



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



LUCCA TRALDI BACCHIEGGA

**HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE  
METANO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL-SÍLICA**

Uberlândia – MG

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> PRODUZINDO METANO UTILIZANDO  
CATALISADOR DE NÍQUEL-SÍLICA**

Lucca Traldi Bacchiegga

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao curso de Engenharia Química da  
Universidade Federal de Uberlândia, como  
requisito parcial para a obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori

Uberlândia – MG

2025



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Faculdade de Engenharia Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP  
38400-902

Telefone: (34) 3239-4285 - secdireq@feq.ufu.br - www.feq.ufu.br



### ATA

Curso de Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	FEQUI31033 - TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - Turma C2 - 2025-1				
Data:	18/09/2025	Hora de início:	13h05min	Hora de encerramento:	14h30min
Matrícula do Discente:	12111EQU062				
Nome do Discente:	Lucca Traldi Bacchiegga				
Título do Trabalho:	<b>HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE METANO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL-SÍLICA</b>				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se na plataforma ConfWeb, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Engenharia Química, assim composta: Dra. Karen Abreu Rezende - Empresa Borealis - Finlândia; Dra. Grazielle Emanuella de Souza dos Santos - pós-doutoranda PPGEQ/UFU e Prof. Dra. Carla Eponina Hori, orientadora do candidato.,

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Profa. Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra, para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, às examinadoras, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

(X) Aprovado(a) Nota 96 (NOVENTA E SEIS PONTOS)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/09/2025, às 14:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Grazielle Emanuella de Souza dos Santos, Usuário Externo**, em 29/09/2025, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Karen Abreu Resende, Usuário Externo**, em 29/09/2025, às 15:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **6720375** e o código CRC **497D66C5**.

---

**Referência:** Processo nº 23117.065117/2025-93

SEI nº 6720375

## RESUMO

O crescente aumento populacional e o avanço econômico têm intensificado a demanda global por energia, tradicionalmente suprida pela queima de combustíveis fósseis, o que vem acarretando impactos ambientais significativos nos últimos anos. Nesse contexto, fontes renováveis de energia vêm ganhando destaque. A metanação, reação que converte hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ) em metano ( $CH_4$ ) e água ( $H_2O$ ), surge como uma alternativa promissora para a diversificação da matriz energética. No entanto, devido à cinética desfavorável, a utilização de catalisadores é fundamental para viabilizar essa rota reacional. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de reação e do teor de níquel em catalisadores na conversão e seletividade da metanação, por meio de revisão bibliográfica e análise de dados experimentais. Para isso, os catalisadores de níquel-sílica foram preparados pelo método de impregnação a seco e caracterizados por Fluorescência de Raios X (FRX), Redução com  $H_2$  à Temperatura Programada (TPR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os testes catalíticos foram realizados em sistema contínuo, avaliando-se a conversão do  $CO_2$ , a seletividade para o metano ( $CH_4$ ) e a estabilidade dos catalisadores em diferentes condições de operação. Os resultados dos testes de light-off com temperaturas variando entre 500 a 300° C demonstraram que a conversão de  $CO_2$  se manteve relativamente baixa, alcançando 40%, e a seletividade para  $CH_4$  permaneceu reduzida em ambas as amostras, variando entre 75 a 45 %, indicando que o aumento do teor metálico não promoveu ganhos expressivos na seletividade. Nos testes de estabilidade a 350 °C, o catalisador 10% Ni/ $SiO_2$  manteve a conversão de  $CO_2$  em aproximadamente 20% e a seletividade para  $CH_4$  próxima de 60%, enquanto o catalisador 20% Ni/ $SiO_2$  apresentou cerca de 30% de conversão e 75% de seletividade, evidenciando um comportamento estável ao longo de 20 horas de ensaio. As análises de FRX revelaram discrepâncias entre as concentrações teóricas e experimentais de níquel, com desvios de aproximadamente 62% para o catalisador de 10% Ni e cerca de 18,8% para o de 20% Ni, possivelmente devido a fatores do processo de síntese. A análise termogravimétrica (TGA) dos catalisadores usados indicou um ganho de massa de 2% da inicial, atribuído à oxidação de depósitos carbonáceos (coque), mais expressivo no catalisador com 20% de níquel, sugerindo que o maior teor metálico, embora possa potencializar a atividade, também contribui para a desativação por coque. Assim, a otimização da composição metálica deve buscar um equilíbrio entre desempenho catalítico e estabilidade operacional.

**Palavras chaves:** Catalisador, Metanação, Energia, Conversão, Seletividade, Estabilidade.

## ABSTRACT

The growing population and economic development have intensified the global demand for energy, traditionally met by the combustion of fossil fuels, which has led to significant environmental impacts in recent years. In this context, renewable energy sources have gained prominence. Methanation, a reaction that converts hydrogen ( $H_2$ ) and carbon dioxide ( $CO_2$ ) into methane ( $CH_4$ ) and water ( $H_2O$ ), emerges as a promising alternative for diversifying the energy matrix. However, due to unfavorable kinetics, the use of catalysts is fundamental to enable this reaction pathway. This work aimed to evaluate the influence of reaction temperature and nickel content in catalysts on methanation conversion and selectivity through a literature review and experimental data analysis. For this purpose, nickel-silica catalysts were prepared by the dry impregnation method and characterized by X-ray Fluorescence (XRF), Temperature-Programmed Reduction with  $H_2$  (TPR), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Catalytic tests were performed in a continuous system, evaluating  $CO_2$  conversion, methane ( $CH_4$ ) selectivity, and catalyst stability under different operating conditions. The light-off test results demonstrated that  $CO_2$  conversion remained relatively low, and  $CH_4$  selectivity remained reduced in both samples (10% and 20% Ni/ $SiO_2$ ), indicating that increasing the metallic content did not lead to significant gains in selectivity. In stability tests at 350 °C, the 10% Ni/ $SiO_2$  catalyst maintained  $CO_2$  conversion at approximately 20% and  $CH_4$  selectivity close to 60%, while the 20% Ni/ $SiO_2$  catalyst showed about 30% conversion and 75% selectivity, evidencing stable behavior over 20 hours of testing. XRF analyses revealed discrepancies between theoretical and experimental nickel concentrations, with deviations of approximately 62% for the 10% Ni catalyst and about 18.8% for the 20% Ni catalyst, possibly due to synthesis process factors. Thermogravimetric analysis (TGA) of the used catalysts indicated a mass gain, attributed to the oxidation of carbonaceous deposits (coke), which was more pronounced in the catalyst with 20% nickel, suggesting that higher metallic content, while potentially enhancing activity, also contributes to deactivation by coking. Thus, the optimization of the metallic composition should seek a balance between catalytic performance and operational stability."

**Keywords:** Catalyst, Methanation, Energy, Conversion, Selectivity, Stability

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito do uso dos catalisadores na velocidade das reações químicas .....	12
Figura 2: Possível via de reação para metanação do CO <sub>2</sub> . ....	15
Figura 3: Fração molar para diferentes pressões (1,10,50 e 100 bar, respectivamente).....	16
Figura 4: Efeito da razão, temperatura e pressão.....	17
Figura 5: Catalisador 10%Ni/SiO <sub>2</sub> recém-impregnado, apresentando .....	19
Figura 6: Catalisadores Ni/SiO <sub>2</sub> após a etapa de calcinação: à esquerda, .....	20
Figura 7: Unidade reacional utilizada nos testes catalíticos .....	22
Figura 8: Cromatógrafo Shimadzu GC-2014 utilizado para análise dos produtos da reação...	22
Figura 9 - Perfil de conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade para CH <sub>4</sub> para 10% Ni/SiO <sub>2</sub> .....	26
Figura 10- Perfil de conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade para CH <sub>4</sub> para 20% Ni/SiO <sub>2</sub> .....	26
Figura 11 - Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade para CH <sub>4</sub> de catalisadores de Ni/SiO <sub>2</sub> .....	27
Figura 12 - Perfil de conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade de CH <sub>4</sub> , 10% Ni/SiO <sub>2</sub> a 350 °C.....	28
Figura 13 - Perfil de conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade de CH <sub>4</sub> , 20% Ni/SiO <sub>2</sub> a 350 °C.....	28
Figura 14 - Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade para CH <sub>4</sub> para catalisadores de Ni .....	29
Figura 15 - Conversão de CO e seletividade para CH <sub>4</sub> de catalisadores 40% Ni/SiO <sub>2</sub> .....	30
Figura 16 - Perfil TPR para catalisadores de 10 e 20% NiSiO <sub>2</sub> .....	32
Figura 17 - Perfil TPR para catalisadores variados de níquel 10% .....	33
Figura 18 - Perfis de TPR para catalisadores de Ni/SiO <sub>2</sub> preparados por impregnação incipiente (IM) e evaporação de amônia (AEM).....	33
Figura 19 - Curvas de TGA e sua derivada para o catalisador 10% Ni/SiO <sub>2</sub> , novos e usados.	35
Figura 20 - Curvas de TGA e sua derivada para o catalisador 20% Ni/SiO <sub>2</sub> , novos e usados.	35

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Suportes de uso mais frequentes e o intervalo das áreas específicas, respectivamente.	
FONTE: DROGUETT, 1983.....	14
Tabela 2 - Composição elementar do catalisador 10% Ni/SiO <sub>2</sub> determinada por FRX .....	31
Tabela 3 - Composição dos óxidos do catalisador 10% Ni/SiO <sub>2</sub> determinada por FRX.....	31
Tabela 4 - Composição elementar do catalisador 20% Ni/SiO <sub>2</sub> determinada por FRX .....	31
Tabela 5 - Composição dos óxidos do catalisador 20% Ni/SiO <sub>2</sub> determinada por FRX.....	31

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>11</b>
2.1	Objetivo Geral .....	11
2.2	Objetivos específicos.....	11
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
3.1	Catalisadores.....	12
3.2	Suportes .....	13
3.3	Reação de Metanação .....	14
<b>4</b>	<b>Materiais e métodos .....</b>	<b>18</b>
4.1	Preparação do Catalisador .....	18
4.2	Testes Catalíticos.....	20
4.2.1	Unidade Reacional .....	20
4.2.2	Montagem e preparação da Unidade Reacional .....	21
4.2.3	Light-off.....	22
4.2.4	Teste de Estabilidade .....	23
4.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	24
4.4	Redução com H <sub>2</sub> à Temperatura Programada (TPR).....	24
4.5	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	25
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>26</b>
5.1	Teste catalítico Light-off .....	26
5.2	Teste de estabilidade.....	28
5.3	Ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX) .....	30
5.4	Redução com H <sub>2</sub> à Temperatura Programada (TPR).....	32
5.5	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	34
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>36</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>37</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, a demanda energética tem experimentado um aumento significativo, impulsionado pelo crescimento populacional e pelo desenvolvimento econômico global. Tradicionalmente, essa demanda é suprida pela queima de combustíveis fósseis (ALI et al., 2020), o que, no entanto, acarreta em um aumento acentuado da liberação de dióxido de carbono para a atmosfera (QUERÉ et al., 2013). O CO<sub>2</sub> é um dos principais gases de efeito estufa (GEE), responsável por severas mudanças climáticas. Embora alternativas de energia renovável como turbinas eólicas, usinas hidrelétricas e painéis solares sejam amplamente utilizadas globalmente, a combustão de combustíveis fósseis ainda desempenha um papel fundamental na matriz energética mundial (DAFUL et al., 2019). Nesse contexto, a metanação de dióxido de carbono, realizada por meio da reação de Sabatier, tem emergido como uma rota de grande interesse (SHAO et al., 2017). Essa reação permite a valorização do CO<sub>2</sub> atmosférico e, simultaneamente, a produção de metano (CH<sub>4</sub>), que pode atender parcialmente à demanda energética (TAHIR, 2020). Além disso, a combustão do CH<sub>4</sub> para geração de energia é considerada 'mais limpa', resultando em menores emissões de CO<sub>2</sub> em comparação com outros combustíveis fósseis (YOSHIDA et al., 2007).

