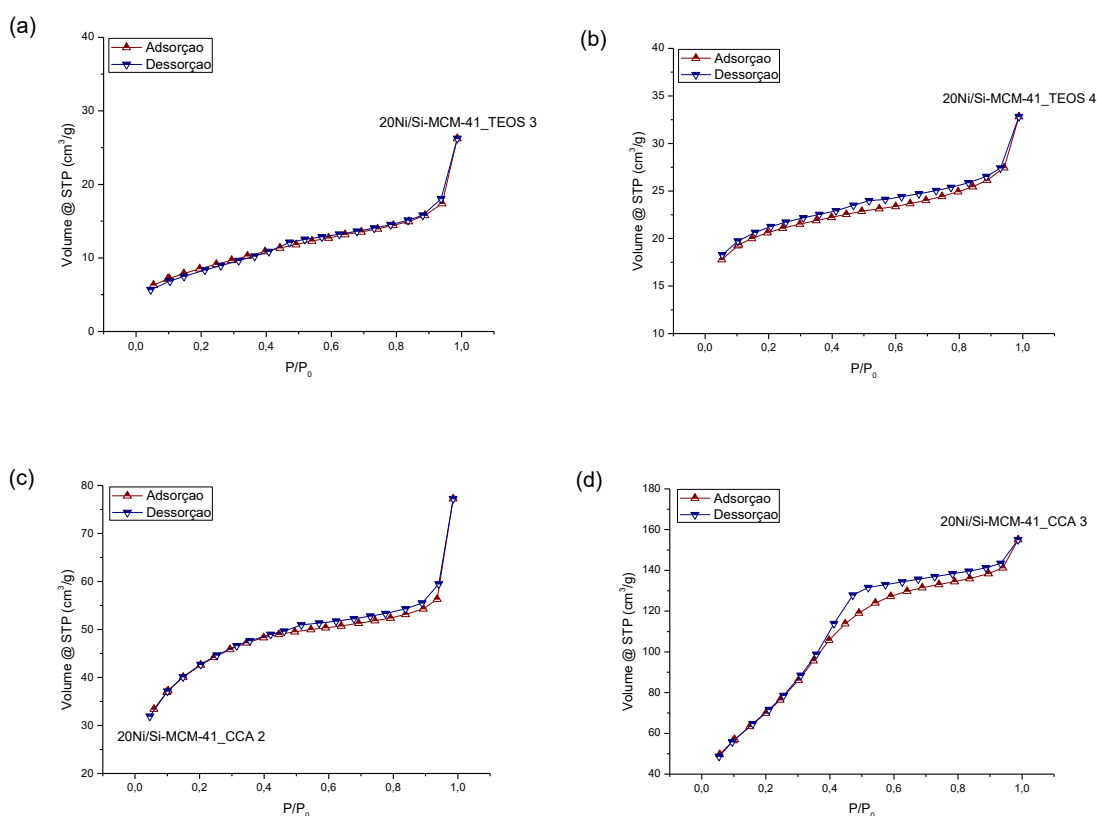


Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 (a), 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 (b), 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 (c) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

Tabela 8. Propriedades texturais dos catalisadores de níquel

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3	30	0,03	17,66
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4	65	0,02	17,64
20Ni/Si-MCM-41_CCA 2	143	0,02	15,73
20Ni/Si-MCM-41_CCA 3	272	0,15	15,63

A partir dos dados apresentados na Figura 23 pode-se observar que os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 apresentaram isoterma tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos. Esse perfil pode estar associado à obstrução da entrada dos poros por partículas de óxido de níquel. Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 apresentaram isoterma tipo IV e a histerese, evidenciada no material 20Ni/CCA 3, pode ser classificada como do tipo H1, perfil muito semelhante com os apresentados pelos seus respectivos suportes precursores (DUCZINSKI et al., 2018; THOMMES et al., 2015).

Para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 observou-se grande redução para os valores de área específica, variando cerca de 95% para ambos os catalisadores. Para os materiais 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3, outro perfil foi apresentado. Para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2, foi observada uma redução de 87% para área específica, enquanto que para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 a redução de área foi de cerca de 50%.

Pode-se atribuir essa diferença de perfil entre os catalisadores suportados em materiais sintetizados por duas diferentes metodologias de síntese, interpretando os resultados de microscopia eletrônica de varredura (item 6.2.6). Pela comparação da morfologia dos materiais espera-se que, para os catalisadores 20Ni/TEOS 3 e 20Ni/TEOS 4, a migração das partículas de óxido de níquel do interior dos poros para a superfície do suporte seja facilitada pela uniformidade dos mesoporos. Esse fenômeno promove a formação de grandes partículas de NiO na superfície do catalisador o que pode levar à perda de área específica, tanto por aumento do tamanho da partícula do catalisador quanto por bloqueio das entradas dos mesoporos pelas partículas de óxido de níquel. Segundo Zhang et. al. (2015), a interação entre o suporte de sílica e o óxido de níquel é fraca se comparada com o óxido de níquel e outros suportes, como a alumina (Al_2O_3), por exemplo, o que leva ao deslocamento das espécies de NiO em sentido a superfície do suporte durante a calcinação.

Para os catalisadores 20Ni/CCA 2 e 20Ni/CCA 3 a organização não uniforme dos mesoporos pode dificultar o fenômeno de migração do óxido de níquel do interior dos poros, tornando esse processo mais lento e promovendo, conseqüentemente, uma maior dispersão do NiO na superfície do suporte. Com as partículas de NiO mais espalhadas, menos partículas grandes do metal ativo são formadas, o que acarreta uma menor perda de área específica do suporte. A morfologia menos uniforme dos materiais CCA 2 e CCA 3 também podem estar relacionados com o crescimento das partículas de óxido de níquel de maneira mais irregular, levando à obtenção de uma superfície mais rugosa e de mais elevada área específica.

5.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 24 é possível observar os difratogramas para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e

20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 e na Tabela 9 estão apresentados os valores de diâmetro médio de cristalito calculados por meio da Equação 9.

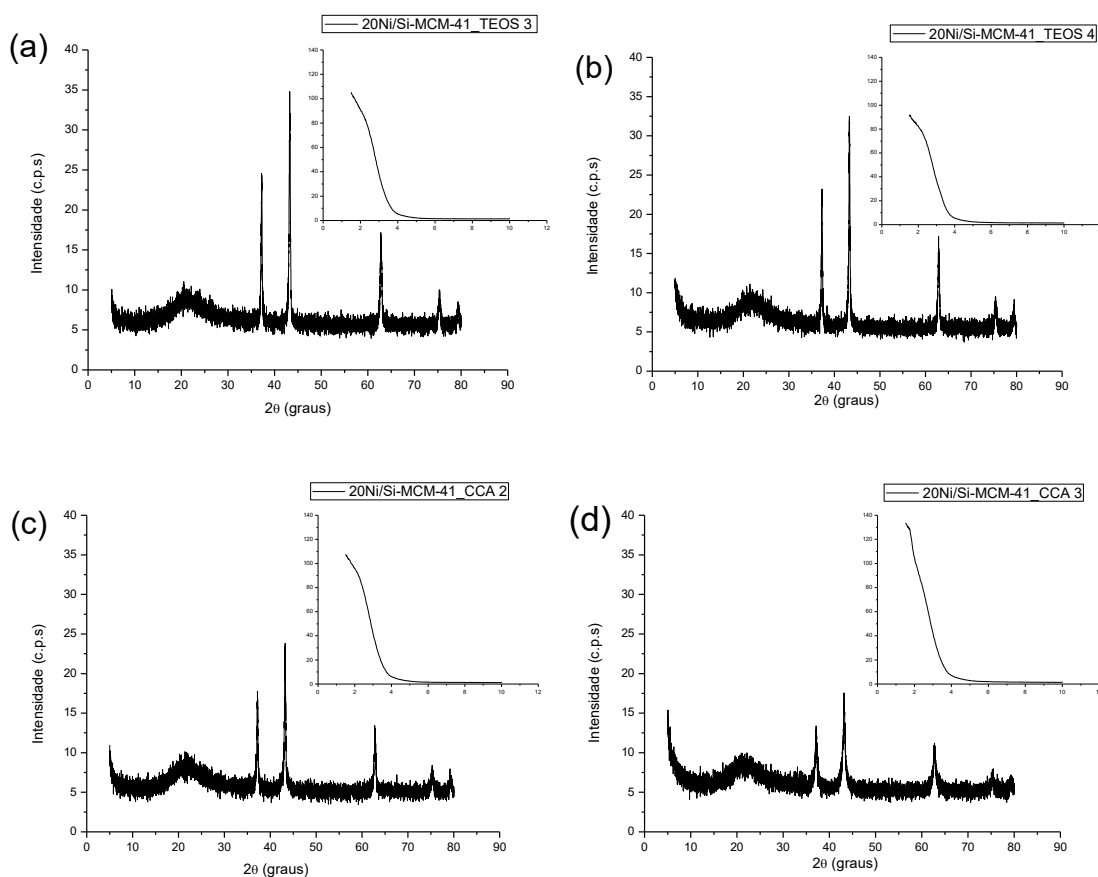


Figura 24. Difratomogramas dos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 (a), 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 (b), 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 (c) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

Tabela 9. Diâmetro médio de cristalito calculado para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41

Amostra	Diâmetro médio do cristalito (nm)
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3	18,55
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4	17,88
20Ni/Si-MCM-41_CCA 2	17,67
20Ni/Si-MCM-41_CCA 3	7,40

Por meio dos gráficos apresentados na Figura 24 pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram picos em 37, 43, 63 e 75 2θ , os quais indicam a presença de óxido de níquel cúbico de fase centrada, correspondente aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente (CAI et al., 2014; SILVA et al., 2012).

Segundo Zhang et al. (2015), a nítida visualização dos picos de difração do NiO pode estar relacionada com a fraca interação entre o suporte de sílica e o óxido de níquel, de forma que quando submetido à calcinação, as espécies de NiO migram e acumulam na superfície do suporte.

A intensidade dos picos, sempre maior para os catalisadores suportados em Si-MCM-41_TEOS indicam que, nesses materiais, há a formação de partículas maiores e mais cristalinas de NiO. Resultados semelhantes foram obtidos para Zanoteli, Freitas e Silva (2014). Os valores dispostos na Tabela 9 mostram que o diâmetro médio dos cristalitos, calculado pela Equação de Scherrer (Equação 9) são maiores para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, iguais a 18,55 nm e 17,88 nm, devido à formação de maiores cristais de óxido de níquel. Para o 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2, o diâmetro médio do cristalito é muito próximo daqueles valores obtidos para os catalisadores 20Ni/TEOS (17,67 nm), porém, a menor intensidade dos picos revela a menor concentração dessas partículas no material.

É possível observar nos difratogramas dos catalisadores a presença de um pico próximo de $1,5 \ 2\theta$, porém, não são observados os dois outros picos inferiores a $5 \ 2\theta$ de menor intensidade, referentes à organização mesoporosa hexagonal dos suportes. A banda alargada na faixa de 10 a $35 \ 2\theta$, observada para todos os catalisadores, está relacionada à presença de SiO_2 em fase amorfa (AL-FATESH et al., 2018; MOR et al., 2017; ZANOTELI, FREITAS E SILVA, 2014), como pode-se confirmar através da Figura 25.

