



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



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

**TESE DE DOUTORADO**

**USO DA DIATOMITA COMO SUPORTE DE CATALISADORES DE Ni E Co NA  
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO**

Gineide Conceição dos Anjos

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo, UFRN – Natal / Brasil

Coorientador: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho, UFRN – Natal / Brasil

Maio - 2017  
Natal – RN

Gineide Conceição dos Anjos

**USO DA DIATOMITA COMO SUPORTE DE CATALISADORES DE Ni E Co NA  
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materias, da Universidade  
Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos  
requisitos necessários para a obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materias.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo

Coorientador: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

Maio de 2017  
Natal-RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Sistema de Bibliotecas – SISBI

Catálogo da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Anjos, Gineide Conceição dos.

Uso da diatomita como suporte de catalisadores de Ni e Co na reação de reforma a seco do metano / Gineide Conceição dos Anjos. - 2017.

107 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dulce Maria de Araújo Melo.

Coorientador: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho.

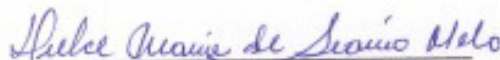
1. Diatomita - Tese. 2. Níquel - Tese. 3. Cobalto - Tese. 4. Hidrogênio - Tese. 5. Metano - Reforma a seco - Tese. 6. Catalisadores – Tese. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Título.

RN/UFRN/BCZM

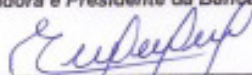
CDU 547.261

ATA Nº 190/2017 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DA ALUNA GINEIDE CONCEIÇÃO DOS ANJOS DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

Aos vinte e seis dias do mês de maio de dois mil e dezessete, às quatorze horas e trinta minutos, no Auditório do Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "Uso da diatomita como suporte de catalisadores de Ni e Co na reação de reforma a seco do metano", da Doutoranda Gineide Conceição dos Anjos, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientadora a Prof.ª Dr.ª Dulce Maria de Araújo Melo e como Coorientador o Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho. A Banca Examinadora foi composta por: Dulce Maria de Araújo Melo (Orientadora e Presidente da Banca) - UFRN; Eledir Vitor Sobrinho (Coorientador) - UFRN; Renata Martins Braga (Examinadora Externa ao Programa) - EAJ/UFRN; Joana Maria de Farias Barros (Examinadora Externa à Instituição) - UFPB; e Raimundo Crisostomo Rabelo Neto (Examinador Externo à Instituição) - INT. Inicialmente, a Orientadora expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, a Presidente passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e à Doutoranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. Posteriormente, solicitou o retorno da candidata e, em seguida, foi comunicado que a aluna Gineide Conceição dos Anjos foi **APROVADA** na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final do trabalho deverá ser submetida, via SIGAA, para fins de homologação, no prazo de 30 dias, contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 46 da Resolução nº 197/2013 - CONSEPE, a candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Tese de Doutorado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela candidata ao título.



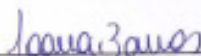
Prof.ª Dr.ª Dulce Maria de Araújo Melo  
Orientadora e Presidente da Banca



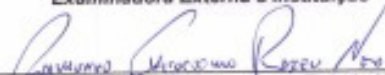
Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho  
Coorientador




Prof.ª Dr.ª Renata Martins Braga  
Examinadora Externa ao Programa



Prof.ª Dr.ª Joana Maria de Farias Barros  
Examinadora Externa à Instituição



Prof. Dr. Raimundo Crisostomo Rabelo Neto  
Examinador Externo à Instituição



Gineide Conceição dos Anjos  
Candidata



## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, Gaspar José e Maria Inês, às minhas irmãs e minha sobrinha Yasmim, por tudo que fizeram por mim durante toda a minha vida. Dedico, ainda, aos meus professores e aos meus amigos, que me deram o apoio necessário para lutar pelos meus sonhos.*

## AGRADECIMENTOS

*Minha gratidão....*

*A **Deus** em primeiro lugar, por ter me dado forças para realizar este trabalho.*

*À minha **família**, assim como ao meu namorado Tiago Roberto por estarem sempre ao meu lado me dando apoio em todos os momentos.*

*Aos professores **Dulce Maria de Araújo Melo e Eledir Vitor Sobrinho** da UFRN, pela oportunidade, pela orientação, pelo carinho.*

*À professora **Maria Aparecida Medeiros Maciel** por todos os ensinamentos durante minha vida acadêmica e pelo carinho de sempre.*

*À minha querida amiga **Cássia Carvalho**, que é como irmã, por sua dedicação, carinho, amizade e apoio em todos os momentos.*

*Às professoras **Luciene Santos Carvalho e Sibebe Berenice Castellã Pergher** pelas contribuições no exame de qualificação. Ao professor **Marcus Antônio de Freitas Melo** pelo apoio. Aos professores **Raimundo Crisostomo Rabelo Neto, Joana M<sup>a</sup> Farias Barros e Renata Martins Braga** pela participação da comissão examinadora.*

*A Todos os meus **amigos** do LABTAM/UFRN em especial a **Rodolfo Luiz e Lídia Gabriela**, que contribuíram para a execução deste trabalho de forma direta ou indiretamente, também pelo apoio e carinho.*

*À todos os **técnicos** responsáveis pelos equipamentos de análises, seja no LABTAM, LABCIM, LABPEMOL e ao Instituto de Química da UFRN. Sem a contribuição de vocês, nada seria possível.*

*Ao PPGCEM e à CAPES, pelo apoio financeiro concedido.*

*A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.*

*"A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo."*

***Albert Einstein***

## RESUMO

Devido às exigências ambientais e ao desenvolvimento da indústria química, a demanda de hidrogênio vem ganhando destaque importante nos setores energético, de insumo e ambiental. As duas principais rotas utilizadas na obtenção do hidrogênio são as reações de reforma a vapor e reforma a seco do metano. A maior dificuldade das reações de produção de  $H_2$  é encontrar catalisadores estáveis por longos períodos, que sejam resistentes ao acúmulo de carbono e seletivos a formação do gás hidrogênio. Além de diminuir o custo do catalisador, a utilização de suportes catalíticos influencia positivamente nas reações de reforma, aumentando a resistência química e térmica durante os processos, além disso, proporciona boa dispersão da fase ativa, evitando sua sinterização e, portanto, melhorando a atividade e estabilidade do catalisador. Neste contexto este trabalho tem como objetivo, utilizar a diatomita como suporte catalítico para dispersar as fases metálicas de Ni e de Co, avaliando os catalisadores obtidos para o processo de reforma a seco do metano, como também, avaliar os efeitos da adição dos promotores de Ce ou La ao catalisador de melhor eficiência na reação de reforma a seco do metano. Foram preparados catalisadores monometálicos e bimetálicos de Ni e Co, com diferentes concentrações de fase ativa por impregnação via úmida. O suporte e os catalisadores foram submetidos às seguintes caracterizações: difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de  $N_2$ , análise termogravimétrica (ATG), fluorescência de raios X (FRX), redução à temperatura programada (RTP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes catalíticos foram realizados em um reator diferencial de leito fixo de quartzo a  $700^\circ\text{C}$ . Os produtos formados durante a reação foram analisados por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que foi possível preparar os catalisadores mono e bimetálicos de Ni e Co. O catalisador com composição de 8% de Ni e 2% de Co suportado em diatomita apresentou uma boa interação com o suporte, menores perfis de temperatura de redução e melhor estabilidade ao longo das 10h de reação. O catalisador contendo 10% de Ni apresentou a maior atividade durante este período. O uso dos promotores de Ce ou La não alteraram as propriedades catalíticas e levaram a uma maior formação de coque. Em todos os casos estudados a diatomita se mostrou estável química e termicamente durante a preparação dos catalisadores e o teste catalítico, mostrando-se um excelente suporte para a reação de reforma a seco do metano.