A metanação do dióxido de carbono, ou reação de Sabatier, é uma das reações de hidrogenação amplamente estudadas e aplicadas. Descoberta pelo químico francês Paul Sabatier em 1902, ganhou maior interesse nas décadas de 1970, 1980 e 1990, impulsionada pela crise do petróleo e crescentes preocupações ambientais (VOGT et al., 2019). Trata-se de uma reação exotérmica, termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas (entre 25 e 400°C, com  $\Delta G_{(298\text{ K})} = -114\text{ kJ/mol}$ ). No entanto, sua cinética desfavorável limita as aplicações industriais em larga escala. Portanto, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> para metano em baixas temperaturas exige a utilização de um catalisador eficiente (WANG et al., 2011).

Ao longo dos anos, diversos metais ativos, como Cu, Co, Ni, Pt e Pd, bem diferentes suportes (incluindo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), foram investigados para a reação de metanação do CO<sub>2</sub>. A atividade e a seletividade desses catalisadores são primariamente influenciadas pelos metais empregados, sendo os metais dos Grupos 8–10 geralmente utilizados como catalisadores heterogêneos para esse processo (RÖNSCH, et al., 2016). Além disso, catalisadores à base de carboneto, nitreto e sulfeto também têm demonstrado bom desempenho em termos de atividade e seletividade para a produção de CH<sub>4</sub> via hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Entre os metais, o níquel suportado é o mais estudado, devido ao seu custo-benefício e razoável

atividade e seletividade, embora os metais nobres como rutênio e ródio sejam reconhecidos como os mais ativos (ALBELADI et al., 2023).

Atualmente, os esforços de pesquisa têm se concentrado na elucidação do mecanismo reacional, na formulação de catalisadores mais eficientes e no desenvolvimento de novos projetos de reatores. Um grande desafio reside na concepção de reatores adequados para aplicações em larga escala, que permitam um controle preciso da temperatura da reação (RÖNSCH et al., 2016). A natureza exotérmica do processo, com a liberação de calor, pode acelerar a sinterização do catalisador. Além disso, a conversão de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura e cresce com a pressão, o que sugere a condução da reação em baixas temperaturas e altas pressões para otimização (GAO et al., 2012). Embora a implementação da metanação em larga escala ainda demande significativo investimento corporativo e técnico, o conceito de Power-to-Gas (PtG) — que integra unidades de metanação alimentadas por H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> de fontes renováveis — já apresenta exemplos bem-sucedidos em plantas-piloto na Alemanha, demonstrando a viabilidade da geração de gás natural sintético (SNG) por metanação de CO<sub>2</sub> (GÖTZ et al., 2016). Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> e a avaliação do seu desempenho na reação de metanação do CO<sub>2</sub>, analisando aspectos como conversão, seletividade e estabilidade em diferentes condições operacionais, particularmente em temperaturas na faixa de 300-500 °C, pressão atmosférica e teores de níquel de 10 e 20% teóricos em massa no suporte catalítico.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de catalisadores de níquel suportados por sílica, sintetizados por impregnação, na reação de metanação de CO<sub>2</sub>, considerando a seletividade, conversão e estabilidade reacional sob diferentes parâmetros operacionais.

### 2.2 Objetivos específicos

- Analisar o impacto da variação da temperatura na conversão e seletividade da reação de metanação, utilizando os catalisadores de níquel.
- Investigar a influência do tempo de reação na seletividade e conversão da metanação, visando à avaliação da estabilidade catalítica em temperatura constante.
- Determinar o efeito do teor de níquel no catalisador sobre a conversão e seletividade da reação de metanação.
- Identificar a composição elementar e de óxidos dos catalisadores sintetizados por meio de caracterização, comparando-a com as composições teóricas esperadas.
- Avaliar a desativação dos catalisadores após os testes de estabilidade, verificando a presença de depósitos carbonáceos e sua relação com a estabilidade operacional.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Catalisadores

Os catalisadores são substâncias capazes de acelerar a velocidade de reações químicas sem serem consumidos no processo. Sua atuação ocorre pela diminuição da energia de ativação ou pela alteração do mecanismo reacional. A Figura 1 ilustra o perfil energético de uma reação com e sem a presença de catalisador. Observa-se que a ação do catalisador promove a diminuição da energia de ativação ( $E_a$ ), facilitando a ocorrência da reação em menor tempo. Além disso, o diagrama destaca as energias relativas de reagentes e produtos, bem como a variação de entalpia ( $\Delta H$ ), evidenciando que, apesar da redução da barreira energética, a entalpia da reação permanece inalterada.

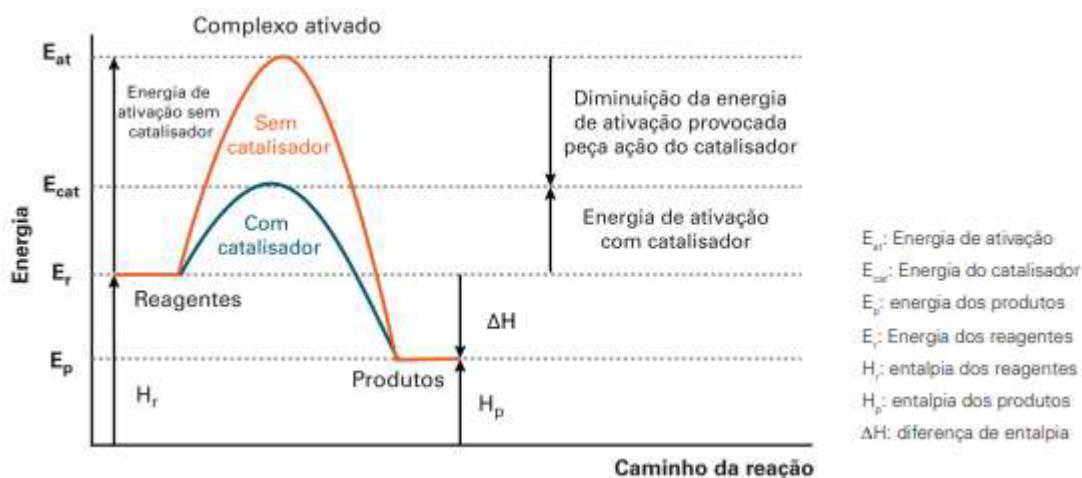


Figura 1: Efeito do uso dos catalisadores na velocidade das reações químicas  
Fonte: Modificado de WHITTEN et al., 1997

A atividade catalítica refere-se à propriedade de aumentar a velocidade da reação, mantendo as condições iniciais de temperatura, pressão e concentração (FERNANDES, 2015). A seletividade, por sua vez, é a capacidade do catalisador de favorecer a formação de um produto específico em detrimento de outros possíveis produtos de uma reação (PIERRE, 2004). Por fim, a estabilidade do catalisador é crucial, pois está relacionada à sua capacidade de manter a atividade e a seletividade ao longo do tempo de uso na reação (FERNANDES, 2015).

Para a reação de metanação de CO<sub>2</sub>, diversos tipos de catalisadores têm sido extensivamente investigados, incluindo sistemas suportados e materiais de origem natural ou sintética (GAO et al., 2015). A obtenção desses catalisadores emprega diferentes rotas de preparação, desde metodologias já estabelecidas na literatura até abordagens em desenvolvimento. Em geral, esses sistemas catalíticos são formulados com um metal que atua

como fase ativa, responsável pelos sítios onde ocorrem as etapas fundamentais do processo: adsorção, ativação e posterior reação entre as moléculas de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (GAO et al., 2015).

Os catalisadores à base de níquel destacam-se como os mais empregados para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metano. Isso se deve ao desempenho satisfatório do níquel em termos de atividade, seletividade e estabilidade, além de sua abundância e custo relativamente baixo, tornando-o economicamente viável para potenciais aplicações industriais (AZIZ et al., 2015). Contudo, a principal desvantagem dos catalisadores de níquel é sua suscetibilidade à desativação, que pode ocorrer por mecanismos como sinterização das partículas de Ni, formação de Ni(CO)<sub>4</sub>, deposição de coque e envenenamento por enxofre (ASHOK et al., 2020; GAO et al., 2015)

### 3.2 Suportes

O suporte catalítico é uma superfície, frequentemente um óxido, sobre a qual a fase metálica ativa é depositada. Sua principal função é ampliar a área de dispersão do agente ativo. O desenvolvimento de um catalisador suportado envolve etapas cruciais, como a seleção da fase ativa e a metodologia de formação das partículas precursoras do suporte.

Os suportes podem desempenhar diversas funções no sistema catalítico. Além de atuar como dispersores e estabilizadores inertes da fase ativa, prevenindo a sinterização e aglomeração dos metais, eles também podem ter um papel ativo na reação. Isso é particularmente relevante para óxidos parcialmente redutíveis, como CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, que são capazes de gerar vacâncias de oxigênio que contribuem para a ativação de moléculas de CO<sub>2</sub>, favorecendo reações paralelas e aumentando a eficiência catalítica (PINTO et al., 2019).

Estudos consolidados demonstram que o suporte tem uma importante função na reação de reforma do metano e do etanol, podendo influenciar de maneira significativa na atividade e na estabilidade do catalisador (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007). Muitos catalisadores comerciais são desenvolvidos com suportes que promovem uma forte interação com a fase metálica, o que pode inibir a sinterização da fase ativa. Suportes como alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sílica (SiO<sub>2</sub>), por serem relativamente mais econômicos que outros sistemas, são comumente empregados em catalisadores de níquel para otimizar custos e reduzir a necessidade de promotores. A Tabela 1 apresenta alguns dos suportes mais frequentemente utilizados comercialmente, juntamente com seus respectivos intervalos de área superficial específica.

Tabela 1: Suportes de uso mais frequentes e o intervalo das áreas específicas, respectivamente.