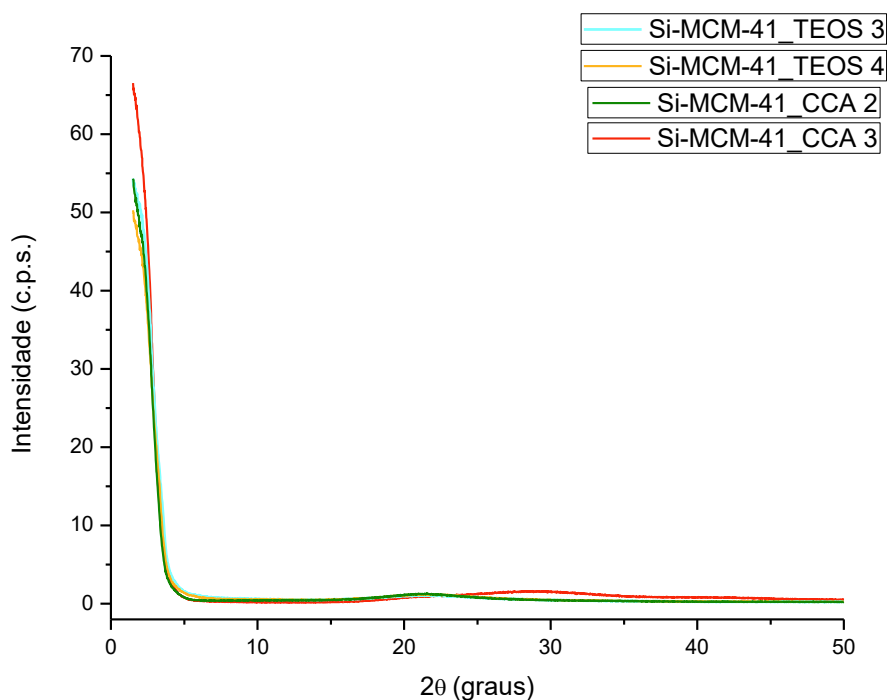


Figura 25. DRX para os suportes Si-MCM_TEOS 3, Si-MCM_TEOS 4, Si-MCM_CCA 2 e Si-MCM_CCA 3 após submetidos a calcinação a 800 °C.

A partir da Figura 25 é possível observar que os suportes selecionados, após submetidos a mesma programação de calcinação aplicada nos catalisadores, apresentam, assim como os respectivos suportes impregnados, o alo amorfo na faixa de 10 a 35 2θ , relacionado à presença de SiO_2 em fase amorfa. Dessa forma, interpreta-se que a formação de sílica amorfa não está diretamente relacionada com a etapa de impregnação do níquel na superfície do suporte.

5.4.3 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O teor dos elementos presentes nos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3, determinado por meio da análise de EDS, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Composição dos elementos presentes nos catalisadores Ni/Si-MCM-41, obtidos por meio da análise de EDS

Amostra	Elementos – Massa (%)			Desvio padrão (S)		
	O	Si	Ni	O	Si	Ni
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3	47,3	33,5	19,2	7,8	2,5	6,7
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4	45,9	31,7	22,8	5,6	0,6	5,5
20Ni/Si-MCM-41_CCA 2	54,0	27,4	18,6	7,6	2,6	5,4
20Ni/Si-MCM-41_CCA 3	49,4	34,9	15,6	5,0	3,3	1,8

A partir dos resultados pode-se concluir que a impregnação do níquel nos suportes foi eficiente, de forma que os catalisadores apresentaram porcentagens em massa de Ni experimentais muito próximas da teórica (20%). É importante ressaltar que a técnica de EDS fornece resultados semiquantitativos, e, por isso, os resultados podem sofrer variações de composição a depender dos pontos amostrais.

5.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 estão dispostas na Figura 26.

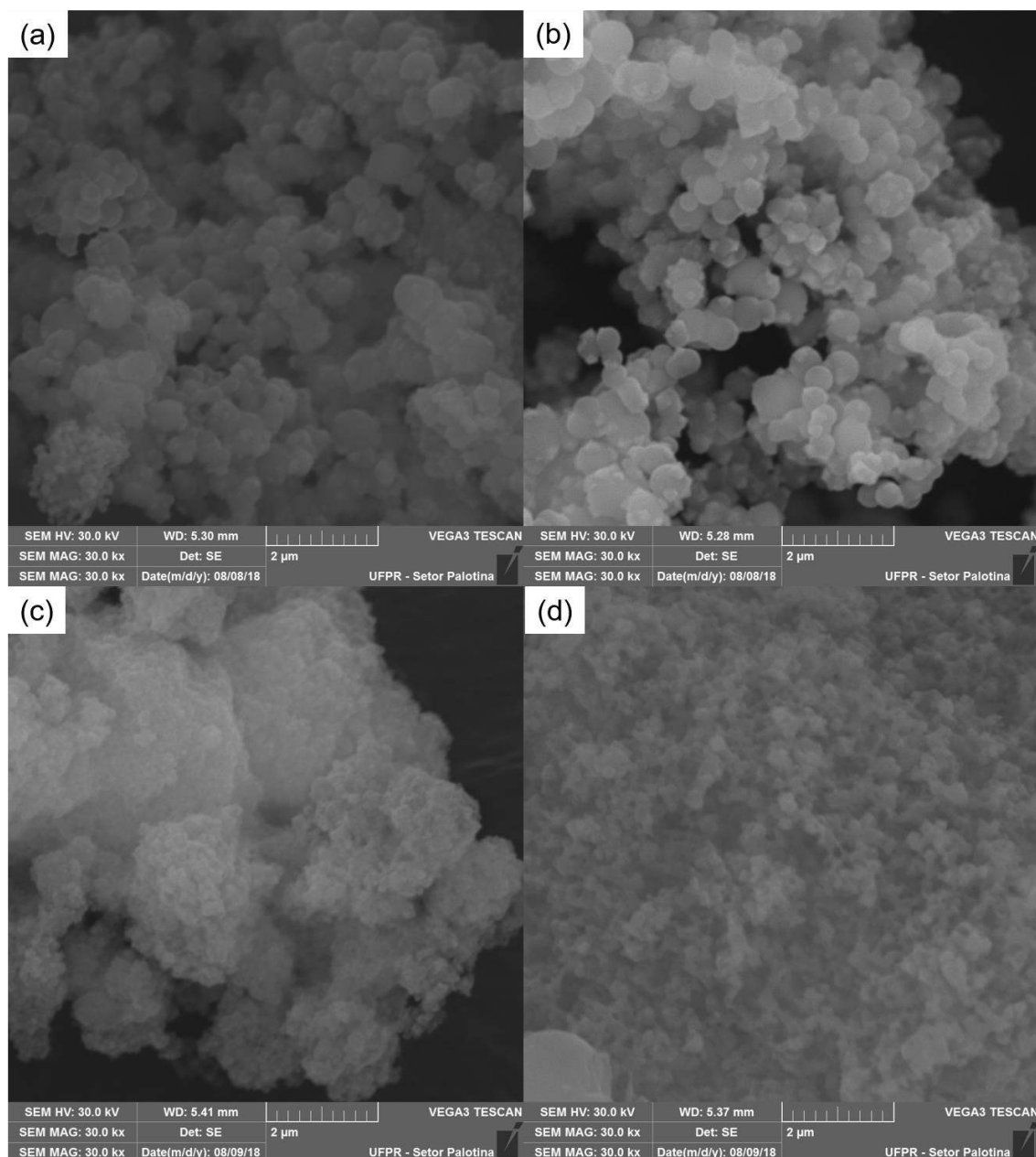


Figura 26. Micrografias dos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 (a), 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 (b), 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 (c) e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

Observando as imagens apresentadas na Figura 26 é possível perceber que a morfologia apresentada pelos catalisadores é correspondente com aquelas visualizadas para os respectivos suportes utilizados nas sínteses. Os catalisadores suportados em TEOS se apresentam como partículas esféricas lisas enquanto que os catalisadores suportados em CCA se apresentam na forma de aglomerados de partículas irregulares de aspecto esponjoso.

Nas imagens dos catalisadores 20Ni/TEOS 3 e 20Ni/TEOS 4 (Figura 26 (a e b), respectivamente) observa-se a presença de partículas esféricas de níquel, localizadas nas superfícies das partículas de Si-MCM-41. Já nas imagens obtidas para os catalisadores 20Ni/CCA 2 e 20Ni/CCA 3 (Figura 26 (c e d)) não se observam partículas de Ni na superfície do material. A presença do níquel segregado na superfície do suporte, para os catalisadores Ni/Si-MCM-41_TEOS, pode estar relacionada com o fenômeno da migração do níquel do interior dos poros para a superfície do suporte, a qual não deve ocorrer ou ocorrer em menor intensidade nos catalisadores Ni/Si-MCM-41_CCA.

5.4.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores de 20%, em massa de níquel estão dispostos na Figura 27.

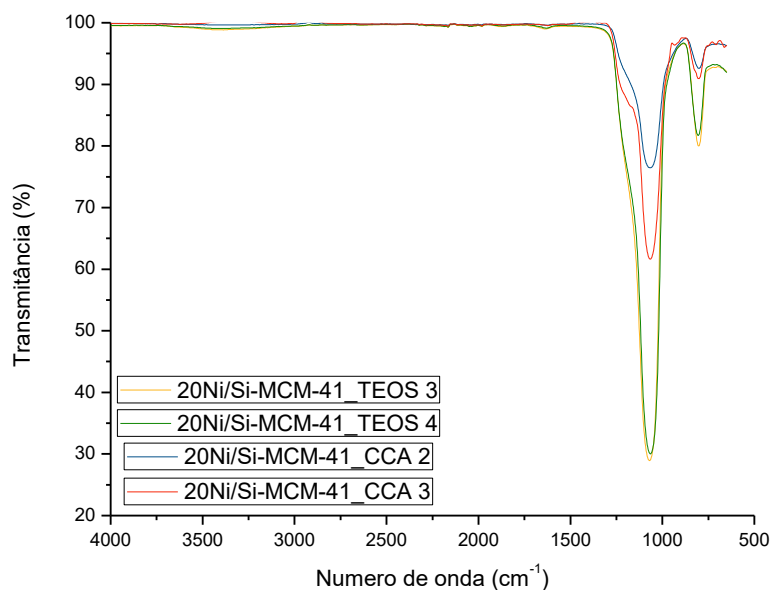


Figura 27. Espectros na região do infravermelho para os catalisadores Ni/Si-MCM-41.

A partir dos espectros na região do infravermelho para os catalisadores é possível observar, para todas as amostras, bandas referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de Si-O-Si em torno de 800 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} respectivamente. Os catalisadores não apresentam bandas em 1700 cm^{-1} e entre 2900 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} , relacionadas com a presença de umidade nas amostras.

Também não são observadas bandas em torno de 2500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , referentes a ligações C–H. A ausência das bandas em torno de 900 cm^{-1} pode estar relacionada com a incorporação de metal (Ni) nos materiais (FASOLO, 2006). Não foi possível observar a banda relacionada a ligação Ni–O, que geralmente é observada em torno 440 cm^{-1} e 460 cm^{-1} (SILVA et al., 2012), devido a limitação técnica do aparelho utilizado.

5.4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 podem observadas nas Figuras 28 e 29.