**Palavras chaves:** diatomita, níquel, cobalto, hidrogênio e reforma a seco.

## ABSTRACT

Due to environmental requirements and to the development of the chemical industry, the demand for hydrogen has been getting an important focus in the energy, input and environmental sectors. Since the two major methods used in obtaining hydrogen are steam and dry methane reforming reactions. The greatest challenge faced by hydrogen production reactions is to find long-term stable catalysts that are also resistant to carbon accumulation and selective to the formation of hydrogen gas. Besides lowering the cost, the utilization of catalytic supports has important role for the reforming reactions, increasing the chemical and thermal resistance during the processes, besides, it provides good dispersion of the active phase, avoiding avoiding the sinterization of the active phase, influencing positively the activity and stability of the catalyst. In this context, this work aims to use diatomite as catalytic support to disperse the metallic phases of Ni and Co, evaluating the catalysts obtained for the methane dry reforming process, as well as evaluating the effects of addition of Ce and La as promoters to the most effective catalysts. Monometallic and bimetallic Ni and Co catalysts were prepared with different active phase concentrations using the wet impregnation methodology. The support and the active phases were evaluated according to the following characterization methods: X-ray diffraction (XRD), adsorption and desorption of N<sub>2</sub>, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence (XRF), programmed reduction temperature (TPR) and scanning electron microscopy (SEM). The catalytic tests were performed in a quartz fixed bed differential reactor at 700°C. The products formed during a reaction were analyzed by gas chromatography. The results showed that the mono and bimetallic Ni and Co were formed. The catalyst with 8% of Ni and 2% of Co concentrations supported on diatomite showed good interaction with the support, low reduction temperature profile and and good stability over the 10h test. The catalyst containing 10% Ni had the greatest activity during this reaction. The use Ce or O promoters had no influence to the catalytic properties and led to a higher formation of coke. In all cases studied, the diatomite was shown to be chemical and thermally stable during the preparation of the catalysts and the catalytic test, being considered, therefore, an excellent support for the dry reforming reaction of methane.

**Keywords:** diatomite, nickel, cobalt, hydrogen and dry reforming.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda mundial de energia primária em 2012 e projeções futuras para 2040.....	16
Figura 2 - Ilustração do efeito estufa.....	21
Figura 3 - Porcentagens das emissões de (GEE) em alguns países.....	22
Figura 4 - Micrografia das morfologias da diatomita: a) globular, b) tubular e c) navicular...	38
Figura 5 – Fluxograma do processamento industrial da diatomita.....	39
Figura 6 - Fluxograma experimental da preparação dos catalisadores.....	46
Figura 7- a) Esquema da unidade de teste catalítico e b) Cromatógrafo a gás, Modelo Varian CP 3800, utilizado na reforma a seco do metano. ....	50
Figura 8 - Difratoograma das amotras da diatomita: a) não calcinada e b) calcinada.....	53
Figura 9 - Espectro na região do infravermelho da diatomita: a) não calcinada b) calcinada..	56
Figura 10 – Perfis de TGA e DTG. ....	58
Figura 11 - Isoterma de adsorção da diatomita a) não calcinada e b) calcinada. ....	59
Figura 12 - Micrografia da diatomita não calcinada.....	60
Figura 13 - Difratoograma de raios X dos catalisadores a) Ni <sub>10</sub> /D e b) Co <sub>10</sub> /D. ....	61
Figura 14 - Difratoograma de raios X dos catalisadores a) Ni <sub>2</sub> Co <sub>8</sub> /D, b) Ni <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> /D e c) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> /D. ....	62
Figura 15 - Difratoograma de raios X dos catalisadores a) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> /D e b) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> La <sub>2</sub> /D. ....	64
Figura 16 - Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores a) Ni <sub>10</sub> /D, b) Co <sub>10</sub> /D, c) Ni <sub>2</sub> Co <sub>8</sub> /D, d) Ni <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> /D, e) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> /D, f) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> /D e g) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> La <sub>2</sub> /D.....	66
Figura 17 - Perfis de redução dos catalisadores a) Ni <sub>10</sub> /D e b) Co <sub>10</sub> /D.....	68
Figura 18 - Perfil de redução do catalisador a) Ni <sub>2</sub> Co <sub>8</sub> /D, b) Ni <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> /D e c) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> /D. ....	70
Figura 19 - Perfis de redução dos catalisadores a) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> /D, b) D/Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> La <sub>2</sub> /D. ....	71
Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV dos catalisadores a) Ni <sub>10</sub> /D, b) Co <sub>10</sub> /D, c) Ni <sub>2</sub> Co <sub>8</sub> /D, d) Ni <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> /D, e) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> /D, f) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> /D e g) Ni <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> La <sub>2</sub> /D.....	73
Figura 21 - Conversão de CH <sub>4</sub> em função do tempo. ....	75
Figura 22 - Conversão de CO <sub>2</sub> em função do tempo. ....	75
Figura 23 - Rendimento a H <sub>2</sub> em função do tempo. ....	76
Figura 24 - Rendimento a CO em função do tempo.....	77
Figura 25 - Razão H <sub>2</sub> /CO dos catalisadores em função do tempo.....	77

Figura 26 - a) Conversão de CH<sub>4</sub>, b) conversão de CO<sub>2</sub>, c) rendimento a H<sub>2</sub>, d) rendimento a CO e e) razão H<sub>2</sub>/CO, durante 10 h na reforma a seco de metano em função do tempo com os catalisadores Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>/D, Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>/D e Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>La<sub>2</sub>/D. .... 80

Figura 27 – Difratoogramas de raios X dos catalisadores após a reação: a) Ni<sub>10</sub>/D, b) Co<sub>10</sub>/D, c) Ni<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>/D, d) Ni<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>/D e e) Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>/D, Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>/D e g) Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>La<sub>2</sub>/D..... 82

Figura 28 - Análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste de reforma. .... 84

Figura 29 - Micrografia dos catalisadores após o teste de reforma a) Ni<sub>10</sub>/D, b) Co<sub>10</sub>/D, c) Ni<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>/D, d) Ni<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>/D, e) Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>/D, f) Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>/D e g) Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>La<sub>2</sub>/D..... 85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações do hidrogênio em diversos tipos de indústria. ....	24
Tabela 2 – Aplicações da diatomita como suporte catalítico .....	41
Tabela 3 - Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores. ....	44
Tabela 4 - Concentração dos catalisadores e seus códigos.....	45
Tabela 5 – Fases presentes nos difratogramas das amostras da diatomita, ângulo de difração e números das fichas cristalográficas (JCPDS).....	54
Tabela 6 - Composição química (% óxidos) das amostras de diatomita não calcinada e calcinada. ....	55
Tabela 7- Dados dos grupos funcionais e suas posições das amostras de diatomita não calcinada e calcinada. ....	57
Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras de diatomita não calcinada e calcinada. ....	60
Tabela 9 - Fases presentes nos difratogramas dos catalisadores, ângulo de difração e número das fichas cristalográficas (JCPDS).....	65
Tabela 10 - Propriedades texturais dos catalisadores. ....	67
Tabela 11 – Correlação entre o catalisador contendo diatomita brasileira, alemã e americana. ....	79
Tabela 12 - Valores mínimos e máximos de conversões, rendimentos e razão H <sub>2</sub> /CO dos catalisadores na reação de reforma a seco do metano. ....	81
Tabela 13 - Fases presentes nos difratogramas dos catalisadores, ângulo de difração e número das fichas cristalográficas (JCPDS).....	83
Tabela 14 – Taxa de formação de carbono após a reação. ....	85