FONTE: DROGUETT, 1983

<b>Suporte</b>	<b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
Carvão ativo	500 - 1500
Sílica Gel	200 - 800
Aluminas Ativadas	100 - 500
Alumina	200 - 500
Argilas Naturais	100 - 200
<i>Kieselguhr</i>	≈ 1
Sílica/α-Alumina	<1

Conforme a Tabela 1, o carvão ativo apresenta a maior faixa de área específica (500 a 1500 m<sup>2</sup>/g), o que justifica sua ampla aplicação em processos que demandam alta superfície, como adsorção e reações em fases gasosa ou líquida. A sílica gel e a sílica-alumina também se destacam com áreas elevadas (até 800 m<sup>2</sup>/g), sendo frequentemente empregadas em reações ácido-base e como suportes para metais em sistemas catalíticos. Suportes como argilas naturais e aluminas ativadas exibem áreas moderadas, o que pode ser vantajoso em sistemas onde a difusão interna é um fator crítico ou quando uma alta porosidade não é essencial. Em contraste, Kieselguhr e α-alumina possuem áreas específicas reduzidas (próximas ou inferiores a 1 m<sup>2</sup>/g), indicando baixa porosidade e superfície disponível. No presente trabalho, empregou-se uma sílica reagente cuja área específica também se encontra geralmente abaixo de 1 m<sup>2</sup>/g, comportamento semelhante ao da α-alumina e Kieselguhr, sendo, portanto, mais relevante sua estabilidade térmica e química do que a área superficial.

A diversidade de área específica entre os materiais reflete a ampla gama de aplicações e requisitos em catálise heterogênea, permitindo a seleção do suporte com base nas propriedades desejadas para cada processo reacional.

### 3.3 Reação de Metanação

A Reação de Metanação do CO<sub>2</sub>, também conhecida como Reação de Sabatier, consiste na produção de metano sintético (CH<sub>4</sub>) a partir de uma reação catalítica entre dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), descoberta por Sabatier em 1902 (ZENG, 2022). A estequiometria da reação é apresentada na Equação 1:



A rota biológica de metanação, apesar de apresentar vantagens como a ocorrência em baixas temperaturas, facilidade de operação e manutenção, e tolerância a pequenas quantidades

de impurezas no gás de alimentação, tem como principal desvantagem uma cinética reacional desfavorável, o que dificulta sua implementação em larga escala. A cinética da reação de metanação é significativamente desfavorecida devido à alta estabilidade da molécula da molécula de CO<sub>2</sub>, cuja ligação C=O apesenta elevada energia de dissociação, dificultando sua ativação sobre o catalisador (GAO et al., 2015).

A depender dos catalisadores e das condições de reação aplicadas, a hidrogenação do dióxido de carbono pode levar à formação de monóxido de carbono (CO) por meio da Reação de Shift Inversa (Reverse Water Gas Shift, RWGS), conforme demonstrado na Equação 2 (GAO et al., 2012):



Essa reação de RWGS também pode atuar como um passo intermediário para a metanação de CO<sub>2</sub>, como ilustrado na Figura 2.

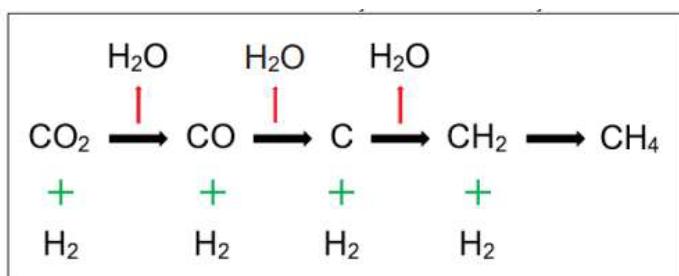


Figura 2: Possível via de reação para metanação do CO<sub>2</sub>.

Fonte: PARK E MCFARLAND, 2019

LOZANO et al. (2016), realizaram uma simulação computacional que envolveu a Reação de Sabatier e a Reação de Shift Reversa para visualizar a influência das condições de pressão e temperatura na formação dos produtos desejados. Conforme a Figura 3, os resultados obtidos em pressões de 1, 10, 50 e 100 bar, com temperaturas variando entre 423 K e 1123 K, indicaram que a metanação de CO<sub>2</sub> foi favorecida com as temperaturas mais baixas. Em pressão atmosférica, a fração molar do monóxido de carbono permaneceu nula para temperaturas abaixo de 500 °C, mantendo uma alta seletividade para o metano. Como observado na Figura 3, a redução da pressão do sistema reacional permite operar com temperaturas mais baixas, proporcionalmente à diminuição da pressão, sem que haja uma diferença significativa na fração molar do metano (GAO et al., 2012; LOZANO et al., 2016).

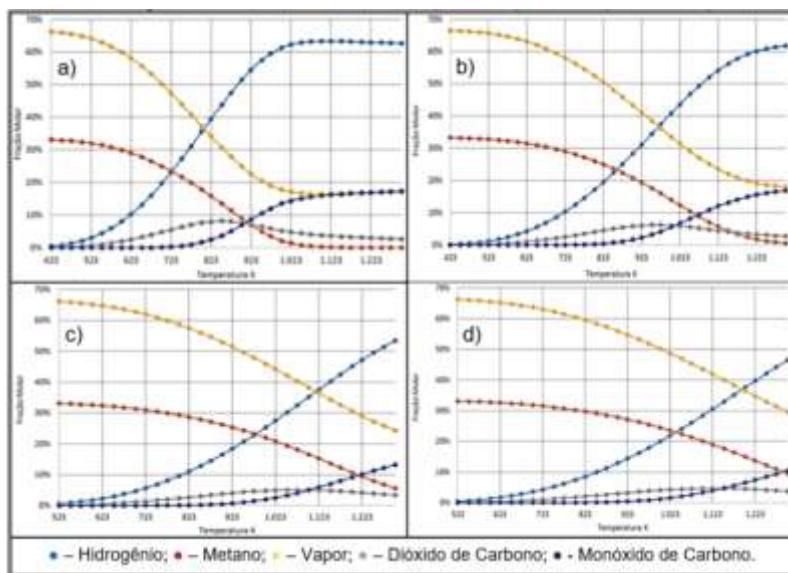


Figura 3: Fração molar para diferentes pressões (1,10,50 e 100 bar, respectivamente).

Fonte: LOZANO et al., 2016

Razões menores tendem a favorecer a formação de carbono, enquanto razões maiores podem diminuir a deposição de carbono, mas podem resultar em excesso de hidrogênio. GAO et al. (2012), analisaram a relação entre razão dos reagentes, pressão e temperatura e como esses parâmetros influenciam na conversão do CO<sub>2</sub>, seletividade do CH<sub>4</sub>, produção do CH<sub>4</sub> e produção de carbono, teoricamente. Na figura 4, observa-se que razões H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> maiores, resultam em maiores conversões de CO<sub>2</sub> e maior seletividade para o CH<sub>4</sub>.

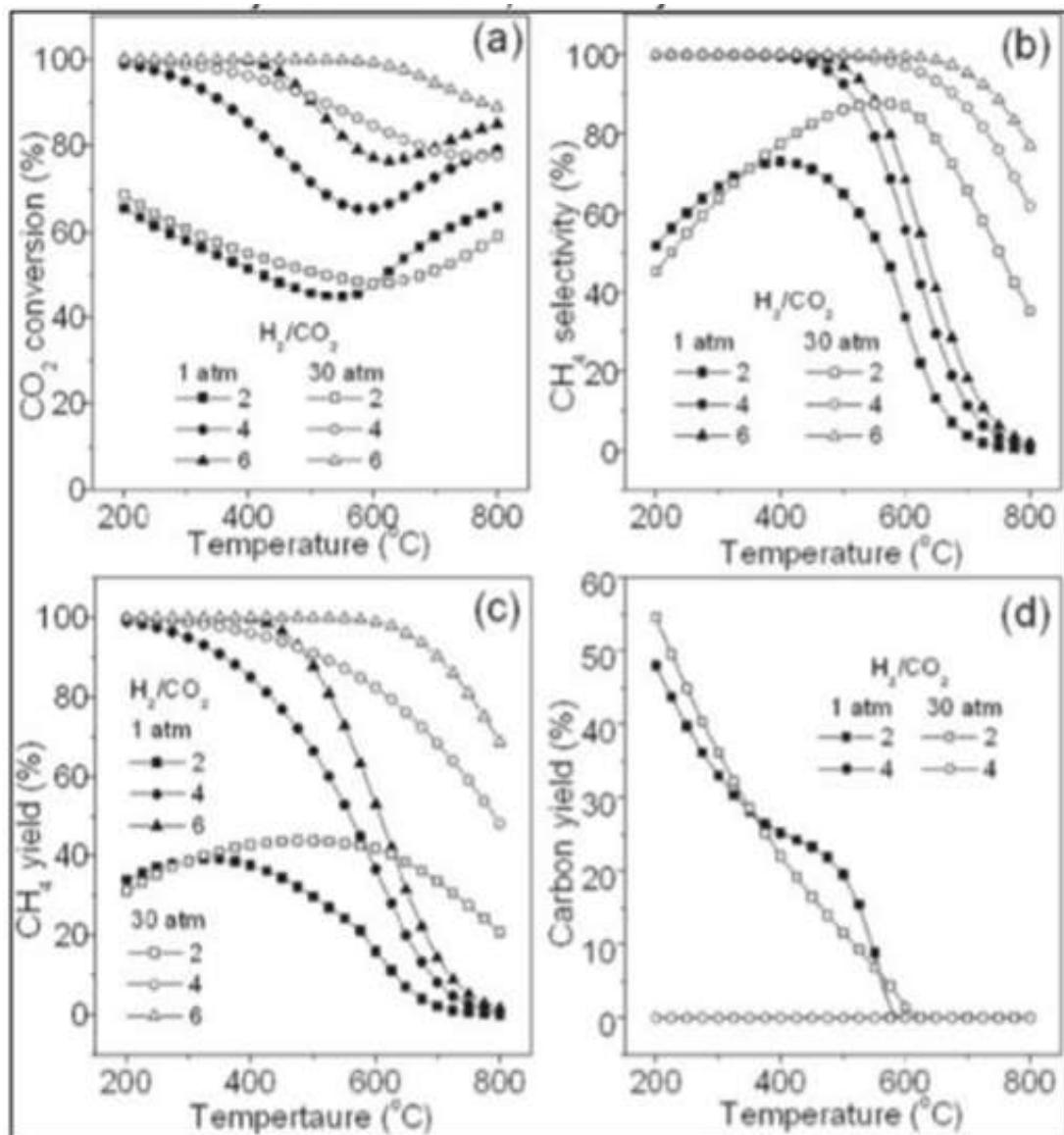


Figura 4: Efeito da razão, temperatura e pressão  
 a) Conversão do  $\text{CO}_2$ , b) Seletividade do  $\text{CH}_4$ , c) Produção de  $\text{CH}_4$  e d) Produção de carbono  
 Fonte: adaptado de GAO et al., 2012

Em relação à pressão, observa-se que em 1 atm, os resultados podem ser comparáveis ou até superiores aos obtidos a 30 atm em temperaturas mais baixas. Conversões de  $\text{CO}_2$  de 100% foram alcançadas com razões  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 6:1 e 2:1 a 1 atm, sendo que a razão de 6:1 manteve esse valor até 400  $^{\circ}\text{C}$ . Similarmente, a seletividade para  $\text{CH}_4$  foi elevada para razões de 6:1 e 4:1. Adicionalmente, uma pressão mais baixa resultou em menor produção de carbono depositado até 400  $^{\circ}\text{C}$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparação do Catalisador

Foram preparados dois catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub>, com teores nominais de 10% e 20% em massa de níquel, totalizando 10 g cada. A síntese foi realizada pelo método de impregnação incipiente (dry impregnation), utilizando água destilada. Como precursor, empregou-se o nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), com pureza de 97% (Sigma-Aldrich), e como suporte, o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) da mesma marca, com 99,8% de pureza e área superficial específica de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g.