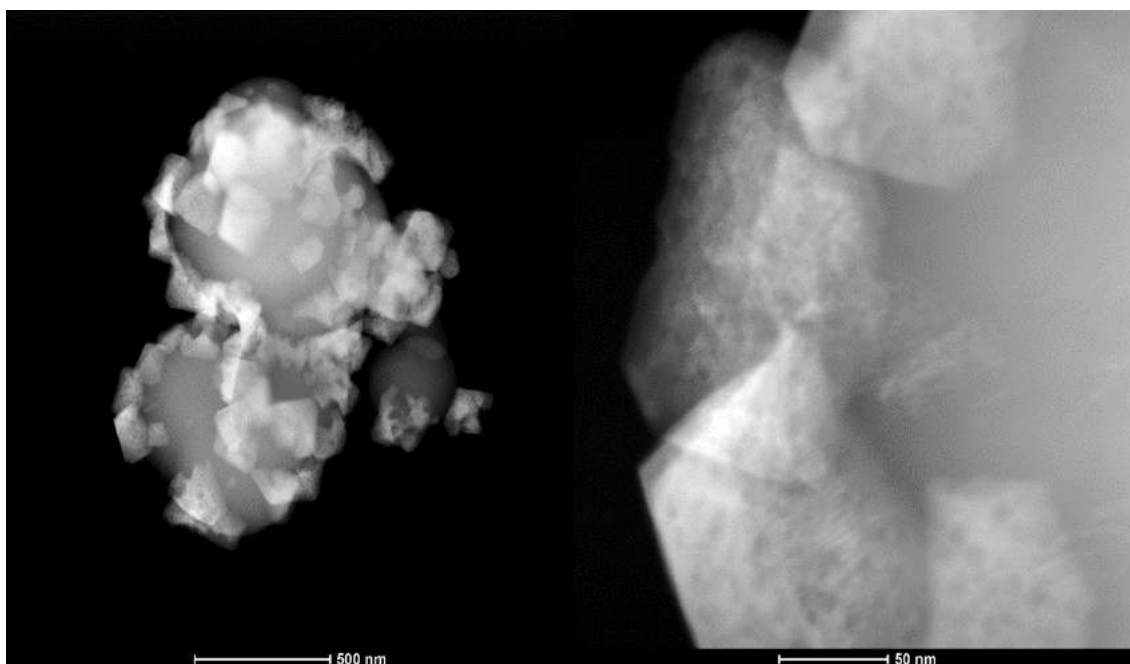


Figura 28. Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.

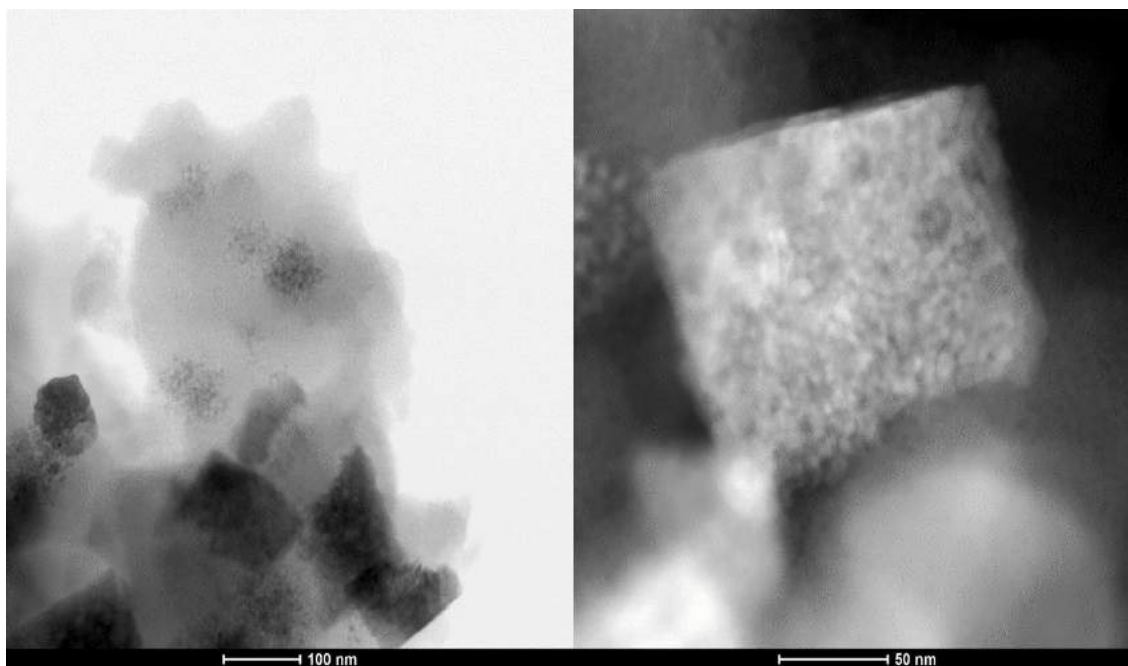


Figura 29. Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

A partir das Figuras 28 e 29 pode-se compreender melhor o comportamento das partículas de níquel quando impregnadas nos suportes obtidos por meio das diferentes metodologias de síntese. Corroborando com os resultados obtidos de MEV para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, é possível também visualizar nas imagens obtidas por MET, para o mesmo catalisador, partículas cristalinas de óxido de níquel aglomeradas na superfície das partículas esféricas do suporte. No catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3, observa-se o NiO mais disperso na superfície do suporte, formando em alguns pontos partículas cristalinas.

A dispersão do NiO na superfície do suporte pode estar relacionada com a morfologia mesoporosa da peneira molecular. Como foi observado na Figura 21, a estrutura mesoporosa do suporte TEOS 3 se apresenta regular e organizada, o que facilita a migração das partículas de níquel do interior dos poros para a superfície do material quando submetido as temperaturas elevadas na calcinação. Zhang et. al. (2015) e Al-Fatesh et al. (2018) relatam em seus estudos o fenômeno da migração das partículas de níquel em catalisadores suportados em SiO₂ mesoporosa e as micrografias de transmissão obtidas pelos autores são muito semelhantes com aquelas obtidas para o catalisador 20Ni/TEOS 3.

A estrutura mesoporosa da peneira CCA 3 é irregular e menos organizada, de forma que, durante a calcinação, as paredes irregulares dos poros atuam como barreiras que dificultam a migração das partículas de níquel para a superfície. Dessa forma, pode-se explicar o NiO mais disperso na superfície do catalisador, concordando com os resultados obtidos anteriormente por meio das análises de fisissorção de N₂, DRX e MEV.

Na Tabela 11 é mostrado o teor dos elementos presentes nos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3, resultados obtidos por meio da técnica de EDS acoplada ao equipamento de microscopia eletrônica de transmissão. Os valores foram obtidos para as regiões amostrais determinadas como 1 e 2, ilustradas na Figura 30, (a) para 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e (b) para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

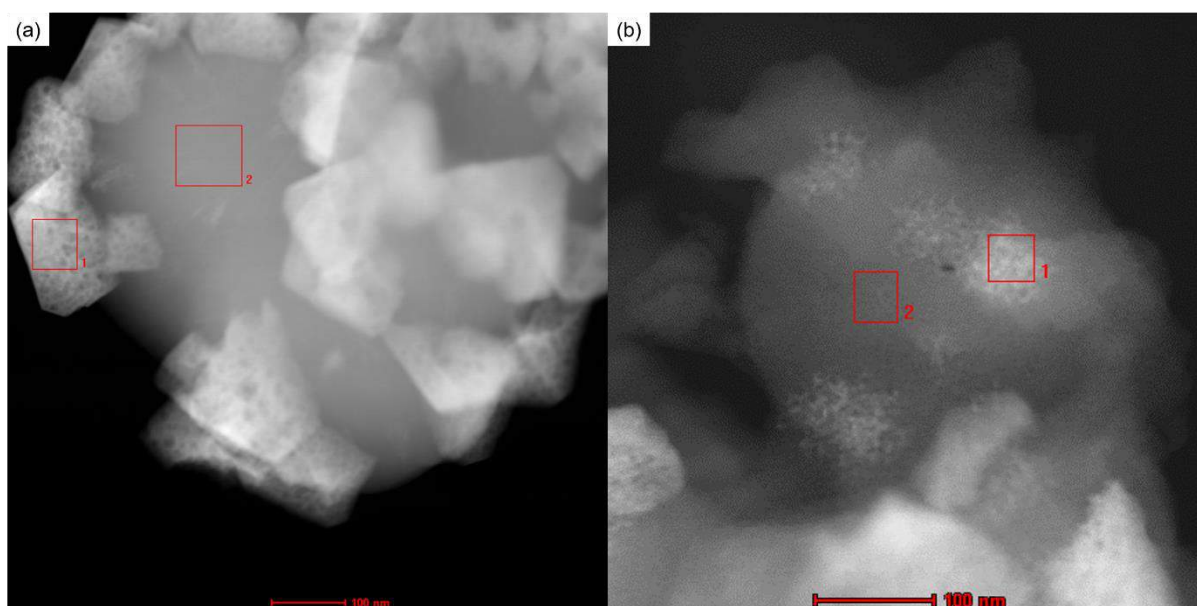


Figura 30. Regiões amostrais para a análise de EDS: (a) para 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e (b) para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

Tabela 11. Composição dos elementos presentes nas regiões selecionadas, obtidos por meio da análise de EDS

Amostra	Região	Elementos – Massa (%)		
		O	Si	Ni
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3	1	33,0	7,76	59,1
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3	2	56,1	43,9	0,0
20Ni/Si-MCM-41_CCA 3	1	40,7	39,9	19,4
20Ni/Si-MCM-41_CCA 3	2	52,1	47,8	0,0

Os resultados apresentados ilustram a diferença do comportamento do níquel quando impregnado na superfície dos dois diferentes suportes. Para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 é possível identificar uma região 1 composta quase que completamente por óxido de níquel enquanto há uma segunda região na qual não o NiO não é quantificado. A região 1 é central a uma das partículas cristalinas de óxido de níquel situadas na superfície do catalisador, as mesmas que são identificadas no DRX e para as quais foi calculado o diâmetro médio de cristalito (item 6.4.2). Para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 observa-se que na região 1, o valor quantificado em massa de NiO é próximo do valor teórico, de 20%, indicando uma boa dispersão da fase ativa na superfície do catalisador. Pode-se observar também, na região 2, uma área na qual não o Ni não é identificado, de modo semelhante ao catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.

5.5 ENSAIOS REACIONAIS

Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 foram aplicados à reação de reforma a seco do metano, nas condições reacionais descritas no item 5.6. Os resultados de conversão de CH₄ e CO₂ e seletividade estão dispostos nas Figuras 31, 32, 33 e 34.