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AM – Anidrido maleico

CIF – *Crystallographic Information File*

DRX – Difração de raios-x

FRX – Fluorescência de raios X

GEE – Gases do efeito estufa

IEA – *International Energy Agency*

ICDD – *International Center for Diffraction Data*

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

RTP – Redução à temperatura programada

RSM – Reforma a seco do metano

TCD – *Thermal Conductivity Detector*

TGA – Análise termogravimétrica

$\Delta H^{\circ}_{298}$  – Entalpia padrão

$\theta$  – Ângulo de difração.

WGS – Water-Gas Shift

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>21</b>
3.1	EMISSÃO DE GASES NA ATMOSFERA	21
3.2	HIDROGÊNIO E SUAS APLICAÇÕES	23
3.3	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	25
3.3.1	<b>Oxidação parcial do metano</b>	<b>25</b>
3.3.2	<b>Reforma a vapor do metano</b>	<b>26</b>
3.3.3	<b>Reforma autotérmica do metano</b>	<b>28</b>
3.3.4	<b>Reforma a seco do metano</b>	<b>29</b>
3.4	CATALISADORES	31
3.4.1	<b>Catalisadores a base de Ni e Co</b>	<b>31</b>
3.4.2	<b>Suportes</b>	<b>33</b>
3.4.3	<b>Adição dos promotores La e Ce</b>	<b>34</b>
3.4.4	<b>Desativação dos catalisadores</b>	<b>35</b>
3.5	DIATOMITA	37
3.5.1	<b>Definição</b>	<b>37</b>
3.5.2	<b>Composição</b>	<b>37</b>
3.5.3	<b>Propriedades</b>	<b>38</b>
3.5.4	<b>Beneficiamento</b>	<b>39</b>
3.5.5	<b>Aplicações</b>	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>44</b>
4.1	MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS	44
4.2	PREPARAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES	44
4.2.1	<b>Suporte</b>	<b>44</b>
4.2.2	<b>Impregnação do suporte com as fases ativas Ni e Co e promotores Ce e La<sub>45</sub></b>	<b>45</b>
4.3	CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE E DOS CATALISADORES	47
4.3.1	<b>Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>47</b>

4.3.2	Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX).....	47
4.3.3	Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	47
4.3.4	Análise termogravimétrica (ATG).....	48
4.3.5	Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	48
4.3.6	Redução à Temperatura Programada (RTP).....	49
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	49
4.4	TESTE CATALÍTICO.....	50
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>53</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE.....	53
5.1.1	Difração de raios X (DRX) .....	53
5.1.2	Determinação da composição química .....	54
5.1.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	55
5.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	57
5.1.5	Propriedades texturais.....	58
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	60
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	61
5.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	61
5.2.2	Propriedades texturais.....	65
5.2.3	Redução à temperatura programada (RTP).....	67
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	72
5.3	TESTE DE REFORMA A SECO DO METANO.....	74
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS OS TESTES CATALÍTICOS .....	81
5.4.1	Difração de Raios X (DRX) .....	81
5.4.2	Análise termogravimétrica (ATG).....	83
5.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	85
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>88</b>
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>90</b>

---

---

# *Capítulo I*

## *Introdução*

---

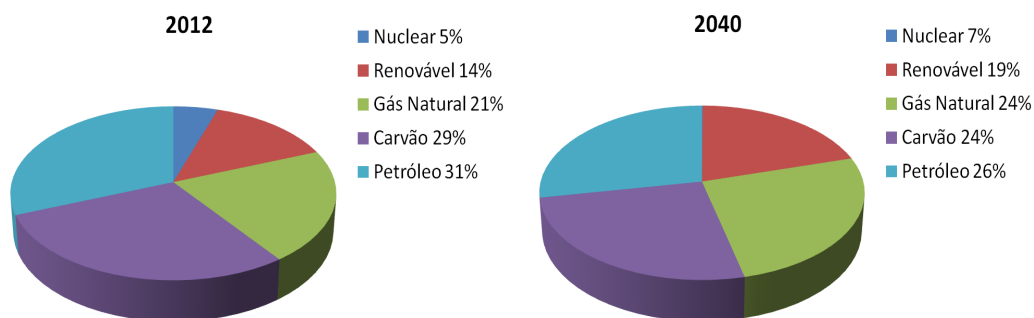
---

## 1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de energia é um fator essencial para o desenvolvimento econômico de sociedade. Dessa forma, os aspectos relacionados a este assunto vêm se tornado alvo de discussões entre a comunidade científica. Apesar do crescente avanço tecnológico da matriz energética a partir de fontes de energias renováveis, os combustíveis fósseis ainda representam grande parte da produção de energia, embora, promovam impactos negativos ao meio ambiente como, por exemplo, a emissão de gases que causam o efeito estufa (YILMAZ, 2017).

Nos dias atuais muitas são as preocupações relacionadas aos aspectos ambientais devido ao aquecimento global. O aumento no consumo de energia decorrente do crescimento populacional e o progresso industrial vêm causando grandes prejuízos ambientais para o planeta. A demanda global de energia primária vem crescendo consideravelmente e as projeções futuras são de aumentar o uso de energia renovável em detrimento do uso de combustíveis com alto teor de carbono como mostra a Figura 1 (IEA, 2014).

Figura 1 - Demanda mundial de energia primária em 2012 e projeções futuras para 2040.



Fonte: Adaptado de IEA (2014).

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), resultante de atividades humanas provenientes do grande consumo de combustíveis fósseis para obtenção de energia, potencializa os efeitos do aumento da temperatura em nosso planeta (HOSSAIN et al., 2016; ZOU et al., 2016). Buscando meios para mitigar os danos ao meio ambiente, o desenvolvimento de pesquisas que visam a utilizar fontes de energia limpa vem crescendo a cada dia.

Estudos estão sendo realizados para obter hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) a partir de fontes primárias de hidrocarbonetos como metano, etanol e compostos derivados de biomassa (GARCÍA-

LABIANO et al., 2015). Entre os vários processos que permitem a obtenção de H<sub>2</sub>, estão à reforma a vapor e a reforma a seco do metano. A reforma a vapor do gás natural (principal fonte de metano) é amplamente utilizada na indústria para obtenção de gás de síntese (ABBAS et al., 2017).

O processo de reforma a seco do metano é uma opção promissora, pois apresenta boa viabilidade econômica já que pode converter os dois principais gases do efeito estufa (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) em gás de síntese, conseqüentemente pode ser utilizado para produção de hidrogênio (SUMRUNRONNASAK et al., 2016). Este processo apresenta uma relação molar H<sub>2</sub>/CO mais baixa que a reforma a vapor, o que é favorável para a conversão em produtos de maior valor agregado como, por exemplo, hidrocarbonetos líquidos, através da reação de Fischer-Tropsch. Ambientalmente esta reação é atrativa porque ambos os gases, metano e dióxido de carbono, são parcialmente responsáveis pelo aquecimento global do planeta, causado principalmente pelo efeito estufa (HOSSAIN et al., 2016).