A seguir, detalham-se as etapas de síntese do catalisador com 10% em massa de níquel. Para obter 10 g de catalisador, foram necessários 1 g de níquel metálico (10% da massa total), e os 9 g restantes corresponderam ao suporte de sílica. A massa de nitrato de níquel hexahidratado foi calculada com base na quantidade de níquel desejada e na massa molar do níquel metálico (Ni), igual a 58,6934 g/mol. O número de mols de níquel foi determinado pela Equação (3):

$$n_{Ni} = \frac{1,000 \text{ g}}{58,6934 \text{ g/mol}} = 0,01704 \text{ mol} \quad (3)$$

Considerando a massa molar do nitrato de níquel hexahidratado (290,81 g/mol), a massa correspondente foi calculada conforme a Equação (4):

$$m_{Nitrato} = n_{Ni} * M_{nitrato} = 0,01704 \text{ mol} * 290,81 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,9554 \text{ g} \quad (4)$$

É importante ressaltar que o nitrato de níquel hexahidratado utilizado possui uma pureza de P = 97%, conforme indicado em seu rótulo. Essa informação deve ser considerada nos cálculos, a fim de minimizar eventuais erros na metodologia experimental. Assim, a massa corrigida de precursor necessária para a preparação do catalisador com 10% em massa de níquel foi determinada pela Equação (5):

$$m_{(Nitrato)f} = \frac{m(Nitrato)}{P} = \frac{4,9554 \text{ g}}{0,97} = 5,1087 \text{ g} \quad (5)$$

Dessa forma, a massa de nitrato de níquel hexahidratado necessária para a síntese do catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub> foi de 5,1087 g. Para o catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub> o mesmo procedimento de cálculo foi realizado. Como a massa de níquel necessária é o dobro da utilizada

para o catalisador de 10%, a massa de precursor também é duplicada. Dessa forma, foram utilizados 10,2173 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para atingir o teor desejado.

Após a pesagem, o suporte de sílica foi submetido à calcinação em mufla a 500 °C. O programa de aquecimento consistiu em um acréscimo de 10,0 °C por minuto, partindo de 25 °C, até atingir 500 °C em aproximadamente 1 hora e 47 minutos. A temperatura foi mantida em 500 °C por 4 horas, seguida de resfriamento natural até a temperatura ambiente (25 °C).

Em seguida, foi aplicada a técnica de impregnação por umidade incipiente (IWI), que consiste na adição gradual de uma solução aquosa contendo o precursor sobre o suporte sólido calcinado, até sua capacidade máxima de absorção sem excesso de líquido. Para determinar a umidade incipiente, um teste foi realizado utilizando 0,5 g de suporte, ao qual foram adicionados 3,4616 g de água para obter uma textura pastosa. Com base nesse teste, para o catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub>, no qual foram utilizados 4,5 g de suporte, foram necessários aproximadamente 31,11 g de água destilada. Para o catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub>, com 4 g de suporte, serão necessários cerca de 27,65 g de água destilada. A Figura 5 ilustra o aspecto pastoso e homogêneo do material catalítico imediatamente após a etapa de impregnação com a solução precursora de níquel, indicando boa dispersão da fase ativa.



Figura 5: Catalisador 10%Ni/SiO<sub>2</sub> recém-impregnado, apresentando aspecto pastoso antes da etapa de secagem.

Após a impregnação, o material impregnado foi levado ao secador para máxima remoção da água. Posteriormente, após um período adequado de secagem, o catalisador foi macerado e submetido novamente à calcinação em mufla. A calcinação do catalisador seguiu o mesmo programa térmico aplicado ao suporte: aquecimento a 500 °C com taxa de 10,0 °C por minuto até atingir essa temperatura em 1 hora e 47 minutos, manutenção por 4 horas a 500 °C, e resfriamento natural até 25 °C. Esta etapa de calcinação foi crucial para a eliminação de

resíduos de nitrato do precursor e para assegurar a adequada deposição e fixação da fase ativa de níquel sobre o suporte. A aparência final dos catalisadores, apresentando coloração característica e textura seca, visualmente confirmou o sucesso das etapas de impregnação e tratamento térmico, essenciais para a obtenção de catalisadores com propriedades físico-químicas estáveis e reprodutíveis. A Figura 6 apresenta os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> com teores de 10% e 20% em sua forma final, armazenados em recipientes plásticos.



Figura 6: Catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> após a etapa de calcinação: à esquerda, o catalisador 10Ni/SiO<sub>2</sub>; à direita, o catalisador 20%Ni/SiO<sub>2</sub>.

## 4.2 Testes Catalíticos

### 4.2.1 Unidade Reacional

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade reacional acoplada a um cromatógrafo a gás (GC). O equipamento utilizado foi o cromatógrafo Shimadzu GC-2014, que passou por adaptações com o objetivo de otimizar os resultados obtidos nos testes de metanação do CO<sub>2</sub>. Inicialmente, o sistema havia sido configurado para a separação de compostos de cadeia longa e contava com a coluna Carboxen 1010 (30 m × 0,53 mm × 0,3 mm).

O GC dispõe de dois detectores: o Detector por Ionização de Chama (FID - Flame Ionization Detection) e o Detector por Condutividade Térmica (TCD - Thermal Conductivity Detection). O FID é particularmente eficaz na detecção de compostos orgânicos, oferecendo alta sensibilidade, especialmente para hidrocarbonetos, e gerando sinais proporcionais à concentração de carbono nas moléculas analisadas. Na reação de metanação, apenas o CH<sub>4</sub> geraria leitura no FID. Por essa razão, as detecções iniciais eram realizadas no TCD, que opera por meio de mudanças na condutividade térmica do gás de arraste e é mais eficaz na detecção de gases inorgânicos e moléculas leves.

A coluna Carboxen 1010 possui uma fase estacionária com alta afinidade por gases permanentes, como hélio, hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono, além de hidrocarbonetos leves ( $C_2-C_3$ ). Essa seletividade torna a Carboxen 1010 especialmente adequada para aplicações envolvendo a separação de compostos relevantes na metanação do  $CO_2$ . Diante disso, optou-se pela instalação de um metanador, acessório acoplado ao GC que converte gases como CO e  $CO_2$  em metano, tornando-os detectáveis no FID. Como o FID possui maior exatidão na detecção que o TCD, essa adaptação proporcionou resultados mais confiáveis.

#### 4.2.2 Montagem e preparação da Unidade Reacional

A montagem da unidade reacional inicia-se com a abertura dos cilindros de gases localizados externamente ao laboratório. Em seguida, procede-se ao ajuste das vazões dos gases, utilizando um bolômetro e o sistema de bypass, e conectando a mangueira à unidade. Para assegurar a precisão da alimentação gasosa, cada gás é testado individualmente. O argônio (Ar) é regulado para aproximadamente 100 mL/minuto, o hidrogênio, para cerca de 80 mL/minuto e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), para cerca de 20 mL/minuto (15 segundos para 5 mL), visando manter a relação estequiométrica da reação  $H_2:CO_2:Ar$  em 4:1:5.

O procedimento de montagem do reator consiste na inserção de uma camada de algodão de quartzo na parte inferior do tubo reacional. Posteriormente, 0,05 g do catalisador e 0,05 g de material inerte (quartzo moído) são pesados e adicionados sequencialmente ao tubo. Após essa preparação, o reator é cuidadosamente acoplado à unidade, garantindo a integridade do equipamento. A existência de possíveis vazamentos no reator é verificada utilizando álcool. Com o reator já fixado à unidade, o forno é acoplado à por baixo do reator, seguido da colocação de uma camada de lã de vidro na parte superior, a fim de manter o aquecimento.

Concluída a montagem, a unidade reacional é ligada. Em paralelo, a programação da unidade deve ser verificada para assegurar a correta configuração para a ativação do catalisador e a reação no reator. A ativação do catalisador é realizada sob fluxo de hidrogênio e argônio, seguindo um programa de aquecimento que totaliza 1 hora e 47 minutos: taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 500°C, seguidos por 1 hora de manutenção da temperatura com os dois gases. Simultaneamente, os gases do cromatógrafo a gás (GC) são abertos, incluindo argônio, hidrogênio para o metanador e o gás comprimido. O GC e o metanador são então ligados, e o software GC Solution é inicializado para estabelecer a conexão entre o cromatógrafo e o computador. Ao término da ativação, o sistema é colocado em bypass e um cold trap é conectado para que a água formada na reação seja condensada e não atinja o GC.

Finalizada a etapa de ativação, procede-se à fase de análise, configurando-se as cargas da unidade (batch). Inicialmente, realizam-se quatro injeções com o sistema em bypass, em intervalos de 15 minutos, totalizando 1 hora. Essa etapa tem como objetivo caracterizar a alimentação, permitindo determinar a composição e o fluxo dos reagentes antes do contato com o catalisador. Posteriormente, as cargas são efetuadas com o escoamento direcionado ao reator, mediante a comutação da válvula para a posição de entrada no mesmo. Essa comparação entre os dados de alimentação e aqueles obtidos durante os testes catalíticos possibilita a avaliação da conversão e da seletividade do processo.

As Figuras 7 e 8 ilustram os dois principais equipamentos utilizados durante os testes catalíticos de metanização de CO<sub>2</sub>. A Figura 7 apresenta a unidade reacional instalada no Laboratório de Processos Sustentáveis (LPS), enquanto a Figura 8 mostra o cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2014 (GC).



Figura 7: Unidade reacional utilizada nos testes catalíticos



Figura 8: Cromatógrafo Shimadzu GC-2014 utilizado para análise dos produtos da reação.

#### 4.2.3 Light-off

O teste catalítico de light-off teve como objetivo avaliar o desempenho do catalisador na reação de metanização ao longo de uma rampa de temperatura descrente de 500°C a 300°C. Este teste é usualmente empregado para a comparação entre diferentes tipos de catalisadores.