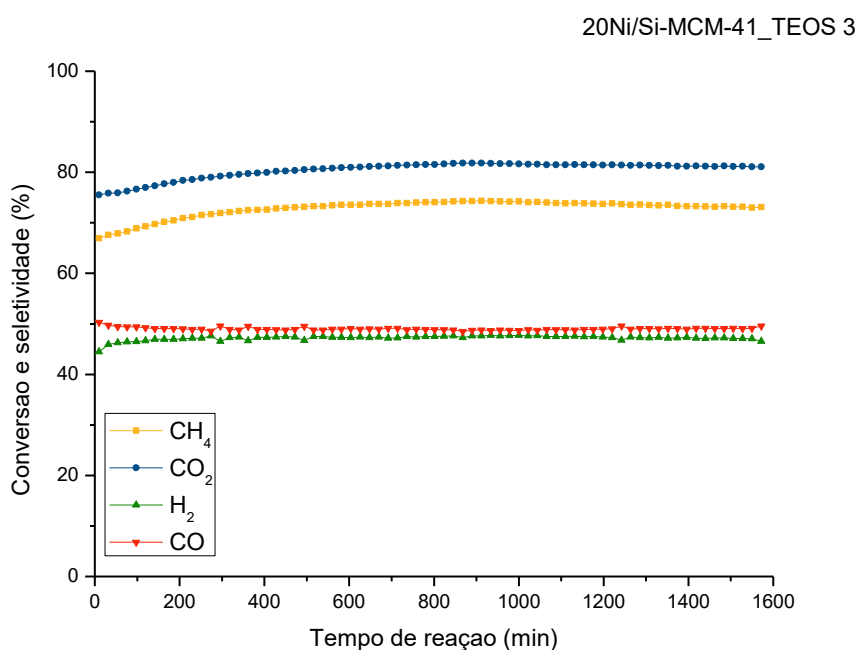


Figura 31. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.

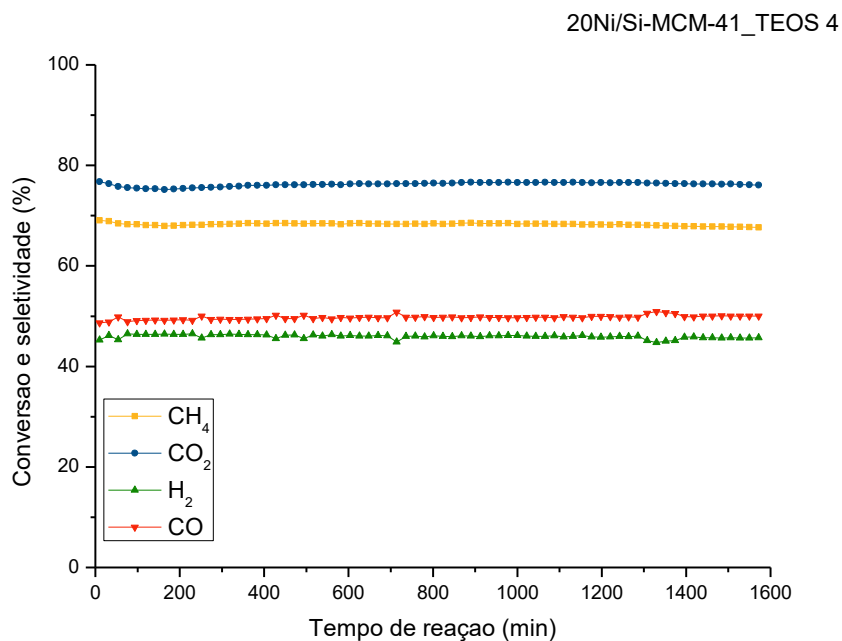


Figura 32. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4.

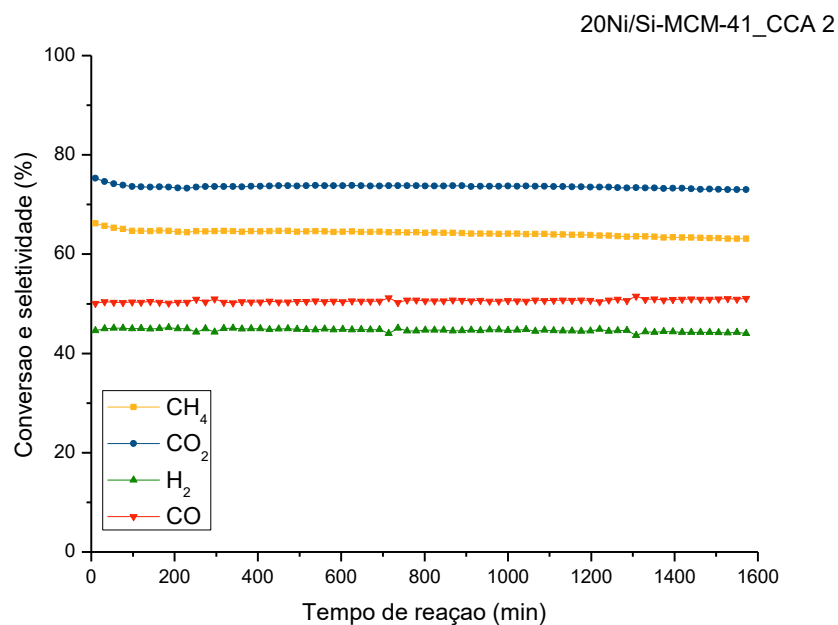


Figura 33. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2.

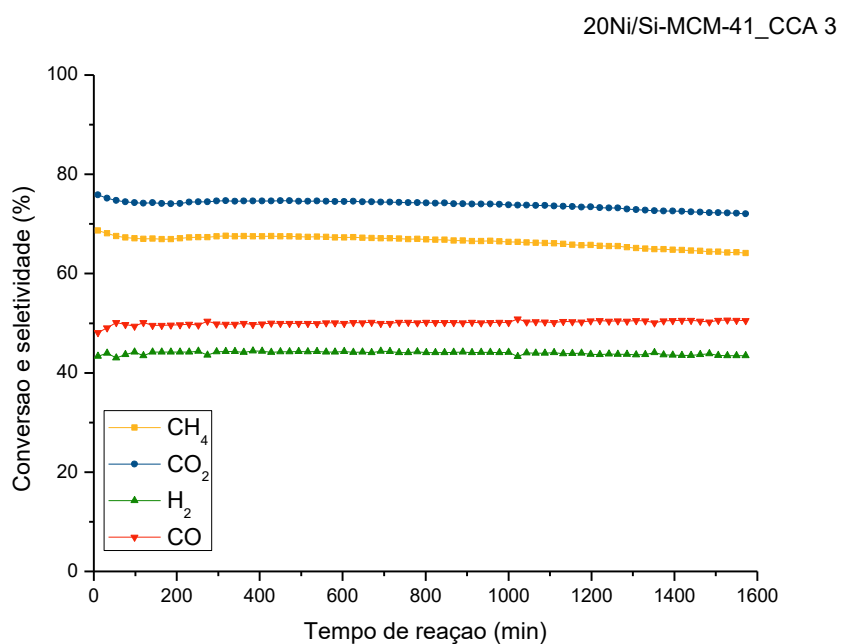


Figura 34. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

Nas Figuras 36, 36, 37 e 38 podem ser observados os resultados de fração molar dos produtos gasosos. Na Figura 39 está disposto o gráfico de razão molar H₂:CO para cada ensaio reacional.

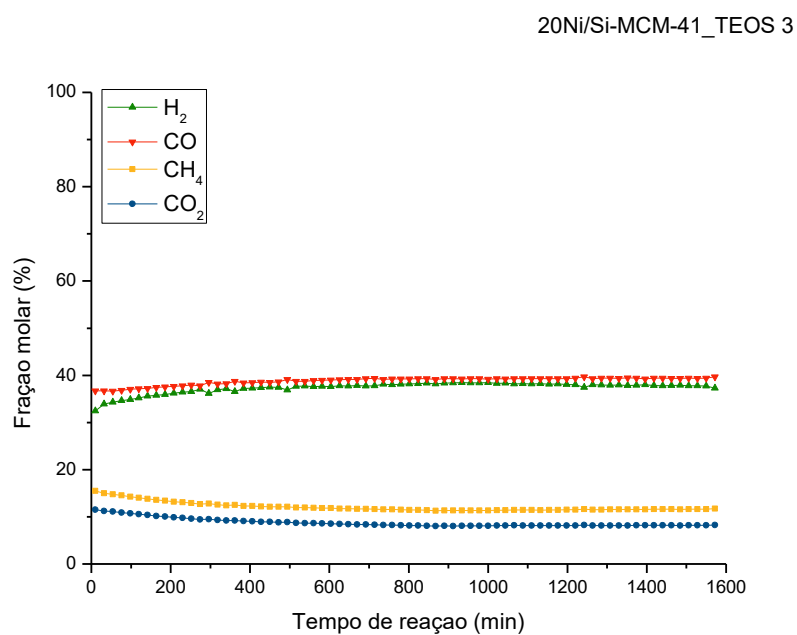


Figura 35. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3.

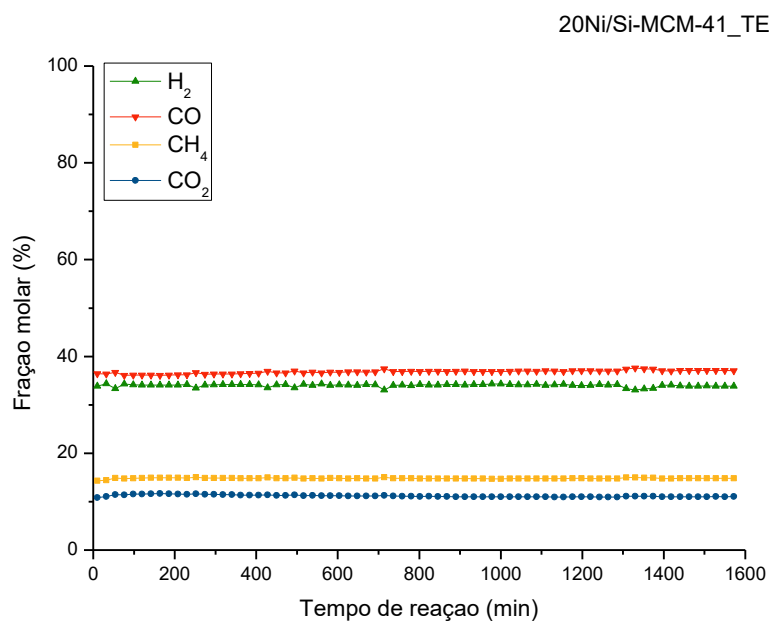


Figura 36. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4.

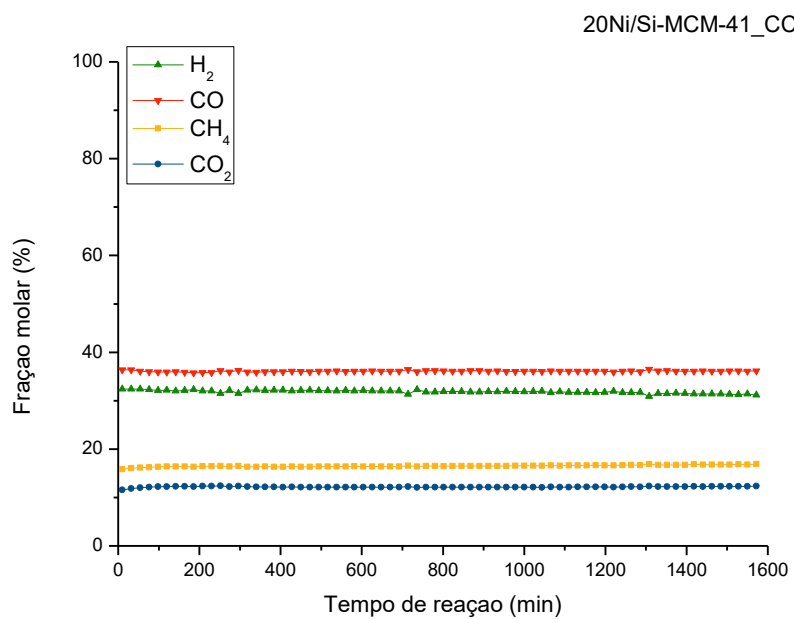


Figura 37. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2.