Um dos principais problemas envolvidos no processo de produção de hidrogênio é referente ao catalisador. O catalisador deve ser eficiente, proporcionar uma boa dispersão das partículas metálicas, evitar a sinterização, inibir a formação de coque e não elevar os custos do processo de produção (ZANOTELIA et al., 2014). Por apresentar alta atividade catalítica o níquel é o metal mais utilizado nas reações de reforma. Catalisadores bimetálicos são alvos de estudos recentes, visto que a combinação entre os metais pode melhorar as propriedades do catalisador, em especial Ni e Co (NABGAN et al., 2016). Os suportes catalíticos ajudam a dispersar as fases ativas além de proporcionar maior área específica, contribuindo com o melhor desempenho do catalisador. A diatomita vem se destacando como um suporte promissor na área de catálise, pois apresenta propriedades como alta resistência térmica e baixo custo (GUO et al., 2013; SHENG et al., 2016).

Neste contexto, este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica a respeito de emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, aplicações e produção de H<sub>2</sub>, catalisadores envolvidos no processo de obtenção de H<sub>2</sub>, sobre a diatomita e sua aplicação como suporte de catalisadores. Mostra a metodologia empregada na obtenção de catalisadores monometálicos e bimetálicos a base de Ni e Co suportados em diatomita para aplicação na reação de reforma a seco do metano. Além disso, discute os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores preparados e resultados dos testes de atividade catalítica para a reação em questão.

---

---

*Capítulo II*  
*Objetivos*

---

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores de Ni e Co suportados em diatomita, e avaliar suas atividades catalíticas na reforma a seco do metano. Analisar a adição de promotores de Ce e La no catalisador de melhor desempenho.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o suporte (diatomita);
- Obter catalisadores monometálicos e bimetalicos de Ni e Co e caracterizá-los;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de reforma a seco do metano;
- Estudar o efeito dos promotores Ce e La nas propriedades do catalisador de melhor desempenho.
- Estabelecer correlações entre os resultados de caracterização e a atividade catalítica;
- Destacar as características relevantes desses materiais para esse tipo de reação.



---

---

*Capítulo III*

*Revisão da Literatura*

---

---

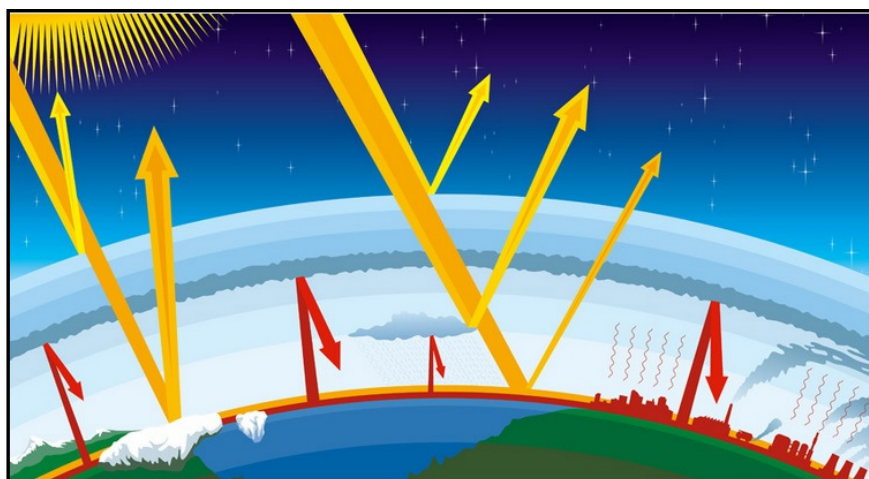
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é realizada uma revisão da literatura a respeito de emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, aplicações e produção de  $H_2$ , catalisadores envolvidos no processo de obtenção de  $H_2$ , sobre a diatomita e sua aplicação como suporte de catalisadores.

#### 3.1 EMISSÃO DE GASES NA ATMOSFERA

Com o desenvolvimento industrial e econômico veio o aumento no consumo de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, o crescimento das emissões de gases como o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) na atmosfera (CHEN et al., 2016). Em consequência disso, nos últimos anos a atenção da comunidade científica tem sido direcionada para os impactos causados pelo efeito estufa. O fenômeno ilustrado na Figura 2 trata de um processo natural para a manutenção da temperatura média do planeta. Dos raios solares que incidem sobre a Terra uma parte é absorvida pelo planeta e transformada em calor e a outra parte é refletida pelas nuvens e pela superfície terrestre, retornando ao espaço. A presença de gases denominados causadores do efeito estufa impedem a saída de calor dos raios que deveriam ser refletidos pela superfície terrestre, gerando uma instabilidade no balanço energético do planeta (OKTYABRSKIY et al., 2016). Esta instabilidade no balanço de energia do sistema terrestre causa uma série de alterações climáticas ao redor do planeta, a exemplo do aumento da temperatura média, aumento do nível do mar e eventos climáticos extremos (SILVA, 2009).

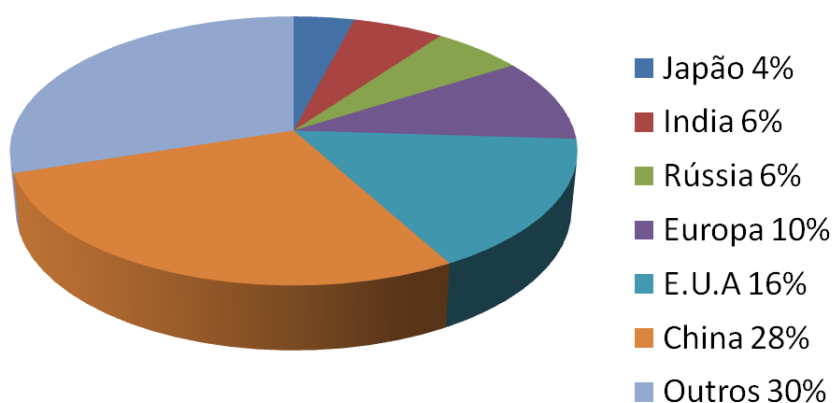
Figura 2 - Ilustração do efeito estufa.



Fonte: adaptado de Global warming and the greenhouse effect.

Os principais gases que contribuem para o aquecimento global são ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , e clorofluorcarbonos), os quais estão presentes na atmosfera em baixas concentrações. Embora uma boa parte das emissões dos gases do efeito estufa (GEE) seja proveniente de resíduos orgânicos antrópicos, a maior parte vem do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) do uso de combustíveis fósseis a partir da queima do carvão, petróleo e gás natural (LUO et al., 2013; e JIANG et al., 2016). A Figura 3 mostra um gráfico onde esta representada a participação de alguns países nas emissões de GEE segundo o Centro de Análise de Informações sobre o Dióxido de Carbono no Departamento de Energia dos EUA.

Figura 3 - Porcentagens das emissões de (GEE) em alguns países.



Fonte: Adaptado de BODEN, 2015.

Entre as atividades econômicas que mais produzem os gases responsáveis pelo GEE, podemos destacar o setor elétrico responsável por 25% das emissões, o setor de agricultura com 24%, a indústria com 21%, o transporte com 14%, o comércio e as residências com 6% e outros com 10% (IPCC 2014; IEA 2015; BIGERNA et al., 2017).