O procedimento iniciou-se com o aquecimento da temperatura ambiente a 500 °C, utilizando uma programação de rampa com acréscimo de 10 °C/min, atingindo a temperatura máxima em aproximadamente 47 minutos. Ao alcançar 500 °C, procedeu-se à ativação do catalisador, visando reduzir o níquel a níquel metálico. Esta etapa foi realizada com o fluxo de 80 mL/min de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e 100 mL/min de argônio (Ar), em uma proporção de 4:5, mantida por 1 hora.

Após a ativação, o fluxo de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) foi aberto a 20 mL/min (previamente ajustado, assim como os demais gases), resultando em uma relação H<sub>2</sub>/Ar/CO<sub>2</sub> de 4:5:1 para a realização do teste catalítico. Quinze minutos após a alimentação da mistura reacional ao reator, iniciaram-se as injeções no cromatógrafo. Durante o resfriamento do reator, a cada degrau de decréscimo da rampa de temperatura, a mistura reacional foi mantida constante. O reator permaneceu por 1 hora em cada temperatura, e os pontos de dados foram analisados após o término da rampa

A conversão do CO<sub>2</sub> foi calculada pela Equação 6:

$$X_{CO_2} = \frac{[y_{(inicial)CO_2} - y_{(final)CO_2}]}{y_{(inicial)CO_2}} * 100\% \quad (6)$$

Sendo

y<sub>(inicial)CO<sub>2</sub></sub> = fração molar de CO<sub>2</sub> inicial

y<sub>(final)CO<sub>2</sub></sub> = fração molar de CO<sub>2</sub> final

Os valores de seletividade para formação do CH<sub>4</sub> foram obtidos pela seguinte relação expressa na Equação 7:

$$S_{CH_4} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CH_4} + y_{CO}} \quad (7)$$

Sendo

y<sub>CH<sub>4</sub></sub> = Fração molar de CH<sub>4</sub> formado após a reação

y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = Fração molar de CO<sub>2</sub> formado após a reação

#### 4.2.4 Teste de Estabilidade

Os testes catalíticos de estabilidade foram conduzidos seguindo um procedimento similar ao aplicado nos ensaios de light-off. Inicialmente, os catalisadores foram submetidos a

um processo de ativação, no qual a temperatura foi elevada da condição ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Durante essa etapa, utilizou-se uma mistura gasosa de hidrogênio ( $H_2$ ) e argônio (Ar) na proporção de 4:5, respectivamente.

Após o período de ativação, a temperatura do sistema foi ajustada e mantida em 350 °C. Nesse ponto, a válvula do dióxido de carbono ( $CO_2$ ) foi aberta, completando a mistura reacional. O teste de estabilidade foi então iniciado sob uma composição de gases na proporção de 4:5:1 ( $H_2:Ar:CO_2$ ), mantendo essas condições constantes por aproximadamente 20 horas ininterruptas.

A conversão do  $CO_2$  e a seletividade para metano ( $CH_4$ ) foram determinadas ao longo do ensaio, utilizando-se as Equações (6) e (7), respectivamente, conforme a metodologia previamente descrita para os testes de light-off.

#### **4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)**

A Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva que possibilita a identificação dos elementos químicos com número atômico superior a 10 ( $Z>10$ ) em uma amostra (análise qualitativa), bem como a determinação de suas respectivas proporções ou concentrações (análise quantitativa).

Com o objetivo de determinar a quantidade real de níquel presente nos catalisadores sintetizados, as amostras foram submetidas ao Ensaio de FRX antes dos testes catalíticos. As análises foram realizadas pelo método QuantExpress em um espectrômetro Bruker, modelo S8 Tiger, previamente calibrado e localizado no Laboratório Multusuário de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/UFU). Para a preparação das amostras, o material foi misturado a um ligante (Multimix, PXR-200) e, subsequentemente, prensado por uma prensa hidráulica para a formação de uma pastilha.

#### **4.4 Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (TPR)**

A análise de Redução com  $H_2$  à Temperatura Programada (TPR) foi realizada para investigar o comportamento redutivo dos catalisadores Ni/ $SiO_2$  com teores de 10% e 20% de níquel em massa. Esta técnica fornece informações valiosas sobre a interação entre a fase ativa e o suporte, bem como sobre a dispersão do metal.

Foram utilizadas amostras previamente calcinadas e secas, com massas de 20 mg para o catalisador de 10% Ni e 27 mg para o de 20% Ni, seguindo a recomendação de que a fase ativa não deve exceder 5% da amostra para a etapa redutiva. Os testes foram conduzidos em

um sistema que integrava uma unidade reacional, um cromatógrafo a gás (GC Shimadzu 17A) e um controlador de temperatura programável.

Inicialmente, as amostras foram submetidas a uma etapa de pré-tratamento em forno tubular: aquecimento com rampa de temperatura até 200 °C sob fluxo de argônio (30 mL/min), seguido de resfriamento natural. Posteriormente, o reator contendo a amostra foi conectado ao sistema, e a programação de temperatura foi iniciada, com aquecimento gradual até 1000 °C sob fluxo de uma mistura redutora (geralmente hidrogênio e argônio). Durante todo o processo, o consumo de hidrogênio foi monitorado continuamente pelo cromatógrafo, gerando um perfil de redução (termograma).

O tempo de análise foi registrado ao atingir temperaturas específicas para observar a taxa de aquecimento. Ao término da análise, o sistema foi resfriado gradualmente e desligado de forma segura, somente após as temperaturas da coluna, injetor e detector (TCD) atingirem valores abaixo de 100 °C.

#### 4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) consiste em uma técnica de caracterização térmica empregada para monitorar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, sob condições atmosféricas e térmicas controladas. Essa metodologia permite avaliar fenômenos como perda ou ganho de massa associados a processos como decomposição, oxidação ou dessorção de espécies.

No presente trabalho, a TGA foi utilizada com o objetivo específico de investigar a presença de depósitos carbonáceos (coque) sobre a superfície dos catalisadores, possibilitando a identificação de possíveis mecanismos de desativação.

Para a realização dos experimentos, aproximadamente 10 mg de amostra foram acondicionados em uma câmara sob atmosfera inerte de gás hélio (He), com vazão de 50 mL/min. As análises foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, utilizando uma faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento constante de 20 °C/min. Ao término do aquecimento, o resfriamento foi realizado de forma natural, com o auxílio de um mini soprador, visando acelerar o retorno à temperatura ambiente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Teste catalítico Light-off

Os resultados obtidos a partir dos testes catalíticos para os catalisadores com 10% e 20% de Ni/SiO<sub>2</sub> são apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. As curvas demonstram claramente a influência do teor metálico e da temperatura na atividade e seletividade dos catalisadores frente à reação de metanação do CO<sub>2</sub>.

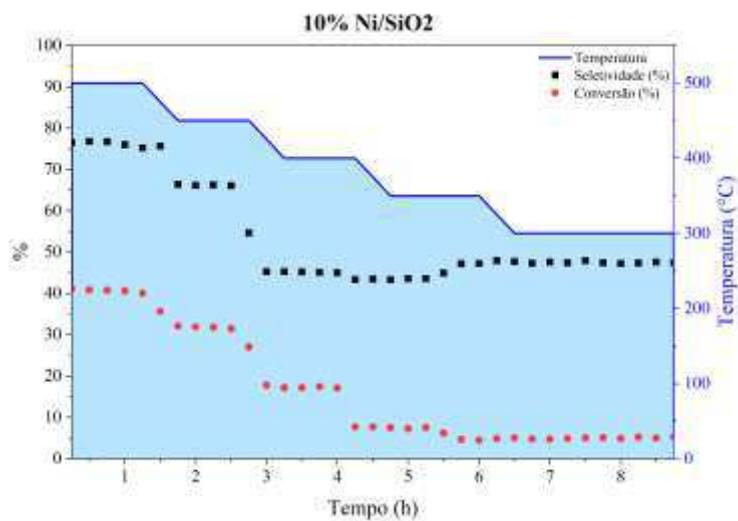


Figura 9 - Perfil de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> para 10% Ni/SiO<sub>2</sub>

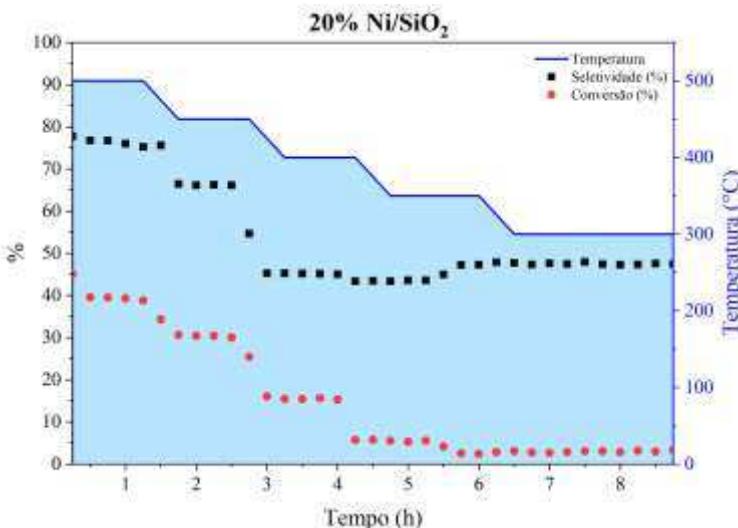


Figura 10- Perfil de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> para 20% Ni/SiO<sub>2</sub>.

Conforme observado nas Figuras 9 e 10, a conversão de CO<sub>2</sub> manteve-se em níveis relativamente baixos ao longo do ensaio, o que era esperado dadas as limitações inerentes ao sistema catalítico avaliado. O aspecto mais crítico evidenciado foi a baixa seletividade para

metano ( $\text{CH}_4$ ), que permaneceu significativamente reduzida em ambas as amostras durante todo o experimento. Esse comportamento pode ser atribuído a diversos fatores, como a baixa atividade intrínseca da fase ativa, a presença de sítios catalíticos pouco seletivos, ou a ocorrência de reações paralelas que favorecem a formação de subprodutos, como o monóxido de carbono (AZIZ et al., 2015). Adicionalmente, o aumento do teor metálico de 10% para 20% de níquel não resultou em ganhos expressivos na seletividade, o que indica que o simples incremento da fase ativa, por si só, não foi suficiente para alterar substancialmente o perfil catalítico das amostras. Isso sugere que um bom desempenho não é garantido apenas pela elevação da carga metálica, sendo crucial considerar outros parâmetros estruturais, como a dispersão do níquel e a natureza de sua interação com o suporte (AZIZ et al., 2015).