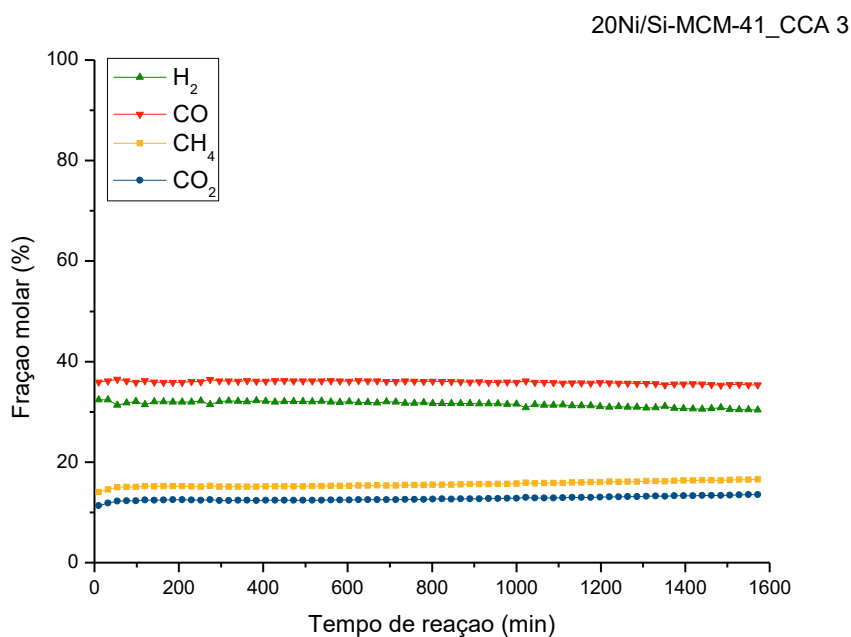


Figura 38. Fração molar de reagentes e produtos para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

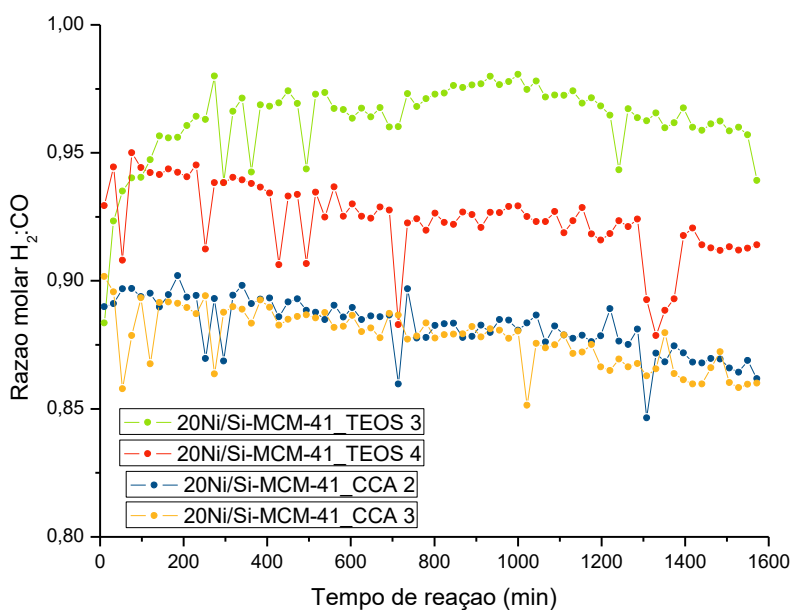


Figura 39. Razão molar $H_2:CO$.

Por meio dos resultados apresentados nas Figuras 31, 32, 33 e 34, pode-se interpretar que os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 apresentaram melhores resultados de conversão e seletividade quando comparados aos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3. Os resultados

mostram que ambos os catalisadores TEOS apresentaram resultados muito semelhantes, sendo que o TEOS 4 se mostrou mais estável em 24 h de reação. O catalisador 20Ni/TEOS 3 apresentou maiores conversões para CH₄ e CO₂, iguais a 73% e 80%, enquanto o 20Ni/TEOS 4 apresentou valores próximos a 68% e 76% para CH₄ e CO₂, respectivamente. O catalisador TEOS 3 apresentou maiores valores de seletividade, de 47% e 49%, para H₂ e CO e o catalisador TEOS 4 apresentou valores iguais a 45% e 50% para seletividade dos produtos (H₂ e CO).

Traçando um comparativo entre os resultados para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 observa-se que o perfil de ambos os catalisadores é muito semelhante. O catalisador 20Ni/CCA 2 se mostrou ligeiramente mais estável em 24 h de reação e apresentou valores de conversão para CH₄ e CO₂ iguais a 64% e 73%, respectivamente, enquanto que para o catalisador 20Ni/CCA 3, valores iguais a 65% e 74% foram obtidos. Os resultados para seletividade de H₂ e CO também foram muito semelhantes quando comparado os dois catalisadores CCA, sendo iguais a 44% e 50% para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e iguais a 43% e 50% para 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

Percebe-se que os resultados de conversão e seletividade para os quatro catalisadores foram bem próximos. Os catalisadores TEOS apresentaram conversões superiores àquelas observadas para os catalisadores CCA, porém, os resultados de seletividade para os produtos foram muito semelhantes. Essa diferença de valores de conversão entre os catalisadores TEOS e CCA pode estar relacionada com a distribuição da fase ativa na superfície do catalisador. Para os materiais 20Ni/TEOS, o níquel tende a estar em maior quantidade na superfície dos catalisadores, tornando a fase ativa mais disponível para a reação de reforma (AL-FATESH et al, 2018).

Nas Figuras 35, 36, 37 e 38 é possível observar que os valores obtidos para fração molar de reagente e produtos também se mostra muito semelhante para os quatro catalisadores. Destacam-se os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 que se apresentaram mais estáveis, assim como já havia sido constatado a partir dos gráficos de conversão e seletividade. O catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 foi o que resultou em menores frações molares para CH₄ e CO₂, iguais a 12% e 9% e as frações molares para os produtos foram de 37% para o H₂ e de 38% para o CO.

Os catalisadores apresentaram razão molar H₂:CO variando entre 0,84 e 0,98, como pode ser observado na Figura 39, indicando que a reação de reforma a seco do metano (Equação 1) foi favorecida. Destaca-se o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 que apresentou razão molar mais próxima de 1 (0,98).

Cai et al. (2014), em estudos avaliando o desempenho de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa na reação de RS, observaram que o aumento no teor de Ni acarretou em maiores rendimentos de H₂ e CO, obtendo valores de cerca de 80% e 75%, respectivamente, para o catalisador 13,2%Ni-SiO₂, em 6 horas de reação. Além disso, os autores obtiveram valores de razão molar H₂:CO entre 0,9 e 1 porém destacaram que o catalisador de 13,2% de níquel não se mostrou estável frente aos catalisadores de menor teor em massa de metal.

Aguiar (2017), do grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio), obteve em seu trabalho rendimentos de 30% e 35% para H₂ e CO, quando aplicado o catalisador de 20% de níquel suportados em Si_MCM-41 TEOS na RS. A autora relata que o catalisador não se mostra estável em 23 h de ensaio reacional e que a razão molar H₂:CO observada para os produtos variou entre 0,8 e 0,9. Para o catalisador de 20% Ni em Si-MCM-41 CCA, Aguiar (2017) obteve rendimentos inferiores a 5% e conversão de CH₄ e CO₂ também inferiores a 5%, para 4 h de ensaio reacional.

Nesse sentido, os catalisadores avaliados no presente trabalho apresentam desempenhos muito interessantes. Isso porque os catalisadores se apresentam relativamente estáveis, seletivos e ativos, quando comparados com trabalhos disponíveis na literatura.

Para todos os catalisadores foram observadas frações molares de CO levemente superiores às frações molares de H₂. Reações paralelas como a reação de Deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*) inversa (Equação 2), reação de Redução do CO (Equação 5) e reação de metanação (Equação 7) podem estar relacionadas à essa diferença entre os produtos. Nessas reações paralelas citadas o H₂ produto da reação principal atua como reagente, gerando dentre outros produtos, água. Na Figura 40 observam-se as frações molares de água obtidas para os catalisadores.

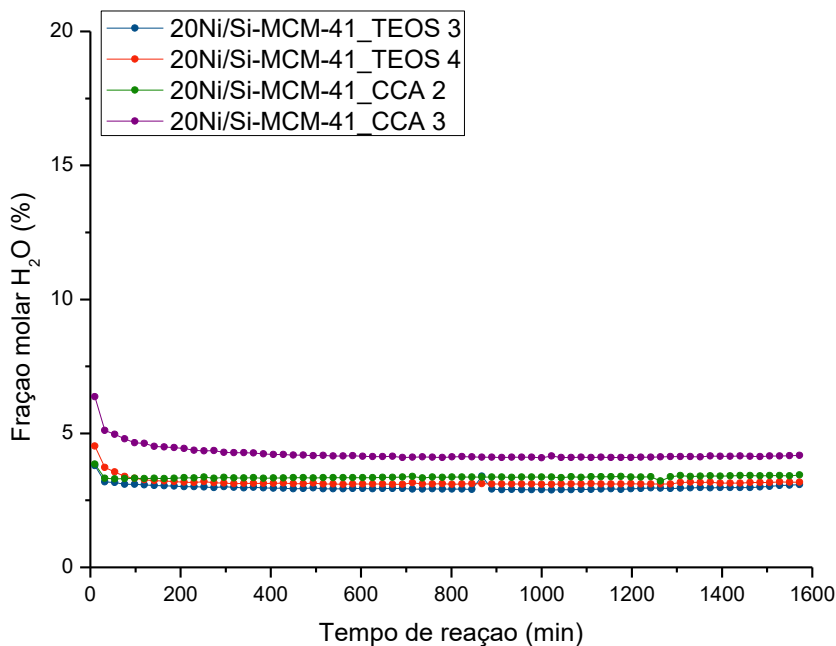


Figura 40. Fração molar de H₂O para os catalisadores.

Nota-se que em todos os ensaios reacionais reações secundárias à reação de reforma a seco (Equação 1) aconteceram. As reações responsáveis pela produção de água são as reações Deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*) inversa (Equação 2), reação de Redução do CO (Equação 5), reação de combustão (Equação 6) e reação de metanação (Equação 7). Para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 a fração molar de H₂O foi superior aquela obtida dos demais catalisadores, reforçando a menor fração molar para H₂, igual a 31%.

5.5.1 OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Na Figura 41 são apresentados os resultados de TPO para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3, 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 E 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3.