Segundo as estimativas anuais de emissões de efeito estufa no Brasil (MCT, 2014), a contribuição dos diferentes setores envolvidos foi de 37% proveniente da produção de energia, 4% do tratamento de resíduos, 7% de processos industriais, 37% da agropecuária e 15% do uso da terra e florestas.

Com a preocupação dos danos provocados pelo efeito estufa houve um aumento de pesquisas científicas que visam a minimizar as consequências deste fenômeno (SANTOS e RONCONI, 2014). Para auxiliar as pesquisas alguns critérios importantes devem ser levados em consideração, como:

- Investigar a principal fonte de emissão de CO<sub>2</sub> e determinar o seu efeito sobre o ambiente;
- Avaliar o tipo de tecnologia disponível e adaptá-las para serem utilizadas visando a minimizar as emissões;
- Aperfeiçoar idéias para a utilização de CO<sub>2</sub> como matéria-prima na produção de bioderivados na indústria química.

Utilizar fontes de energia renovável sem dúvida pode ser a melhor opção para os problemas ambientais, principalmente quando envolve a reutilização de CO<sub>2</sub> no ciclo de carbono. A utilização do hidrogênio como vetor energético também vem ganhando espaço como fonte de energia ambientalmente aceitável. Existem também métodos eficazes para solucionar os problemas ambientais, como por exemplo, a utilização de tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (LI et al., 2017; RAFIEE et al., 2017). Esse processo é capaz de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera em até 20% (OLAJIRE, 2010).

### 3.2 HIDROGÊNIO E SUAS APLICAÇÕES

A energia é um agente que impulsiona o desenvolvimento econômico e social no mundo. Portanto, muitas tecnologias são desenvolvidas para garantir seu fornecimento contínuo visando à sustentabilidade do sistema energético. Com o intuito de gerar novas possibilidades para substituir a produção de energia a partir do petróleo, o hidrogênio se tornou uma fonte de energia viável, pois apresenta características importantes como alto poder calorífico e utilidade como combustível limpo (ORTIZ et al., 2016). O hidrogênio (H<sub>2</sub>) é um gás incolor, inodoro, insípido. Esse gás vem sendo considerado como uma alternativa energética promissora para minimizar os problemas relacionados à poluição ambiental, pois é uma importante fonte de energia (SAHINER, 2017). Entretanto, ele não é encontrado na natureza na forma livre, uma vez que ele se encontra normalmente ligado a algum outro elemento químico, portanto é necessário o desenvolvimento de tecnologias para obtenção de H<sub>2</sub> livre (PALMA et al., 2017).

O hidrogênio é um transportador de energia e pode contribuir para superar os problemas da possível escassez das reservas de combustíveis fósseis, da segurança do abastecimento energético e do aquecimento global. A utilização do hidrogênio como fonte de energia em substituição aos combustíveis fósseis está deixando de ser uma perspectiva para se tornar uma realidade. Atualmente existem várias opções para se obter H<sub>2</sub> a partir do metanol, etanol e metano (MA et al., 2016; SAAD e WILLIAMS, 2017).

Além de apresentar benefícios como vetor energético, o hidrogênio também serve de matéria-prima importante e com alto valor agregado nas indústrias químicas e do petróleo (CARRARA et al., 2010; RAHMOUNI et al., 2017). No entanto, são encontrados alguns obstáculos no estabelecimento deste seguimento na economia, como a forma de armazenagem, o fornecimento e o transporte do hidrogênio (DURBIN et al., 2013; NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017; AL-ZAREER et al., 2017; AL-SHARAFI et al., 2017).

Tendo em vista seu amplo potencial de aplicação, existe um grande interesse dos pesquisadores em viabilizar a produção de H<sub>2</sub>, motivado tanto pelo possível esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis, reduzir drasticamente os efeitos das emissões de CO<sub>2</sub> e insumo para a indústria química. A Tabela 1 apresenta algumas aplicações do hidrogênio nos diferentes tipos de indústria. Deste modo, o país está engajado na implantação de projetos para obter o hidrogênio tendo em vista os aspectos econômicos e ambientais, contribuindo para o desenvolvimento mundial (JONKER et al., 2015).

Tabela 1 – Aplicações do hidrogênio em diversos tipos de indústria.

<b>Tipos de indústria</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Fonte de pesquisa</b>
<b>Indústria do petróleo</b>	Hidrocraqueamento de combustíveis em benzeno, tolueno e xileno	UPARE et al., 2017.
<b>Processos químicos</b>	Produção de metanol	MATZEN E DEMIREL, 2016.
<b>Indústria de alimentos</b>	Hidrogenação de Óleos e Gorduras	PINHO et al., 2013.
<b>Indústria metalúrgica</b>	Atua na maleabilidade de vidros metálicos a granel	GRANATA et al., 2015.
<b>Indústria energia</b>	Estabilidade o eletrodo da célula a combustível por oxidação	LI et al. 2013.

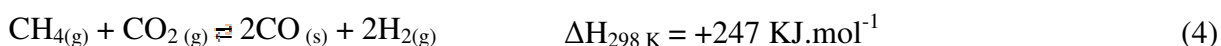
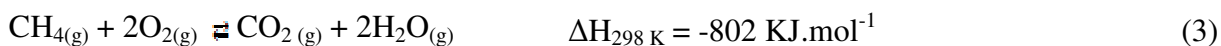
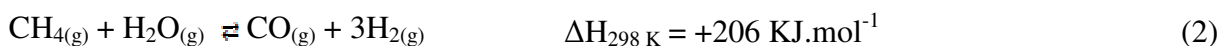
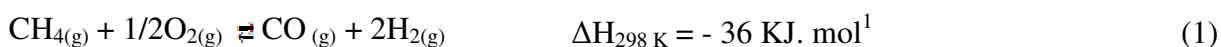
### 3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Tecnologias importantes a partir de derivados fósseis são empregadas em larga escala para a produção de H<sub>2</sub>, como as reações de oxidação parcial que promovem a decomposição do metano para obter gás de síntese. As reações de reforma do metano mais comuns para obter o hidrogênio são: reforma a vapor, reforma autotérmica e reforma a seco (ALVES et al., 2013; CESÁRIO et al., 2015).

#### 3.3.1 Oxidação parcial do metano

Em virtude de ser um processo que requer menor consumo de energia, o que reduz os custos da operação, a oxidação parcial do metano é a forma mais eficiente de produzir gás de síntese, pois apresenta uma redução de energia em torno de 10-15% em comparação com os outros processos de reforma (BOUKHA et al., 2016). Esta reação exotérmica é capaz de fornecer alta conversão de CH<sub>4</sub>, alta produção de gás de síntese e apresenta uma razão H<sub>2</sub>/CO=2. A reação global do processo de oxidação parcial do metano está apresentada na reação 1 (ROSENO et al., 2016). Este processo é responsável pela produção em pequena escala industrial de hidrogênio (PEYMANI et al., 2016). Uma desvantagem desse processo é a necessidade de utilizar O<sub>2</sub> puro, que pode ser um problema do ponto de vista econômico (SINGHA et al., 2017).

As principais reações que ocorrem paralelamente são: a reforma a vapor do metano (reação 2); a oxidação total do metano (reação 3); e a reforma a seco do metano (reação 4) (VORONTSOV et al., 2014).