No entanto, o desempenho catalítico alcançado é modesto quando comparado a outros estudos na literatura que utilizaram catalisadores de níquel-sílica. A Figura 11 apresenta o desempenho de catalisadores de  $\text{Ni/SiO}_2$  com diferentes teores de níquel. Conforme a figura, catalisadores com 30% a 60% de níquel alcançam conversões de  $\text{CO}_2$  em torno de 70% a 300 °C, e seletividades de  $\text{CH}_4$  acima de 95% na mesma faixa de temperatura. Mesmo o catalisador de 50%  $\text{Ni/SiO}_2$  preparado por impregnação incipiente (IM), método similar ao utilizado neste trabalho, apresenta conversões consideravelmente superiores. Esse contraste com os resultados de ZHAO et al. (2023) reforça que o método de síntese, a dispersão do níquel e a natureza da interação metal-suporte são fatores cruciais para a atividade do catalisador, e que um bom desempenho não é garantido apenas pela elevação da carga metálica.

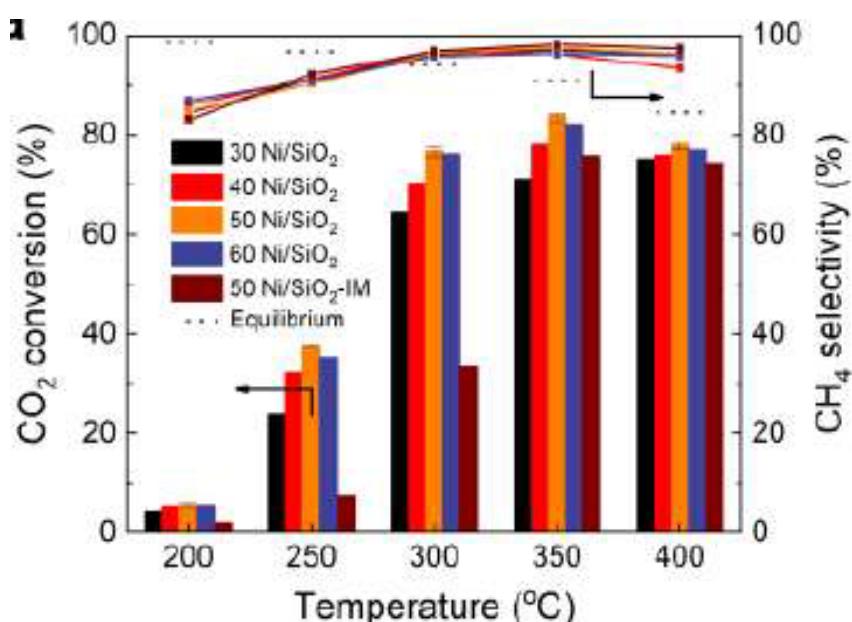


Figura 11 - Conversão de  $\text{CO}_2$  e seletividade para  $\text{CH}_4$  de catalisadores de  $\text{Ni/SiO}_2$   
Fonte: Adaptado de ZHAO et al., 2023

## 5.2 Teste de estabilidade

O teste de estabilidade catalítica teve como objetivo avaliar a resistência dos catalisadores ao longo do tempo sob condições reacionais constantes, sendo este um parâmetro essencial para aplicação prática em processos industriais. Para isso, os catalisadores contendo 10% e 20% de Ni/SiO<sub>2</sub> foram submetidos a reações contínuas em temperatura fixa de 350 °C, por aproximadamente 20 horas, monitorando-se continuamente a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade para a produção de CH<sub>4</sub>. Esse procedimento permitiu verificar a manutenção da atividade catalítica e a estabilidade dos materiais frente às condições operacionais constantes aplicadas.

As Figuras 11 e 12 apresentam os perfis de conversão e seletividade obtidos para os catalisadores de 10% e 20% Ni/SiO<sub>2</sub>, respectivamente, possibilitando a comparação direta do comportamento de ambos sob as mesmas condições experimentais.

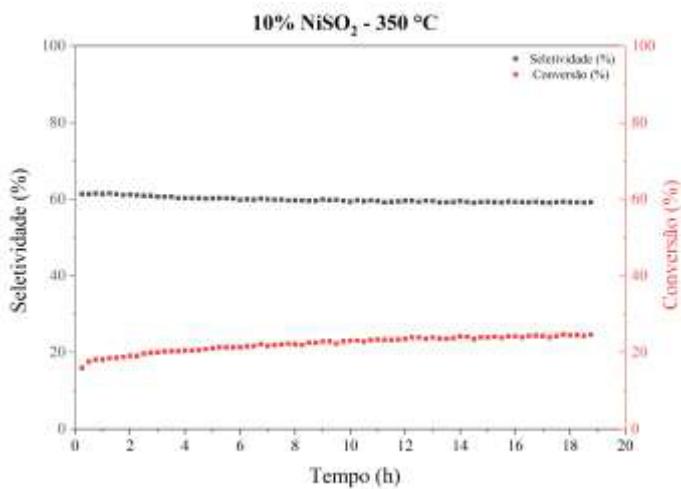


Figura 12 - Perfil de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade de CH<sub>4</sub>, 10% Ni/SiO<sub>2</sub> a 350 °C

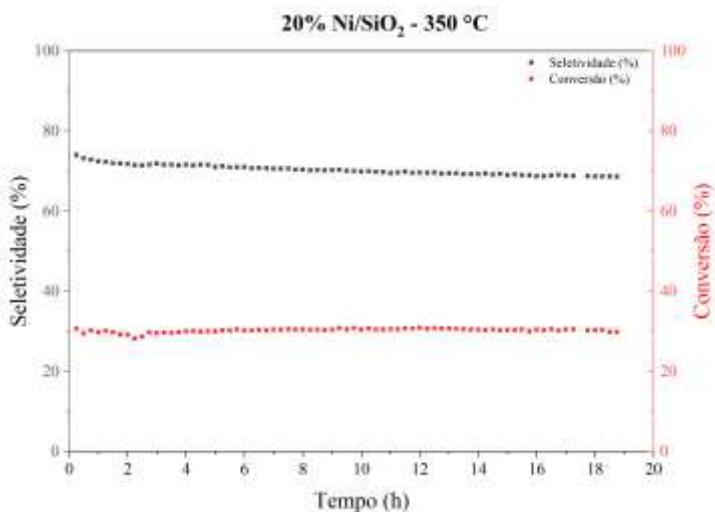


Figura 13 - Perfil de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade de CH<sub>4</sub>, 20% Ni/SiO<sub>2</sub> a 350 °C

Conforme as Figuras 11 e 12, para o catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub>, a conversão de CO<sub>2</sub> permaneceu estável em aproximadamente 20%, enquanto a seletividade para CH<sub>4</sub> manteve-se próxima de 60% durante as 20 horas de ensaio. Para o catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub>, os valores registrados foram próximos de 30% para a conversão e cerca de 75% para a seletividade, evidenciando um comportamento estável durante toda a operação. Esses resultados estão em concordância com o esperado, uma vez que, sob condições reacionais constantes, tanto a conversão quanto a seletividade tendem a manter-se estáveis ao longo do tempo, confirmando a estabilidade catalítica dos materiais avaliados.

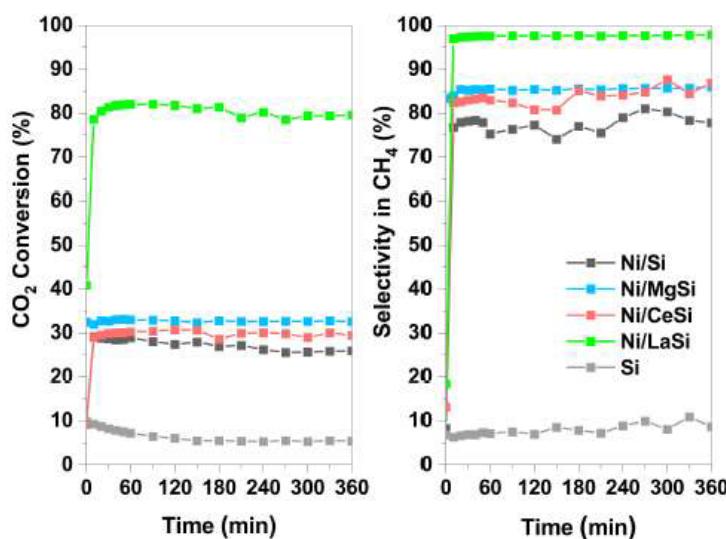


Figura 14 - Conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> para catalisadores de Ni suportados em testes de estabilidade a 250 °C

Fonte: MIHET et al., 2021

No entanto, o desempenho catalítico alcançado, embora estável, é modesto quando comparado a outros estudos na literatura que utilizaram catalisadores de níquel-sílica. A Figura 13 ilustra testes de estabilidade do catalisador Ni/Si com 10% de níquel a uma temperatura de 250 °C, durante 360 minutos (6 horas). Conforme o gráfico, esse catalisador atinge conversões de aproximadamente 30% e seletividade superior a 80%, valores comparáveis aos nossos, mas em uma temperatura 100 °C mais baixa. Essa comparação é relevante, pois os resultados do Ni/Si a 250 °C são similares aos obtidos em nossos testes a 350 °C, sugerindo que o método de síntese no estudo de MIHET et al. (2021) resultou em um catalisador mais eficiente, capaz de operar em temperaturas mais baixas. Isso reforça a importância da otimização do processo de preparação para alcançar maior desempenho, além de confirmar que a adição de promotores,

como exemplificado pelos catalisadores Ni/LaSi, Ni/CeSi e Ni/MgSi da mesma figura, pode elevar drasticamente a conversão e a seletividade.

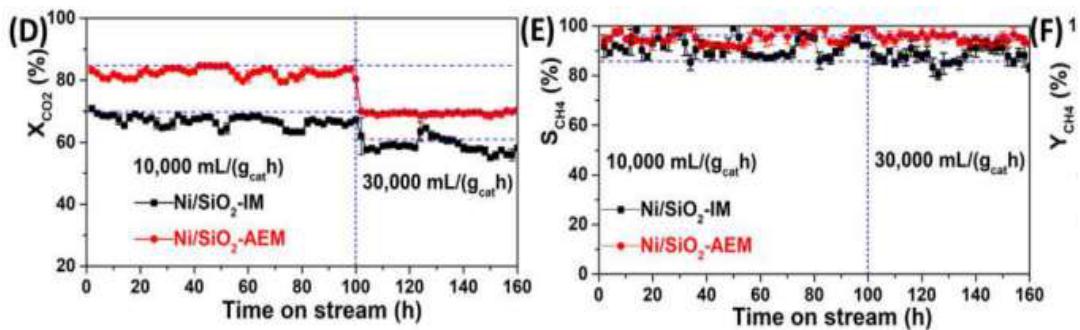


Figura 15 - Conversão de CO e seletividade para CH<sub>4</sub> de catalisadores 40% Ni/SiO<sub>2</sub>

Fonte: LIAO et al., 2021

A análise do desempenho catalítico de materiais com teores mais elevados de níquel, como os demonstrados na Figura 14 (LIAO et al., 2021) mostra a capacidade de alcançar resultados superiores. Embora a temperatura de operação de 370 °C seja ligeiramente mais alta, catalisadores com 40% de níquel obtiveram conversões de CO<sub>2</sub> na faixa de 60–80% e seletividade para CH<sub>4</sub> acima de 90% por um período de 100 horas. Essa comparação ressalta que, apesar de nossos catalisadores apresentarem estabilidade a curto prazo, a otimização da composição e do processo de síntese é crucial para alcançar níveis de desempenho mais competitivos, tanto em termos de atividade quanto de durabilidade em condições reacionais exigentes.