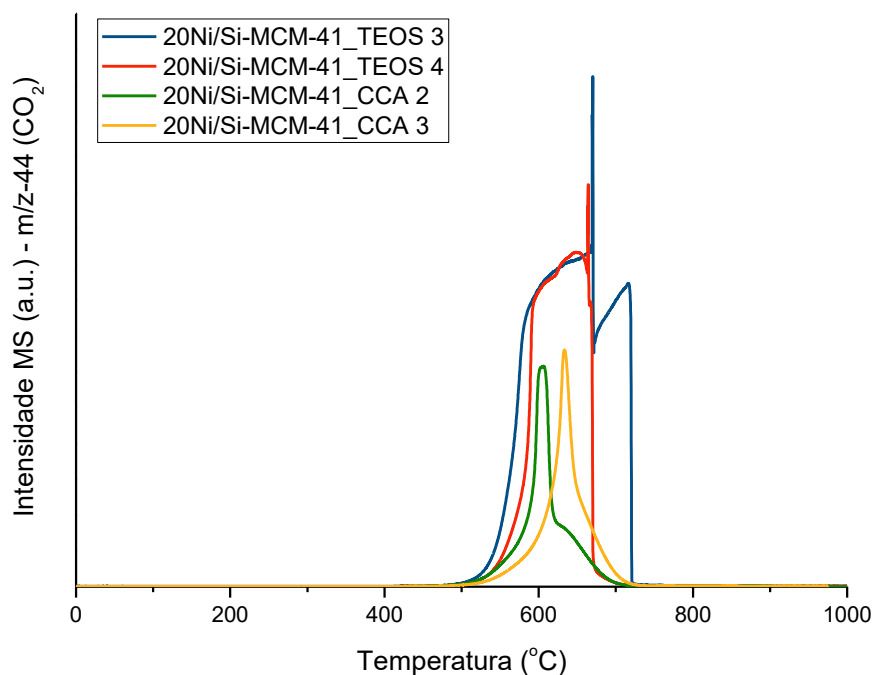


Figura 41. Resultados da análise de TPO para os catalisadores.

Na Figura 41 observam-se picos entre 600 °C e 750 °C referentes à oxidação do carbono sólido depositado na superfície dos catalisadores. Os picos observados para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3, em torno de 600 °C, estão relacionados à formação de carbono na forma de nanotubos (CHEN, et al., 2013; LIMA, 2017). A morfologia do carbono formado nesses catalisadores pode estar relacionada com a maior dispersão do níquel na superfície desses materiais e no interior dos poros, de forma que o coque pode ter se formado na entrada dos poros em acesso aos mesoporos. Resultados semelhantes foram obtidos por Lima (2017) em catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa SBA-15.

Para o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4, o pico de oxidação do coque aparece em torno de 700 °C, atribuído a carbono polimérico (de elevada massa molar e cadeia longa) não organizado estruturalmente. O catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 apresenta dois picos, um também em torno de 700 °C e um próximo a 750 °C, sendo esse último referente a aglomerados de carbono em forma amorfa e polimérica. Picos em 700 °C podem também ser atribuídos a carbono grafítico, indicando que, para os catalisadores TEOS o coque se forma majoritariamente na

superfície do catalisador, sem acesso aos poros (CHEN, et al., 2013; OCHOA et al., 2018).

A intensidade dos picos nas curvas de TPO está relacionada com a quantidade de carbono sólido depositado nos catalisadores ao final dos ensaios reacionais. Os valores de coque formado estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12. Coque formado nos ensaios reacionais

Amostra	mgC gcat ⁻¹ h ⁻¹	gC
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3	47,8	0,046
20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4	28,7	0,028
20Ni/Si-MCM-41_CCA 2	10,0	0,010
20Ni/Si-MCM-41_CCA 3	10,3	0,010

A formação do coque está associada à ocorrência de reações paralelas que geram carbono sólido como produto de reação: reação de decomposição do metano (Equação 3); reação de Boudouard (Equação 4); e reação de redução do CO (Equação 5) (YABE E SEKINE, 2018). Observa-se, a partir dos dados dispostos na Tabela 12, que o catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 foi para o qual a formação de coque foi maior, seguido pelo catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 e posteriormente pelos catalisadores CCA, que apresentaram valores muito semelhantes entre si e significativamente inferiores.

De acordo com Jang et. al. (2018) a formação do coque está diretamente relacionada com a dispersão da fase ativa no catalisador, apresentando menor formação de carbono aqueles catalisadores nos quais a fase ativa está mais dispersa no suporte. Por conseguinte, os catalisadores TEOS apresentam valores mais elevados de coque devido à presença de partículas maiores de níquel na superfície do catalisador, como observado nas imagens obtidas por MET. O catalisador 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 possivelmente, por apresentar maior área específica do que o TEOS 3, possui partículas de Ni mais dispersas em sua superfície e, por esse motivo, leva à menor formação de coque. Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 promovem a formação menor de coque devido à maior dispersão da

fase ativa e menor presença de partículas grandes de níquel nos catalisadores, como constatado na análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Aguiar (2017), em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio), obteve 0,078 gC para catalisador de 20% em massa de níquel suportado em Si-MCM-41 obtido pela metodologia de Grüm et al. (1999) utilizando TEOS como fonte de sílica. No trabalho de Aguiar (2017) também foi estudado o desempenho do catalisador de 50% de Ni suportado em Si-MCM-41 obtida com a CCA como fonte de sílica. Os resultados de formação de coque para 4 h de reação foi de 0,010, valor igual ao obtido para os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3 em 24 h de reação. Considerando que as condições reacionais aplicadas pela autora foram as mesmas utilizadas no presente trabalho, conclui-se que a otimização dos suportes Si-MCM-41_TEOS e Si-MCM-41_CCA foram eficientes para a diminuição da desativação do catalisador por depósito de coque.

6. CONCLUSÕES

Os suportes sintetizados a partir de ambas as metodologias aplicadas puderam ser classificados como Si-MCM-41, uma vez que apresentaram estrutura hexagonal de mesoporos, evidenciadas por meio das análises de caracterização estrutural. As características estruturais dos materiais obtidos alteraram conforme as variáveis reacionais foram modificadas, de forma que, para o suporte CCA 3, as condições de síntese favoreceram a formação de um material com mesmas características daquelas obtidas para o suporte TEOS 3. Nesse sentido, foi possível concluir que a sílica de cinzas da casca de arroz é capaz de substituir com eficiência o TEOS na obtenção dos suportes Si-MCM-41, podendo ser aplicada como fonte de sílica na obtenção das peneiras moleculares Si-MCM-41 diminuindo os custos relacionados a fonte de sílica comercial.

Pode-se observar que as condições reacionais avaliadas na síntese dos suportes estão intimamente relacionadas com a morfologia estrutural apresentada pela Si-MCM-41. Também, observou-se que, para o suporte Si-MCM-41_TEOS 3, a metodologia de síntese e as condições empregadas levam a formação de uma estrutura hexagonal mesoporosa periódica e uniforme. Já para o material Si-MCM-41_CCA 3, os parâmetros de síntese levaram a formação de um material que, apesar de apresentar resultados de caracterização estruturais muito próximos aos do TEOS 3, tem uma estrutura mesoporosa menos regular, resultados esses observados através das análises de MET.

O arranjo da estrutura mesoporosa dos suportes influencia diretamente na disposição do metal quando impregnado na superfície da peneira molecular, podendo facilitar ou não a aglomeração de partículas de Ni na superfície do suporte. Dessa forma, os catalisadores suportados em matérias TEOS apresentaram perfis diferentes dos catalisadores CCA quando aplicados na reforma a seco do metano.

Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 3 e 20Ni/Si-MCM-41_TEOS 4 apresentaram maiores rendimentos e conversões e, em contrapartida apresentaram valores superiores para formação de coque, em comparado aos catalisadores 20Ni/Si-MCM-41_CCA 2 e 20Ni/Si-MCM-41_CCA 3. Essa diferença é observada devido à presença de maiores partículas de metal na superfície do suporte para os catalisadores TEOS, em decorrência da migração do níquel do interior dos poros em sentido para a superfície durante a calcinação. Esse fenômeno é observado para os

suportes TEOS devido a uniformidade que a estrutura mesoporosa apresenta, de forma que, para os catalisadores CCA, a menor regularidade dos mesoporos acarreta em uma maior dispersão do níquel na superfície do suporte.

7. TRABALHOS FUTUROS

Os próximos passos a serem realizados para que o trabalho apresentado atinja os objetivos propostos e para que possa se tornar mais rico em detalhes e análises consistem em:

- Estudar a influência variação do teor metálico do catalisador na reação de reforma a seco do metano (CH_4) e avaliar os respectivos desempenhos dos catalisadores na reação, considerando a sua estabilidade e a formação de produtos gasosos;
- Realizar análises de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) e de redução a temperatura programada (TPR) para os catalisadores;
- Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com corte de amostra dos catalisadores selecionados para compreender o comportamento no interior dos poros do catalisador.

8. REFERÊNCIAS

- Abánades, A., Rathnam, R. K., Geißler, T., Heinzl, A., Mehravaran, K., Müller, G., Plevan, M., Rubbia, C., Salmieri, D., Stoppel, L., Strückrad, S., Weisenburger, A., Wenninger, H., Thomas Wetzel, T. Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO₂-free production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 19, p. 8159-8167, 2016.
- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood M., Azad A. K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy Conversion and Management**, v.165, p. 602-627, 2018.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP: Produção e fornecimento de biocombustíveis, disponível em <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>, 2018
- Aguiar, M. Síntese de catalisadores de níquel suportados em MCM-41 obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação na reforma a seco do metano. **Dissertação**. Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- Ahmad, R., Arnold U., Detsch, M., Döring, M., Sauer, J. Passivation and reactivation of catalyst systems for the single stepsynthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 207-215, 2016.
- Al-Fatesh, A. Suppression of carbon formation in CH₄-CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni-Co/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 27, p.101-107, 2015.
- Al-Fatesh, A. S., Atia, H., Abu-Dahrieh, J. K., Ibrahim, A. A., Eckelt, R., Armbruster, U., Abasaeed, A. E., Fakeeha A. H. Hydrogen production from CH₄ dry reforming over Sc promoted Ni/MCM-41. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.036>
- Alsharifi, M., Znad, H., Hena, S., Ang, M. Biodiesel production from canola oil using novel Li/TiO₂ as a heterogeneous catalyst prepared via impregnation method. **Renewable Energy**, v. 114, parte B, p. 1077-1089, 2017.
- Alves, H. J., Bley Junior, C., Niklevicz, R. R, Frigo, E. P., Frigo, M. S., Coimbra-Araújo, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogás and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.
- Andersson, R. Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over MoS₂-based catalysts. **Tese**. Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo, 2015.
- Angelidaki, I., Treua, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., Kougias, P. G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452-466, 2018.
- Aramouni, N. A. K., Zeaiter, J., Kwapinski, W., Ahmad, N. M. Thermodynamic analysis of methane dry reforming: Effect of the catalyst particle size on carbon formation. **Energy Conversion and Management**, v. 150, p. 614-622, 2017.

Aramouni, N. A. K., Toumab, J. G., Tarbousha, B. A., Zeaitera, J., Ahmada, M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2570–2585, 2018.

Arantes, M. K., Alves, H. J., Sequinel, R., Silva, E. A. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 26243-26256, 2017.

Armor, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.

Arumugam, A., Karuppasamy, G., Jegadeesan, G. B. Synthesis of mesoporous materials from bamboo leaf ash and catalytic properties of immobilized lipase for hydrolysis of rubber seed oil. **Materials Letters**, v. 225, p. 113-116, 2018.

Ayodele, B. V., Khan, M. R., Cheng, C. K. Catalytic performance of ceria-supported cobalto catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 198-207, 2016.

Bach, V. R. Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma a seco do metano. **Dissertação**. Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná, 2016.