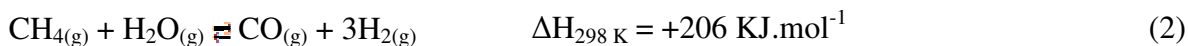
Zagaynov (2016) testaram a atividade e seletividade dos catalisadores Ni e Co na produção de gás de síntese por oxidação parcial e por reforma a seco do metano. Os catalisadores foram obtidos por um método simples de co-precipitação. A atividade catalítica foi avaliada com temperaturas entre 840 °C a 980 °C e com velocidades espaciais (VGHS) de 10 e 12 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos indicaram que os catalisadores contendo Ni, Co e Ni-

Co(Ni/Co = 1/1 mol) demonstraram alta atividade. Foi estabelecido que a estrutura mesoporosa inicial dos catalisadores sofre transformação após oxidação parcial e reforma a seco do metano, mas estes sistemas demonstraram conversão seletividade estáveis e durante o teste catalítico. Seus resultados mostraram que amostras contendo Co e Ni-Co eram mais ativas na oxidação parcial do metano, enquanto que o sistema contendo Ni era mais ativo na reforma a seco do metano. Estes resultados podem estar ligados à influência específica do suporte à base de céria.

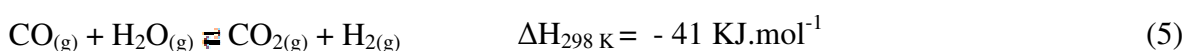
Gil-Calvo (2017) investigaram catalisadores de aluminato de níquel com uma deficiência de Ni (correspondendo a uma razão molar de Ni/Al na gama de 0,13-0,50) para a oxidação parcial de metano, sob diferentes condições de operação em termos de temperatura, velocidade espacial e tempo. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação, com massa de Ni que variaram entre 11 e 31%. Os pós obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas de caracterização. A atividade catalítica foi avaliada em duas temperaturas diferentes de 650 °C e 700 °C e com velocidades espaciais (VGHS) de 38,4 e 60 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Os resultados indicaram que houve uma considerável mudança nas áreas específicas dos catalisadores. Verificou-se que o desempenho catalítico das amostras poderia ser otimizado para uma razão molar Ni/Al de 0,25, o que corresponde a uma carga de metal de 19% em massa de Ni. A atividade de oxidação parcial foi associada com a notável atividade das partículas de níquel derivadas de cátions Ni<sup>2+</sup> com uma ocupação preferencial de sítios octaédricos na rede do óxido. O comportamento catalítico das amostras foram comprovados pelas notáveis atividades e estabilidades sob condições de reação severas com uma perda reduzida de rendimento de hidrogênio.

### 3.3.2 Reforma a vapor do metano

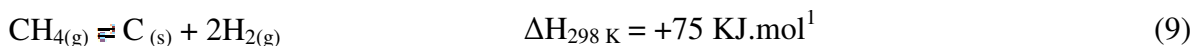
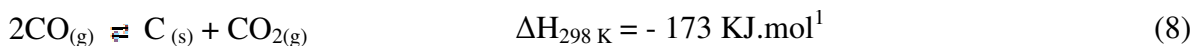
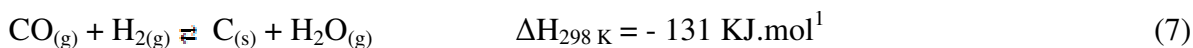
Uma das importantes tecnologias voltadas para produção do hidrogênio é a reforma a vapor do metano. Esse processo consiste numa reação endotérmica que converte o metano em gás de síntese (NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017). Esta reação pode ser limitada termodinamicamente por efeito de temperatura, uma vez que requer uma grande quantidade de calor. Esta reação é geralmente operada na indústria em temperaturas superiores a 800°C e apresenta uma razão H<sub>2</sub>/CO igual a 3, favorecendo a produção de hidrogênio (ANTZARA et al., 2016), como mostra a reação 2.



A reação de reforma a vapor do metano é um processo complexo, no qual, durante a formação do gás de síntese o monóxido de carbono reage com vapor de água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio, esse processo é chamado de reação de deslocamento gás-água WGS (Water-Gas Shift), ilustrada na reação 5 (ALI et al., 2016; NGUYEN et al., 2016). A reação 6 apresenta a reação de metanação que também está envolvida no processo de reforma a vapor (TABRIZI et al., 2015; FARSI e MANSOURI, 2016).



Outras reações podem ocorrer levando à formação de coque através de reações como a hidrogenação do CO (reação 7), reação de desproporcionamento do CO conhecida como reação de Boudouard (reação 8) e a decomposição do metano (reação 9) (LEVALLEY et al., 2015; GROßMANN et al., 2016).



Muitos trabalhos de pesquisa científica na área de reforma a vapor do metano buscaram encontrar catalisadores que fossem mais estáveis e seletivos em baixas temperaturas. Le Valley (2015) investigaram a eficiência de catalisadores de níquel suportado em óxido misto de Ce/Zr/Zn nas reações de reforma a vapor do metano. A atividade e estabilidade catalítica foram avaliadas numa faixa de temperatura entre 550 °C e 750 °C, com uma velocidade espacial (VGHS) de 40 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que a adição de zinco diminuiu a área específica e a atividade dos catalisadores na reação, embora tenha aumentado a atividade da reação WGS. Os catalisadores apresentaram melhor seletividade a dióxido de carbono e produção de H<sub>2</sub>. A presença do zinco também aumentou a resistência à deposição de carbono. O catalisador Ce/Zr/Zn contendo com 10% de Ni apresentou elevada seletividade a CO<sub>2</sub>.



Katheria (2016) investigaram o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades físico-químicas do catalisador de níquel suportado em aluminato de magnésio, bem como a atividade e a estabilidade do catalisador na reação de reformar a vapor do metano. A temperatura de calcinação do catalisador variou entre 350°C a 1000°C e a pressão do reator variou entre 1 a 10 bar a 600°C. Os testes catalíticos foram realizados durante 8 h a uma temperatura de 850 °C, com uma velocidade espacial (VGHS) de 0,34 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que o aumento na temperatura de calcinação resultou na diminuição da dimensão dos cristalitos de níquel e do grau de redução. A diminuição da dimensão do cristalito de níquel de 12,2 nm para 8,8 nm ao aumentar a temperatura de calcinação de 350°C a 1000°C foi atribuída à formação de uma solução sólida de óxido de níquel com o efeito de suporte e de ancoragem que impediu a sinterização das partículas de níquel. Observou-se a formação da fase de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os resultados da conversão e da estabilidade foram afetadas pela pressão total, onde notou-se que com o aumento da pressão os catalisadores calcinados a 650°C sofreram desativação. A conversão e estabilidade foram mais elevadas para o catalisador calcinado a 850°C.

### 3.3.3 Reforma autotérmica do metano

Devido às limitações energéticas envolvidas nas reações de reforma a vapor do metano novas rotas foram criadas para aumentar a eficiência da produção de gás de síntese. O processo de reforma autotérmica consiste na junção das reações de reforma a vapor e oxidação parcial, onde o hidrocarboneto é convertido numa mistura de H<sub>2</sub> e CO. Nesse processo o calor fornecido da reação de oxidação parcial é utilizado pela reação de reforma a vapor, diminuindo assim o consumo de energia durante a reação (MURMURA et al., 2016).