### 5.3 Ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados obtidos por meio do Ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX) permitiram a identificação dos elementos presentes nas amostras dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> e a determinação de suas respectivas concentrações, tanto na forma elementar quanto na forma de óxidos. Esses dados são cruciais para a confirmação da incorporação do níquel às amostras, bem como para a verificação da composição do suporte e a presença de possíveis impurezas.

Nas Tabelas 2 a 5, são apresentados os teores elementares e a composição dos óxidos detectados nos catalisadores com 10% e 20% de níquel. A análise revelou a presença predominante do níquel e silício, além de pequenas quantidades de outros elementos residuais. A avaliação da quantidade de óxidos (Tabela 3 e 5) permitiu verificar a proporção efetiva de NiO incorporado, informação essencial para a correta interpretação do desempenho catalítico nos ensaios subsequentes.

- Catalisador Níquel 10%

Tabela 2 - Composição elementar do catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub> determinada por FRX

Fórmula	Z	Concentração
Ni	28	16,20%
Si	14	46,91%
Cu	29	0,04%
Ti	22	0,02%

Tabela 3 - Composição dos óxidos do catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub> determinada por FRX

Fórmula	Z	Concentração
NiO	28	12,10%
SiO <sub>2</sub>	14	90,77%
BaO	56	0,04%
K <sub>2</sub> O	19	0,03%
TiO <sub>2</sub>	22	0,02%

- Catalisador Níquel 20%

Tabela 4 - Composição elementar do catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub> determinada por FRX

Fórmula	Z	Concentração
Ni	28	23,76%
Si	14	32,97%
Ba	56	0,11%
Cl	17	0,04%
Cu	29	0,04%
Al	13	0,04%
Fe	26	0,03%

Tabela 5 - Composição dos óxidos do catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub> determinada por FRX

Fórmula	Z	Concentração
NiO	28	23,76%
SiO <sub>2</sub>	14	66,58%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	0,13%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0,03%

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 2 e 4, referentes ao Ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX) para os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>, observa-se uma diferença considerável entre as concentrações teóricas de níquel e os valores obtidos experimentalmente. Para o catalisador com teor nominal de 10%, o FRX indicou uma concentração de 16,20%, o que representa um desvio de aproximadamente 62%. Já para o catalisador com teor nominal de 20%, a concentração determinada foi de 23,76%, correspondendo a um desvio de cerca de 18,8%.

Essas discrepâncias podem ser atribuídas a fatores inerentes ao processo de síntese, o qual envolve múltiplas etapas — como impregnação, secagem e calcinação — as quais podem afetar diretamente a deposição e a dispersão do metal ativo sobre a superfície do suporte. Além disso, possíveis variações operacionais, associadas à execução manual das etapas experimentais, como taxas de adição de reagentes ou manuseio de equipamentos, também podem ter contribuído para os desvios observados. É relevante destacar a redução do erro percentual no catalisador com maior teor de níquel, o que pode estar relacionado à sequência de síntese adotada. Sendo o catalisador de 10% preparado antes, é plausível que a execução subsequente do catalisador de 20% tenha ocorrido com maior domínio da técnica, resultando em um valor mais próximo do esperado.

#### 5.4 Redução com H<sub>2</sub> à Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR) foi empregada para investigar o comportamento redutivo dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> com teores de 10% e 20% de níquel, fornecendo informações sobre a interação entre a fase ativa e o suporte, bem como sobre a dispersão do metal. As curvas obtidas apresentam picos distintos de consumo de H<sub>2</sub>, que refletem os diferentes eventos de redução das espécies de níquel presentes nas amostras.

Conforme mostrado na Figura 14, os perfis de TPR dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> (10% e 20% Ni) exibem picos de redução primários em torno de 380 °C. Essa temperatura é característica da redução de espécies de NiO fracamente interagentes com a superfície da sílica. A semelhança entre as duas amostras indica que, em ambos os materiais, predominam espécies de NiO de fácil redutibilidade.

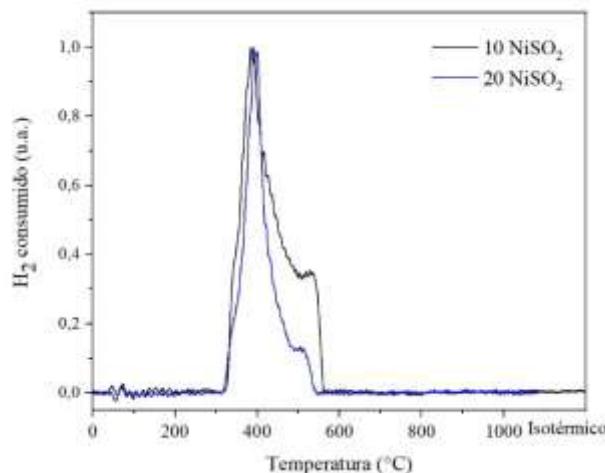


Figura 16 - Perfil TPR para catalisadores de 10 e 20% NiSiO<sub>2</sub>

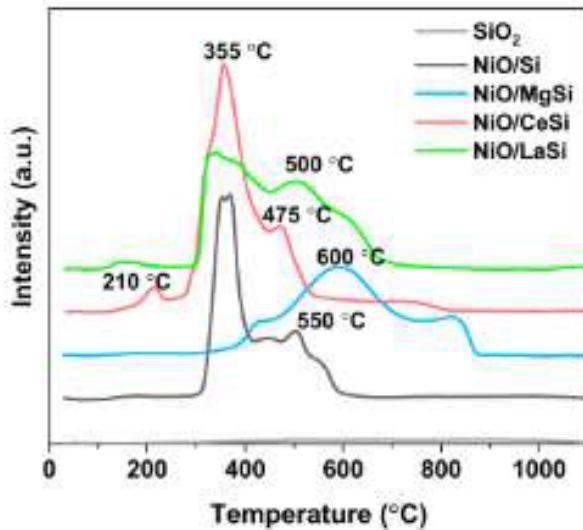


Figura 17 - Perfil TPR para catalisadores variados de níquel 10%  
 Fonte: MIHET et al., 2021

Uma comparação com o estudo de MIHET et al. (2021), representada na Figura 15, reforça essa conclusão, uma vez que esse trabalho também reporta um único pico de redução em 355 °C para  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ . Isso indica que, mesmo com o aumento do teor de níquel, a natureza da interação metal-suporte não foi significativamente alterada. As diferenças na largura e na intensidade do pico entre os catalisadores de 10% e 20% podem ser atribuídas a variações na distribuição de tamanhos e na dispersão do NiO. A ausência de picos em temperaturas mais elevadas sugere que não houve formação de espécies de níquel mais fortemente ancoradas ao suporte.

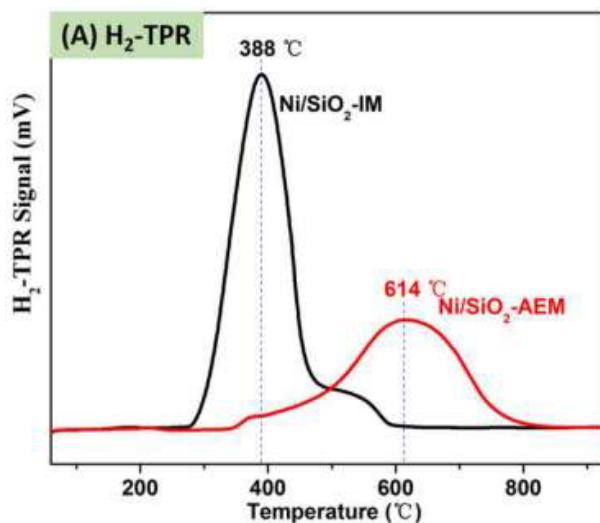


Figura 18 - Perfis de TPR para catalisadores de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  preparados por impregnação incipiente (IM) e evaporação de amônia (AEM)  
 Fonte: LIAO et al., 2021

A relevância do método de síntese na interação metal-suporte é evidenciada pela Figura 16 (LIAO et al., 2021), que compara catalisadores 40% Ni/SiO<sub>2</sub> preparados por impregnação incipiente (IM) e por evaporação de amônia (AEM). O catalisador preparado por impregnação (IM), método similar ao utilizado neste trabalho, apresenta um pico de redução em 388 °C, próximo aos nossos resultados, o que indica uma interação fraca entre o níquel e o suporte. Em contraste, o catalisador preparado por evaporação de amônia (AEM) apresenta um pico de redução em 614 °C, uma temperatura significativamente mais alta, sugerindo uma forte interação entre o metal e o suporte. Essa análise comparativa demonstra que a metodologia de síntese é um fator determinante na otimização das propriedades catalíticas, e que o método de impregnação incipiente tende a resultar em espécies de níquel com menor interação com o suporte de sílica.

### 5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) dos catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>, com teores de 10% e 20% de níquel, são apresentados a seguir. As amostras foram avaliadas tanto em sua forma fresca (sem uso catalítico) quanto após a utilização nos testes de atividade (light-off e estabilidade). As curvas obtidas permitem visualizar a estabilidade térmica dos materiais e, principalmente nas amostras utilizadas, identificar a presença de resíduos carbonáceos acumulados ao longo do processo catalítico. A análise conjunta das curvas de TGA e de sua derivada (DTGA) fornece subsídios importantes para a compreensão dos processos de desativação, como a formação e posterior oxidação de depósitos de coque.

A Figura 18 ilustra as curvas de TGA e DTGA para o catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub> (novo e usado), enquanto a Figura 19 apresenta as curvas correspondentes para o catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub> (novo e usado).

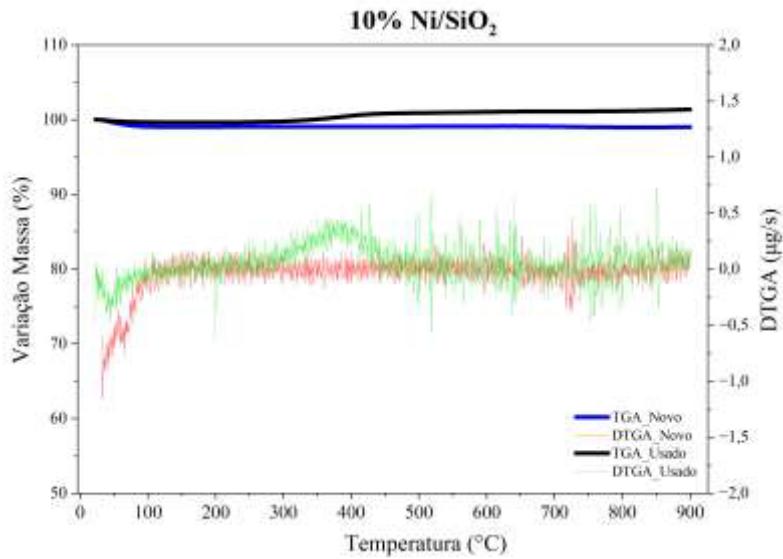


Figura 19 - Curvas de TGA e sua derivada para o catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub>, novos e usados.