Bakar, R. A., Seng R. Y., Gan, N. Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189-195, 2016.

Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., K. D. Schmitt, K. D., Chu, T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L. A New family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

Biasi, C. A. F., Mariani, L. F., Picinatto, A. G., Zank, J. C. C. Energias renováveis na área rural da região sul do Brasil. **Itaipu Binacional**, ed. 1, 202 f., 2018.

Bidin, N., Azni, S. R., Bakar, M. A. A., Johari, A. R., Munap, D. H. F. A, Salebi, F. M., Razak, S. N. A., Sahidan, N. S., Sulaiman, S. N. A. The effect of sunlight in hydrogen production from water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 1, p. 133-142, 2017.

Bley Jr, C. Biogás: a energia invisível. **Itaipu Binacional**, ed. 2, 230 f., 2014.

Bligaar T., Norskov J. K., Lundqvist, B. I. Understanding heterogeneous catalysis from the fundamentals. **Handbook of Surface Science**, v. 3, p. 269-340, 2008.

Braga, R. M., Teodoro, M. N., Aquino, F. M., Barros, J. M. F., Melo, D. M. A., Freitas J. C. O. Síntese da peneira molecular mcm-41 derivada da cinza da casca do arroz. **HOLOS**, v. 5, p. 40-49, 2013.

Brazilian Energy Balance 2018 (Year 2017)/Empresa de Pesquisa Energética – Rio de Janeiro: EPE, 2018.

Budzianowski, M. W. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogás with multiple-criteria assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1148-1171, 2016.

Cai, W., Zhang, L. Y., Ren, Y., Yue, B., Chen, X., He, H. Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: the effect of anchoring. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 2340-2355, 2014.

Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G., Dogu, T. Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. **Catalysis Today**, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.004>

Campagnolo, L. E., Seco, M. A. A., Galvão, R. R. A., Miranda, E. C., Roller, W., Souza, M., Schneider, A. H. Oportunidades da cadeia produtiva de biogás para o estado do Paraná. **Senai/PR**, 73 f., 2016.

Campos, A. F., Ferreira, A. R. O., Cardoso, D. Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes cetiltrialquilamônio. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 279-285, 2016.

Carraro, P. M., Eimer, G. A., Oliva, M. I. Influence of the synthesis time in the textural and structural properties of Ni-containing mesoporous materials. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 561-566, 2015.

Carter, J. L., Cusumano, J. A., Sinfelt J. H. The effect of crystallite size on the catalytic activity of nickel. **Esso Research and Engineering Co.**, v. 70, n. 7, p. 2257-2263, 1966.

Castellani, B., Rinaldi, S., Morini, E., Nastasi, B., Rossi, F. Flue gas treatment by power-to-gas integration for methane and ammonia synthesis – Energy and environmental analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 626-634, 2018.

Catizzzone, E., Aloise, A., Migliori, M., Giordano, G. From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 102-111, 2017.

CGEE – Centro de Gestão de Estudos Estratégicos. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025. **Documento Técnico**, n. 7, 68 f., 2010.

Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K. G., Pramada, P. N., Raghavan, P. Review processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. **Journal Of Materials Science**, v. 38, p. 3159-3168, 2003.

Charisiou, N. D., Siakavelas, G., Papageridis, K. N., Baklavaridis, A., Tzounis, L., Avraam, D. G., Goula, M. A. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts. **Journal of Natural Gas Science & Engineering**, v. 31, p. 164-183, 2016.

Chen, F., Jiang, X., Zhang, L., Lang, R., Qiao, B. Single-atom catalysis: bridging the homo- and heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, p.893-898, 2018.

Chen, K., Xue, Z., Liu, H., Guo, A., Wang Z. A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology. **Fuel**, v. 113, p. 274–279, 2013.

Cheng, C. F., Park, D. H., Klinowski, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.

Cheng, H., Feng, S., Tao, W., Lu, X., Yao, W., Li, G., Zhou, Z. Effects of noble metal doping on Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalysts for dry reforming of coke oven gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 12604-12612, 2014.

Chi, J., Yu, H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, p. 390-394, 2018.

Colorado, A. I., Debek, R., Costa, P., Gálvez, M. E., Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 11981-11989, 2018.

Costa Filho, D. V., Silva, A. J., Silva, P. A. P., Sousa, F. C. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. **Anais. II Congresso Nacional de Ciências Agrárias – COINTER/PDVAgro**, 2017.

Das, S., Ashok, J., Bian, Z., Dewangan, N., Wai, M. H., Du, Y., Borgna, A., Hidajat, K., Kawi, S. Silica–Ceria sandwiched Ni core–shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 220-236, 2018.

De Boer, J. H., Lippens, B. C. Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 38-43, 1964.

Delparish, A., Avci, A. K. Intensified catalytic reactors for Fischer-Tropsch synthesis and for reforming of renewable fuels to hydrogen and synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 72-100, 2016.

Deng, F., Tang, N. L. S., Liu, C., Yue, H., Liang, B. Evolution of active sites and catalytic consequences of mesoporous MCM-41 supported copper catalysts for the hydrogenation of ethylene carbonate. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1943-1953, 2018.

Dincer, I., Acar, C. Innovation in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 22, p. 14843-14864, 2017.

Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F. D., Menezes, S., Einloft, S. Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 54, p. 54-64, 2018.

Enzweiler, H., Barbosa-Coutinho, E., Schwaab, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 17, n. 17, p. 3284-3292, 2013.

Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. VCH: A Wiley Company, Federal Republic of Germany, 2008.

Faria, E. C., Neto, R. C. R., Colmana, R. C., Noronha, F. B. Hydrogen production through CO₂ reforming of methane over Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 228, p. 138–144, 2014.

Fasolo, W. V. Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas. **Dissertação**. Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.

Ferreira, M. J. Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (cinza da casca de arroz) para uso como defloculante. **Dissertação**. Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

Fontes, M. S. B., Melo, D. M. A., Costa, C. C., Melo, M. A. F., Alves, J. A. B. I. R., Silva, M. I. P. Efeito de diferentes fontes de sílica nos parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41. **Cerâmica**, v. 62, p. 85-90, 2016.

Fukorozaki, S. H. Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de produção de hidrogênio: estudos dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica. **Tese**. Programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011.

Gao, J., Hou, Z., Liu, X., Zeng, Y., Lou, M., Zheng, X. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, p. 3734-3742, 2009.

García-Vargas, J. M., Valverde, J. L., Dorado, F., Sánchez, P. Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 108-116, 2014.

Garin, F. Environmental catalysis. **Catalysis Today**, v. 89, p. 255 – 268, 2004.

Gentzen, M., Doronkina, D.E., Sheppard, T.L., Grunwaldt, J.-D., Sauera, J., Behrens, J. Bifunctional catalysts based on colloidal Cu/Zn nanoparticles for the direct conversion of synthesis gas to dimethyl ether and hydrocarbons. **Applied Catalysis A, General**, v. 557, p. 99-107, 2018.

Gibson, L. T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Reviews**, n. 15, p. 5163-5172, 2014.

Goldemberg, J., Lucon, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, n. 72, p. 6-15, 2007.

Golezani, A. S., Fateh, A. S., Mehrabi A. M. Synthesis and characterization of sílica mesoporous material produced by hydrothermal continuous pH adjusting pathway. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 26, n. 4, p. 411-414, 2016.

Grüm M., Unger, K. K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.

Guldhe, A., Moura, C. V. R., Singh, P., Rawat, I., Moura, E. M., Sharma Y., Bux F. Conversion of microalgal lipids to biodiesel using chromium-aluminum mixed oxide as a heterogeneous solid acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 105, p. 175-182, 2017.

Hong, J. M., Lin, B., Jiang, J. S., Chen, B. Y., Chang, C. T. Synthesis of pore-expanded mesoporous materials using waste quartz sand and the adsorption effects of methylene blue. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3667-3671, 2014.

Horváth, É., Baán, K., Varga, E., Oszkó, A., Vágó, Á., Törő, M., Erdőhelyi, A. Dry reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures. **Catalysis Today**, v. 281, p. 33-240, 2017.

Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., Yashima, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 5, p. 555-561, 2006.

Interrante, L., Bensaid, S., Galletti, C., Pirone, R., Schiavo, B., Scialdone, O., Galia, A. Interesterification of rapeseed oil catalysed by a low surface area tin (II) oxide heterogeneous catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 336-344, 2018.

Islam, M. A., Hadadi, N., Ataman, M., Hatzimanikatis, V., Stephanopoulos, G. Exploring biochemical pathways for mono-ethylene glycol (MEG) synthesis from synthesis gas. **Metabolic Engineering**, v. 41, p. 173-181, 2017.

Jain, S., Jain, S., Lobo, I. T., Lee, J., Tong, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and diferente pre treatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142-154, 2015.

Jang, W. J., Shim, J. O., Kim, H. M., Yoo, S. Y., Roh, H. S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>

Khan, N. A., Kennedy, E. M., Dlugogorski, B. Z., Adesoji, A. A., Stockenhuber, M. A proposed reaction mechanism for the selective oxidation of methane with nitrous oxide over Co-ZSM-5 catalyst forming synthesis gas (CO+H₂). **Internation Jornal of Hydrogen Energy**, v. 3, p. 1-12, 2018.

Khoobi, M., Motevalizadeh, S. F., Asadgol, Z., Forootanfar, H., Shafiee, A., Faramarzi, M. A. Synthesis of functionalized polyethylenimine-grafted mesoporous silica spheres and the effect of side arms on lipase immobilization and application. **Biochemical Engineering Journal**, v. 88, p. 131-141, 2014.

Klein, V. A., Libardi, P. L. Densidade e distribuição do diâmetro dos poros de um Latossolo Vermelho, sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 26, n. 4, p. 857-867, 2002.

Kothe, V. Produção de ésteres metílicos utilizando peneiras moleculares como catalisadores. **Dissertação**. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná, 2014.

Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

Lacerda Jr, O. D. S., Cavalcanti, R. M., de Matos, T. M., de Brito Venâncio, J., de Barros, I. B., da Veiga-Júnior, V. F., & Barros, I. D. C. L. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1348-1353, 2013.

- Lee, J. H., Kwon, J. H., Lee, J. W., Lee, H. S., Chang, J. H., Sang, B. I. Preparation of high purity silica originated from rice husks by chemically removing metallic impurities. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, p. 79-85, 2017.
- Lee, Y. L., Jha, A., Jang, W. J., Shim, J. O., Rode, C. V., Jeon, B. H., Bae J. W., Roh, H. S. Effect of alkali and alkaline earth metal on Co/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction of waste derived synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 551, p. 63-70, 2018.
- Li, C. C, Qiao, X. C, e Yu, J. G. Large surface área MCM-41 prepared from acid leaching residue of coal gasification slag. **Materials Letters**, v. 167, p. 246-249, 2016.
- Li, D., Li, R., Lu, M., Lin, X., Zhan, Y., Jiang, L. Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg(Al)O catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 566 – 577, 2017.
- Li, Y., Park, S. Y., Zhu, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 821-826, 2011.
- Lima, A. J. C. Desativação e regeneraçãode catalisadores zeolíticos (HY e HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado – FCC. **Dissertação**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.
- Lima, L. A. Síntese de peneiras moleculares MCM-41 impregnadas com Co e Co/Ru utilizando fontes alternativas de sílica. **Tese**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2015.
- Lima, R. W. S. Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15. **Dissertação**. Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2017.
- Liu, Z. S., Li, W. K., Huang, C. Y. Synthesis of mesoporous silica materials from municipal solid waste incinerator bottom ash. **Waste Management**, v. 34, n. 5, p. 893-900, 2014.
- Lovell, E., Jiang, Y., Scott, J., Wang, F., Suhardja, Y., Chen, M., Huang, J., Amal, R. CO₂ reforming of methane over MCM-41-supported nickel catalysts: altering support acidity by one-pot synthesis at room temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 51-58, 2014.
- Ma, Y., Chen, H., Shi, Y., Yuan, S. Low cost synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 from wheat straw ash using CTAB as surfactant. **Materials Research Bulletin**, v. 77, p. 258-264, 2016.
- Marchal, J. C., Krug III, D. J., McDonnell, P., Sun, K., Laine, R. M. A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3931-3940, 2015.
- Martin, S., Albrecht, F. G., van der Veer, P., Lieftink, D., Dietrich, R. U. Evaluation of on-site hydrogen generation via steam reforming of biodiesel: Process optimization and heat integration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 16, p. 6640-6652, 2016.