As principais reações envolvidas no processo estão descritas a partir das seguintes reações: Reação 1-oxidação parcial do metano; Reação 2-reforma a vapor do metano; e Reação 5 de deslocamento gás-água (WGS) (MEIBNER et al., 2016).



Na reforma autotérmica ocorre uma reação endotérmica e duas reações exotérmicas de modo que a troca de calor que acontece durante o processo favorece o controle de temperatura, aumentando a eficiência do método (MOTA et al., 2016; SOUZA et al., 2014). A razão  $H_2/CO$  nesse processo proporciona um maior rendimento na produção de  $H_2$  com um consumo de  $O_2$  menor, em contrapartida, há limitações quanto à utilização de  $O_2$  em escala industrial (ALVES et al., 2013).

Na reação de reforma autotérmica é possível ajustar a razão  $H_2/CO$  no gás de síntese produzido a partir da relação  $CH_4/O_2/H_2O$  na alimentação, de forma a alcançar um direcionamento para a síntese do produto desejado (YAN et al., 2015). É possível regular as limitações autotérmicas aumentando a razão  $H_2O/CH_4$  para melhorar a produção de hidrogênio. Para tanto, é importante determinar os parâmetros operacionais do processo que podem levar à transições indesejadas para manter a estabilidade da reação (MANCUSI et al., 2015).

Diversos trabalhos foram realizados para avaliar o processo de reforma autotérmica do metano. Sepehri (2016) estudaram o efeito dos promotores La, Ce, Sr e Zr nas propriedades catalíticas e estruturais de catalisadores de Ni suportados em  $Al_2O_3$  nas reações de reforma autotérmica do metano. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, BET, UV-Visível, TPR, TPO e MEV antes e após a reação. O desempenho catalítico foi avaliado em diferentes temperaturas entre  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e a velocidade espacial (V<sub>GHS</sub>) utilizada foi de  $22\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os resultados obtidos mostraram que o suporte apresentou área superficial específica elevada de  $220\text{ m}^2/\text{g}$ . A adição de uma pequena quantidade de 3% em massa dos promotores Sr, Zr e Ce no suporte aumentou a área específica do catalisador, enquanto que a adição de La não apresentou nenhum efeito considerável. Os resultados indicaram que a adição dos promotores Sr, Ce e La provocaram uma maior dispersão de níquel no suporte, enquanto que a adição de Zr ao suporte melhorou a redutibilidade do catalisador de Ni. O catalisador contendo Ce promoveu a maior atividade durante o processo de reforma. Além disso, todos os catalisadores exibiram elevada estabilidade catalítica e não foi observada a formação de carbono nas superfícies dos catalisadores.

### 3.3.4 Reforma a seco do metano

A reação de reforma do metano com dióxido de carbono também conhecida como reforma a seco do metano é o processo que apresenta maior relevância econômica, industrial e ambiental dentre os processos de reforma, pois, pode converter os principais gases responsáveis pelo efeito estufa  $CH_4$  e  $CO_2$  em  $H_2$  e  $CO$  (gás de síntese) com baixa razão molar

de H<sub>2</sub>/CO (WANG et al., 2016; LUISETTO et al., 2017; ZHANG et al., 2015). Adicionalmente, o gás de síntese obtido desta reação pode ser convertido em produtos químicos com alto valor agregado (BAKTASH et al., 2015). A reforma a seco do metano é uma reação endotérmica como mostra a reação 4, que requer temperaturas elevadas, cerca de 800 a 1000°C (YABE et al., 2017; NIU et al., 2016).



Assim como nos outros processos, na reforma a seco é termodinamicamente possível a ocorrência de reações paralelas. Algumas limitações como a rápida desativação do catalisador por deposição de carbono são representadas pela reação de hidrogenação do CO (reação 7), reação de Boudouard (reação 8) e reação de decomposição do metano (reação 9) (MORADI et al., 2016; CHALLIWALA et al., 2017; SCHWENGBER et al., 2016).



Para minimizar obstáculos como a formação de coque, é necessário ajustar alguns parâmetros do processo de reforma como: temperatura, vazão, suporte e fase ativa (ROSEN et al., 2016). Os metais mais estudados nas reações de reforma a seco do metano são à base de ligas formadas a partir de Ni, Co, Cu e Fe (WU et al., 2015; THEOFANIDIS et al., 2016; HOSSAIN et al., 2016). Metais nobres como Rh, Ru e Pt também são bastante utilizados, embora apresentem alto custo (CAPRARIIS et al., 2016). A escolha do suporte que proporcione uma maior área específica também contribui para melhorar o desempenho do catalisador, entre eles podemos citar SiO<sub>2</sub>, SBA-15, LaNiO<sub>3</sub>, (ZHENG et al., 2015; GÁLVEZ et al., 2015; GAO et al., 2015).

Omogrebe (2017) investigaram o desempenho do catalisador contendo 10% em massa de Ni suportado em SBA-15 variando as condições do processo de reforma a seco do metano, como a pressão parcial e a temperatura de reação. Os testes de reforma do metano foram realizados sob pressão atmosférica e razões de volume CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> variando entre 3:1 a 1:3 e com temperatura variando entre 923 a 1023K, com velocidade espacial (VGHS) utilizada foi

de  $24 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Os resultados mostraram que o tamanho médio de cristalito encontrado para o NiO foi de 27 nm, e o catalisador Ni/SBA-15 apresentou uma elevada área específica de  $444,96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . O RTP mostrou que as partículas de NiO foram reduzidas para fase  $\text{Ni}^0$  com um grau de redução de cerca de 90,1%. A atividade do catalisador permaneceu estável durante 4 h, uma ligeira queda na atividade foi observada a 923K provavelmente devido ao depósito de carbono formado pela reação de decomposição do  $\text{CH}_4$ . As conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  aumentaram com o aumento da temperatura de reação e atingiram cerca de 91% e 94%, respectivamente. As conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  diminuíram significativamente com o aumento da pressão parcial de  $\text{CH}_4$  devido ao aumento da taxa de formação de carbono através da reação de craqueamento do metano. A caracterização do catalisador após a reação mostrou que a fase ativa de Ni não sofreu oxidação durante a reação de reforma seco do metano.

Luisetto (2017) desenvolveram catalisadores contendo 10% em massa de Ni, promovidos com 0,5% em massa de Ru suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para serem avaliados frente à reação de reforma a seco do metano. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida, e também, com uma combinação de métodos de impregnação por lavagem em camada úmida para monólitos de cordierita. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, adsorção de  $\text{N}_2$ , RTP- $\text{H}_2$ , TEM, SEM, XPS. Os testes de reforma a seco do metano foram realizados utilizando uma faixa de temperatura de 600 a 800°C, com velocidade espacial (VGHS) de  $0,18 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Os resultados mostraram que o catalisador Ni-Ru foi inicialmente mais ativo e apresentou melhor estabilidade durante as 12 h de reação, do que o catalisador monometálico de Ni, indicando o efeito positivo do Ru na manutenção do Ni. O catalisador contendo apenas Ni desativou devido à formação de coque. O metal Ru se comportou como bom promotor, se mostrou eficiente quando associado ao Ni para as reações de reforma a seco do metano.