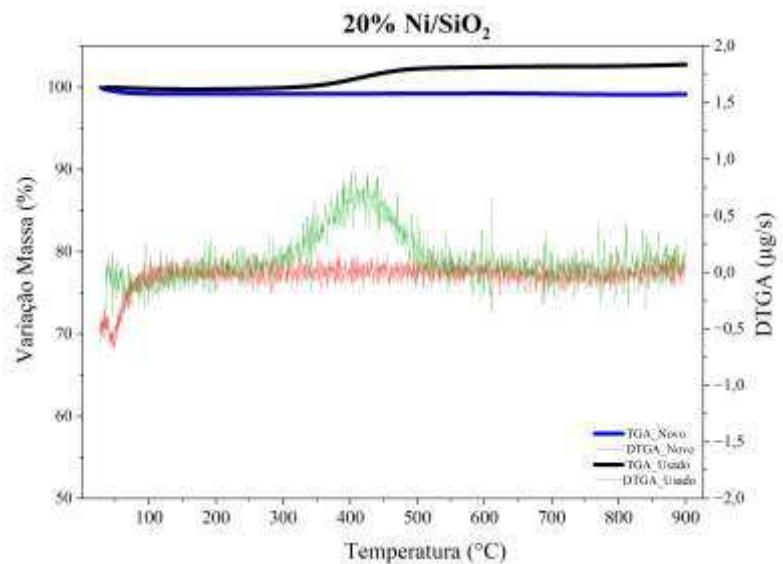


Figura 20 - Curvas de TGA e sua derivada para o catalisador 20% Ni/SiO<sub>2</sub>, novos e usados.

A interpretação dos dados revela um comportamento térmico distinto entre as amostras novas e usadas. Para os catalisadores não utilizados, observou-se uma variação de massa muito discreta ao longo do aquecimento, indicando alta estabilidade térmica. Especificamente, o catalisador com 10% de Ni apresentou uma leve perda de massa de 100% para 98,9%, enquanto o catalisador com 20% de Ni variou de 100% para 99,16%. Essa perda de massa em catalisadores não usados é um comportamento consistente com a literatura, que atribui a perda inicial, em temperaturas de até 80 °C, à eliminação de umidade ou à dessorção de água e CO<sub>2</sub> atmosférico adsorvidos (LIU et al., 2012). Uma segunda etapa de perda de massa, observada

entre 180 e 450 °C, está relacionada à decomposição térmica do precursor de níquel (OUDGHIRI et al., 2016).

Em contrapartida, os catalisadores utilizados em testes catalíticos exibiram um comportamento inverso, com ganho de massa ao longo da rampa de aquecimento, o que pode ser atribuído à oxidação de espécies carbonáceas adsorvidas durante a reação. No catalisador 10% Ni/SiO<sub>2</sub>, observou-se um aumento de massa de 100% para 101,3%, enquanto o catalisador com 20% de Ni apresentou um ganho ainda mais expressivo, de 100% para 102,8%. Tais resultados indicam a presença de coque, particularmente na amostra com maior teor metálico (ASHOK et al., 2020).

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> (10% e 20% Ni) na metanização de CO<sub>2</sub>, considerando temperatura, tempo e teor metálico. Os testes light-off indicaram conversões e seletividades baixas para ambos os catalisadores, sem ganho expressivo com o aumento do teor de níquel, evidenciando que apenas elevar a carga metálica não garante melhor desempenho.

Nos ensaios de estabilidade a 350 °C, ambos os catalisadores apresentaram desempenho estável por 20 horas, com conversão em torno de 20–30% e seletividade de 60–75%. A caracterização revelou discrepâncias entre teores nominais e reais de Ni e indicou formação de coque, mais acentuada no material com maior carga metálica, reforçando o desafio de equilibrar atividade e estabilidade.

Conclui-se que, embora os catalisadores apresentem estabilidade, há necessidade de otimização da formulação e da preparação para melhorar conversão e seletividade. Como perspectiva futura, sugerem-se estudos com promotores e modificadores de superfície, além da investigação de condições reacionais mais adequadas para maximizar a seletividade ao metano e reduzir a formação de coque.

## REFERÊNCIAS

- ALI, N.; BILAL, M.; NAZIR, M. S.; KHAN, A.; ALI, F.; IQBAL, H. M. N. Thermochemical and electrochemical aspects of carbon dioxide methanation: A sustainable approach to generate fuel via waste to energy theme. **Science of The Total Environment**, v. 712, p. 136482, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136482>.
- ASHOK, J.; PATI, S.; HONGMANOROM, P.; TIANXI, Z.; JUNMEI, C.; KAWI, S. A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes. **Catalysis Today**, v. 356, VSI: EurasiaCat, p. 471–489, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>.
- AZIZ, M. a. A.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; AHMAD, A. CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2647–2663, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5GC00119F>.
- GAO, J.; WANG, Y.; PING, Y.; HU, D.; XU, G.; GU, F.; SU, F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, v. 2, n. 6, p. 2358, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- GAO, J.; LIU, Q.; GU, F.; LIU, B.; ZHONG, Z.; SU, F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, v. 5, n. 29, p. 22759–22776, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>.
- JULIÁN CAMILO RESTREPO LOZANO; DIEGO LUÍS IZIDORO; OSVALDO JOSÉ VENTURINI; ELECTO EDUARDO SILVA LORA; LAURA ANDREA CORTABARRIA CASTAÑEDA. Geração de metano Sintético por reatores Sabatier e recuperação de Calor por ORC. In: 2016, Fortaleza, Ceará, Brasil. **Anais [...]**. Fortaleza, Ceará, Brasil: [s. n.], 2016. <https://doi.org/10.20906/CPS/CON-2016-0577>.
- LE QUÉRÉ, C. *et al.* The global carbon budget 1959–2011. **Earth System Science Data**, v. 5, n. 1, p. 165–185, 2013. <https://doi.org/10.5194/essd-5-165-2013>.
- PARK, J.-N.; MCFARLAND, E. W. A highly dispersed Pd–Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 1, p. 92–97, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.05.018>
- RÖNSCH, S.; SCHNEIDER, J.; MATTHISCHKE, S.; SCHLÜTER, M.; GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; PRABHAKARAN, P.; BAJOHR, S. Review on methanation – From fundamentals to current projects. **Fuel**, v. 166, p. 276–296, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/MxOy–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10, EHEC2005, p. 1462–1471, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.025>.
- SHAO, C.; LI, W.; LIN, Q.; HUANG, Q.; PI, D. Low Temperature Complete Combustion of Lean Methane over Cobalt–Nickel Mixed-Oxide Catalysts. **Energy Technology**, v. 5, n. 4, p. 604–610, 2017. <https://doi.org/10.1002/ente.201600402>.

- TAHIR, M. Well-designed ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> nanorods heterojunction with Ag as electron mediator for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to fuels under UV/visible light. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 37, p. 134–146, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.004>.
- VOGT, C.; MONAI, M.; KRAMER, G. J.; WECKHUYSEN, B. M. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 3, p. 188–197, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0244-4>.
- YOSHIDA, H.; NAKAJIMA, T.; YAZAWA, Y.; HATTORI, T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 1, p. 70–79, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.08.010>.
- ALBELADI, N.; ALSULAMI, Q. A.; NARASIMHARAO, K. Recent Progress in Nickel and Silica Containing Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to CH<sub>4</sub>. **Catalysts**, v. 13, n. 7, p. 1104, 2023. <https://doi.org/10.3390/catal13071104>.
- GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; MÖRS, F.; MCDANIEL KOCH, A.; GRAF, F.; BAJOHR, S.; REIMERT, R.; KOLB, T. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. **Renewable Energy**, v. 85, p. 1371–1390, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.
- POSKOZIM, P. S. General Chemistry, Principles and Modern Applications, Seventh Edition (Petrucci, Ralph H.; Harwood, William S.) and General Chemistry, Fifth Edition (Whitten, Kenneth W.; Davis, Raymond E.; Peck, M. Larry). **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 5, p. 491, 1997. <https://doi.org/10.1021/ed074p491>.
- DAFUL, A. G.; DADACH, Z. E. Simulation of a NGCC Power Generation Plant for the Production of Electricity from CO<sub>2</sub> Emissions Part I: The Methanation Reactor. **Journal of Power and Energy Engineering**, v. 07, n. 07, p. 1–14, 2019. <https://doi.org/10.4236/jpee.2019.77001>.
- PINTO, B. F.; GARCIA, M. A. S.; COSTA, J. C. S.; DE MOURA, C. V. R.; DE ABREU, W. C.; DE MOURA, E. M. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production. **Fuel**, v. 239, p. 290–296, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.025>
- DROGUETT, S. E. Elementos de Catalisis Heterogenea. 1983, Monografia – Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1983.
- FERREIRA FERNANDES, R.; FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO. Catalisador. **Revista de Ciência Elementar**, v. 3, n. 2, 2015. <https://doi.org/10.24927/rce2015.036>.

- PIERRE, A. Catalysts. In: AEGERTER, M. A.; MENNIG, M. (org.). **Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**. Boston, MA: Springer US, 2004. p. 369–375. E-book. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5\\_49](https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_49).
- LI, L.; ZENG, W.; SONG, M.; WU, X.; LI, G.; HU, C. Research Progress and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Methanation over Ni-Based Catalysts at Low Temperature: A Review. **Catalysts**, v. 12, n. 2, p. 244, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12020244>.
- MIHET, M.; DAN, M.; BARBU-TUDORAN, L.; LAZAR, M. D. CO<sub>2</sub> Methanation Using Multimodal Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of Support Modification by MgO, CeO<sub>2</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catalysts**, v. 11, n. 4, p. 443, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11040443>.
- YE, R.-P.; LIAO, L.; REINA, T. R.; LIU, J.; CHEVELLA, D.; JIN, Y.; FAN, M.; LIU, J. Engineering Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> methanation. **Fuel**, v. 285, p. 119151, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119151>.
- LIU, H.; ZOU, X.; WANG, X.; LU, X.; DING, W. Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 703–707, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60422-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60422-2).
- OUDGHIRI, F.; ALLALI, N.; QUIROGA, J. M.; RODRÍGUEZ-BARROSO, M. R. TG-FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment. **Infrared Physics & Technology**, v. 78, p. 268–274, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.08.015>.
- ZHAO, Y.; GIRELLI, V.; ERSEN, O.; DEBECKER, D. P. CO<sub>2</sub> methanation with high-loading mesoporous Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: Toward high specific activity and new mechanistic insights. **Journal of Catalysis**, v. 426, p. 283–293, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.07.021>.
- WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3703–3727, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1CS15008A>.