Martins, L. Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. **Tese**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

Martins, L. Cardoso, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 8-16, 2007.

Martins, L., Hölderich, W., Hammer, P., Cardoso, D. Preparation of different basic Si-MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 220-227, 2010.

Melo, D. M. A., Barros, J. M. F., Sousa, K. S. M. G., Melo, M. A. F., Silva, M. L. P. Síntese de materiais mesoporsos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica. **Patent PI0901183-8 A2**, 2010.

Mezalira, D. Z. Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de Hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir Da decomposição do etanol e do glicerol. **Tese**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

Mor, S., Manchanda, C. K., Kansal, S. K., Ravindra, K. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p.1284-1290, 2017.

Mota, C. J., Monteiro, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483-1490, 2013.

Ochoa, A., Arregi, A., Amutio, M., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J., Castaño, P. Coking and sintering progress of a Ni supported catalyst in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233 p. 289-300, 2018.

Omogbe, O., Danh, H. T., Nguyen-Huy, C., Setiabudi, H. D., Abidin, S. Z., Truong, Q. D., Vo, D. V. N. Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11283-11294, 2017.

Pacheco, F. Energias Renováveis: breves conceitos. **Conjuntura e planejamento, Salvador**, n.149, p.4-11, 2006.

Panek, R., Wdowin, M., Franus, W., Czarna, D., Stevens, L. A., Deng, H., Liu, J., Sun, C., Liu, H., Snape, C. E. Fly ash-derived MCM-41 as a low-cost silica support for polyethyleneimine in post-combustion CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 22, p. 81-90, 2017.

Paz, G. L., Francisco das Chagas, M. S., Araújo, M. M., Francisco das Chagas, A. L., Luz Jr, G. E. Structure elucidation of alkaline earth impregnated MCM-41 type mesoporous materials obtained by direct synthesis: An experimental and theoretical study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1068, p. 8-13, 2014.

Peng, W. X., Wang, L. S., Mirzaee, M., Ahmadi, H., Esfahani, M J., Fremaux, S. Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification. **Conversão e Gestão de Energia**, v. 135, p. 270-273, 2017.

Pérez, L. L., van Eck, E. R., Melián-Cabrera, I. On the hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects. **Materials Microporosos e Mesoporosos**, v. 220, p. 88-98, 2016.

Putz, A. M., Wang, K., Len, A., Plocek, J., Bezdicka, P., Kopitsa, G. P., Khamova, T. V., Sacarescu C. I. L., Mitróová, Z., Savii, C., Yan, M., Almásv L. Mesoporous silica obtained with methyltriethoxysilane as co-precursor in alkaline medium. **Applied Surface Science**, v. 424, p. 275-281, 2017.

Rabelo-Neto, R. C., Sales, H. B. E., Inocêncio, C. V. M., Varga, E., Oszko, A., Erdohelyi, A., Noronha, F. B., Mattos, L. V. CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 349-361, 2018.

Rahemi, N., Haghghi, M., Babaluo, A. A., Allahyari, S., Jafari, M. F. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 50-59, 2014.

Rao, G. R., Sastry, A. R. K., & Rohatgi, P. K. Nature and reactivity of silica available in rice husk and its ashes. **Bulletin of Materials Science**, v. 12, n. 5, p. 469-479, 1989.

Rausch, A. K., Schubert, L., Henkel, R., Van Steen, E., Claeys, M., Roessner, F. Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds. **Catalysis Today**, v. 275, p. 94-99, 2016.

Rocha, M. S. R. S., Almeida, R. M. R. G., da Cruz, A. J. G. Avaliação do potencial energético de resíduos agroindustriais provenientes de diferentes regiões brasileiras. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 217-235, 2017.

Rodemerck, U., Schneider, M., Linke, D. Improved stability of Ni/SiO₂ catalysts in CO₂ and steam reforming of methane by preparation via a polymer-assisted route. **Catalysis Communications**, v. 102, p. 98-102, 2017.

Roschat, W., Phewphong, S., Khunchalee J., Moonsin, P. Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 6 – part 1, p. 13916-13921, 2018.

Salam, M. A., Abdullah, B. Catalysis mechanism of Pd-promoted γ -alumina in the thermal decomposition of methane to hydrogen: A density functional theory study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 188, p. 18-23, 2017.

Santos, K. G., Eckert, C. T., De Rossi, E., Bariccatti, R. A., Frigo, E. P., Lindino, C. A., Alves, H. J. Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 563-571, 2017.

Schmal, M. **Catálise heterogênea**. 1ª ed., Rio de Janeiro: Synergia, 376 f., 2011.

Schaffner, R. A. Efeito da adição de Mg na atividade dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/MCM-41 na reforma a seco do metano. **Trabalho de Conclusão de Curso**, Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, 2015.

Schaffner, R. A. Catalisadores Ni/Al₂O₃ para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino. **Dissertação**.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2018.

Scherrer, P. "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen." Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, **Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98-100, Berlin, 1918.

Schwanke, A. J., Pergher, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectivas**, v. 36, p. 113-125, 2012.

Schwanke, A., Wittee, C., Bertella, F., Pergher, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.

Schwengber, C. A., Silva, F. A., Schaffner, R. A., Fernandes-Machado, N. R. C., Ferracin, R. J., Bach, V. R., Alves, H. J. Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3688-3695, 2016.

Schwengber, C. A. Reforma a seco do metano para produção de hidrogênio utilizando catalisadores Ni/Al₂O₃: uma alternativa para o biogás. **Dissertação**. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná, 2015.

Sharifi, M., Haghghi, M., Rahmani, F., Karimipour, S. Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 993-1004, 2014.

Shaw, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Ed. Edgar Blücher Ltda, 1975.

Shen, Y. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 453-466, 2017.

Shiju, N. R., Guliants, V. V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 356, n. 1, p. 1-17, 2009.

Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., Takaki, K., Takehira, K. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 2, p. 249-253, 2004.

Silva, A. S., da Silva, F. L. H., Carvalho, M. W. N. C., Pereira, K. R. O. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 683-688, 2012.

Silva, R. C., de Marchi Neto, I., Seifert, S. S. Electricity supply security and the future role of renewable energy sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 328-341, 2016.

Silva, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. **Tese**.

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, 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**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

Singh B. Rice husk ash. **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete Characterisation, Properties and Applications Woodhead**, Publishing Series in Civil and Structural Engineering, p. 417-460, 2018.

Sohrabnezhad, S., Jafarzadeh, A., Pourahmad, A. Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. **Materials Letters**, v. 212, p. 16-19, 2018.

Song, S., Cho, H. B., Kim, H. T. Surfactant-free synthesis of high surface area sílica nanoparticles derived from rice husks by employing the Taguchi approach. **Jornal de Química Industrial e Engenharia**, v. 61, p. 281-287, 2018.

Stöber, W., Fink, A. Bohn, E. Controlled growth of monodisperse sílica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

Sugai, T., Higashibayashi, S., Hanaya, K. Recent examples of the use of biocatalysts with high accessibility and availability in natural product synthesis. **Tetrahedron**, v. 74, p. 3469-3487, 2018.

Tebibel, H., Medjebour, R. Comparative performance analysis of a grid connected PV system for hydrogen production using PEM water, methanol and hybrid sulfur electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 6, p. 3482-3498, 2017.

Teixeira, V. G., Coutinho, F. M., Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

Theofanidis, S. A., Galvita, V. V., Poelman, H., Marin, G. B. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: Role of Fe. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3028-3039, 2015.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

Van de Loosdrecht, J., Niemantsverdriet, J. W. Synthesis Gas to Hydrogen, Methanol and Synthetic Fuels. **Chemical Energy Storage**, Ed. R. Schloegl, 2013.

Veras, T. S., Mozer, T. S., Silva, C. A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n.4, p. 2018-2033, 2017.

Vessally, E., Babazadeh, M., Hosseinian, A., Arshadi, S., Edjlali, L. Nanocatalysts for chemical transformation of carbon dioxide. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 491-502, 2017.

Wang, S., Lu, G. Q. Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH₄ reforming with carbon dioxide. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 2, p. 248-256, 1998.

Wang, F., Xu, L., Zhang, J., Zhao, Y., Li, H., Li, H. X., Wu, K., Xu, G. Q., Chen, W. Tuning the metal-support interaction in catalysts for highly efficient methane dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 511-520, 2016.

Wang, L., Xu, S., Ele, S., Xiao, F. S. Rational construction of metal nanoparticles fixed in zeolite crystals as highly efficient heterogeneous catalysts. **Nano Today**, v. 20, p. 74-83, 2018.

Weitkamp, J., Weiß, U., Ernst, S. New aspects and trends in zeolite catalysis. **Elsevier**, v. 94, p. 363-380, 1995.

Xu, W., Thapa, K. B., Ju, Q., Fang, Z., Huang, W. Heterogeneous catalysts based on mesoporous metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.014>

Yabe, T., Sekine, Y. Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 187-198, 2018.

Yang, G., Deng, Y. Wang, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7401-7406, 2014.

Yang, L., Ge, X., Wan, C., Yu, F., Li, Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133-1152, 2014.

Yang, G., Deng, Y., Ding, H., Lin, Z., Shao, Y., Wang, Y. A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: Influence of the synthesis conditions on the structural properties. **Applied Clay Science**, v. 111, p. 61-66, 2015.

Zanoteli, K., Freitas, J. C. C., Silva, P. R. N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1657-1662, 2014.

Zhang, L., Wu, W., Zhang, Y., Zhou, X. Clean synthesis gas production from municipal solid waste via catalytic gasification and reforming technology. **Catalysis Today**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.050>

Zhang, Q., Feng, X., Liu, J., Zhao, L., Song, X., Zhang, Z., Gao L. Hollow hierarchical Ni/MgO-SiO₂ catalyst with high activity, thermal stability and coking resistance for catalytic dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 24, p. 11056-11068, 2018.

Zhang, R. J., Xi A., G. F., I. G., M. F., Yu, W. U., Hong, N. I. E. E., Li, D. D. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming **Jornal de Combustível Química e Tecnologia**, v. 43, n. 11, p. 1359-1365, 2015.

Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, p. 35-53, 2014.

Zholobenko, V. L., Holmes, S. M., Cundy, C. S., Dwyer J. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v. 11, p. 83-86, 1997.