### 3.4 CATALISADORES

#### 3.4.1 Catalisadores a base de Ni e Co

Catalisadores são ferramentas indispensáveis que favorecem os mecanismos das reformas catalíticas, diminuindo os custos e aumentando a eficiência dos processos. Devido às condições termodinâmicas a reação de reforma a seco do metano apresenta alguns obstáculos como a deposição de carbono, a sinterização das partículas dos metais, a fraca interação entre fase metálica e o suporte pode levar à desativação rápida devido à aglomeração das espécies

do metal ativo. Para tanto, a escolha do suporte é uma etapa fundamental para se alcançar altas conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (ZANOTELI et al., 2014; ZHANG et al., 2017).

Desta forma, pesquisas realizadas na área de reforma a seco do metano buscam desenvolver catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis. Catalisadores a base de metais nobres, como Ru, Rh, Pt e Au são muito utilizados nas reações de reforma a seco, pois apresentam boa atividade e alta resistência à deposição de carbono (WU et al., 2014; NÉMETH et al., 2015; YU et al., 2016; LI et al., 2017). Entretanto, esses metais elevam os custos dos processos, por isso, os metais dos grupos 8, 9 e 10, como Ni, Fe e Co, são utilizados com frequência em substituição aos metais nobres, por serem bastante reativos, de baixo custo e por apresentarem alta disponibilidade (CAPRARIIS et al., 2016). Embora seja propenso a formar coque, a literatura aponta o níquel como sendo o metal mais utilizado nas reações de reforma a seco do metano, pois além de ser muito ativo, apresenta alta capacidade de quebrar ligações C-H (METTE et al., 2015; WANG, et al., 2017). A fim de melhorar as propriedades dos catalisadores alguns aspectos devem ser considerados, como o método de preparação, a escolha da composição e/ou a adição de um segundo metal (DRIF et al., 2015; TSOUKALOU et al., 2016). O cobalto é um metal barato e de fácil disponibilidade. Portanto, é um forte candidato para se combinar com níquel na obtenção de catalisadores bimetálicos (NABGAN et al., 2016).

Desta forma, Wolfbeisser (2016) avaliaram o desempenho de catalisadores a base de níquel suportados em óxidos mistos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  preparados por diferentes métodos de síntese, assim como Ni-ZrO<sub>2</sub> e Ni-CeO<sub>2</sub> na reforma a seco do metano. As propriedades estruturais foram estudadas por adsorção de N<sub>2</sub> e DRX. A preparação de óxido misto por coprecipitação resultou em catalisadores com mais alta área esécfica, quando comparado ao ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> puro. A reação de reforma a seco do metano ocorreu em uma temperatura de 600 °C com uma velocidade espacial (VGHS) utilizada foi de 30 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. A análise XRD mostrou a formação de diferentes soluções sólidas  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . O catalisador preparado por coprecipitação assistida por tensoativo não se mostrou ativo para a reforma a seco, provavelmente devido à encapsulamento de partículas de Ni por partículas de céria-zircônia, como revelado pela quimisorção de H<sub>2</sub>. Claramente, a atividade do catalisador depende fortemente da preparação e da composição da fase resultante. O catalisador de Ni-ZrO<sub>2</sub> não apresentou boa atividade e estabilidade quando comparado ao catalisador de Ni suportado por céria-zircônia. Entretanto, a formação de filamentos de carbono foi fortemente reduzida. Conseqüentemente, o uso de céria-zircônia como material de suporte diminui o risco de bloqueio do tubo do reator.

Liu (2016) prepararam catalisadores de níquel suportados em argila tunisina modificada com Fe e Cu para a reforma a seco do metano. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, de redução a temperatura programada e dessorção à temperatura programada. Os catalisadores foram reduzidos a 800- 900 °C antes dos testes de RSM e a velocidade espacial (VGHS) utilizada foi de 20 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.. Os catalisadores reduzidos a 800°C apresentaram melhor desempenho catalítico do que os reduzidos a 900°C. Os catalisadores preparados com a argila modificada com Cu produziram os maiores níveis de conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, com valores de conversão de CO<sub>2</sub> próximos de 72%, e razão H<sub>2</sub>/CO próxima de 1.

### 3.4.2 Suportes

Os suportes são conhecidos por desempenharem um papel muito importante nas reações catalíticas, pois são utilizados para dispersar a fase ativa, aumentar a área específica, melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica, afetando significativamente as propriedades do catalisador. (YAO et al., 2017). Os materiais empregados como suportes para as reações de reforma do metano devem apresentar, portanto, resistência mecânica, boa estabilidade térmica, alto volume de poros e baixa sinterização (FANG et al., 2016). Várias pesquisas foram realizadas para investigar a interação entre o suporte e a fase ativa (ZHAO et al., 2016). Materiais como alumina e sílica são alguns dos suportes bastante utilizados na reação de reforma seco do metano, além do MgO, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA-15 (KARAM et al., 2017; Li et al., 2017; SINGHA et al., 2016). A literatura indica que uma dispersão elevada das espécies metálicas pode limitar a deposição de coque. Para tanto, o efeito dos suportes têm sido amplamente investigados. Embora haja diversos estudos na literatura sobre o uso de diferentes suportes na reação de reforma a seco do metano, encontramos apenas um trabalho realizador por Jabbour (2015), que apresentaram a possibilidade de diatomita como suporte para essa reação. Isto indica que a diatomita por apresentar características importantes que se enquadram nas propriedades de um suporte catalítico, merece ser melhor estudada para este fim, o que será melhor discutido no parágrafo 3.5.5.

Ay e Üner (2015) avaliaram a atividade de catalisadores monometálicos e bimetálicos de Ni e Co suportados em Céria. As amostras foram preparadas por método de impregnação úmida e foram calcinados em duas temperaturas diferentes 700 e 900°C. Em seguida, foram submetidos as reações de reforma a seco do metano em uma temperatura de 700 °C. A atividade do catalisador monometálico de Ni diminuiu com o aumento da temperatura de

calcinação, acompanhada por uma diminuição na deposição de coque. Enquanto que os catalisadores bimetálicos de Ni-Co/CeO<sub>2</sub> exibiram atividades elevadas, os catalisadores Co/CeO<sub>2</sub> calcinados nas duas temperaturas exibiram baixa atividade. Esse resultado foi atribuído a uma forte interação com suporte. Observou-se a diversidade das estruturas de carbono depositadas em termos de morfologia (filamentos longos retos, filamentos emaranhados altamente enredados e encaracolados, filamentos com estrutura semelhante a uma articulação e cebolas de carbono). Além do acúmulo de carbono, o que causou a desativação é devido à perda de sítios ativos.

Chen (2017) obtiveram catalisadores de Ni e La suportados em sílica pelo método sol-gel, para serem testados na reforma a seco do metano. A atividade e estabilidade dos catalisadores foram avaliadas em temperaturas entre 600 °C e 800 °C, a velocidade espacial (VGHS) utilizada foi de 72 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que o catalisador de Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> exibiu elevada atividade e excelente estabilidade frente a reação de reforma a seco do metano apresentando seletividade a H<sub>2</sub>, de quase 100%, e uma razão molar H<sub>2</sub>/CO superior a 0,98. A adição de La no catalisador Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> não só melhorou a dispersão dos cristalitos de Ni e a taxa de reação dos sítios ativos, como também inibiu fortemente a reação de WGS, reduzindo o consumo de H<sub>2</sub>, o que resultou numa razão H<sub>2</sub>/CO próxima de 1.

### 3.4.3 Adição dos promotores La e Ce

As reações paralelas que ocorrem nos processos de reforma contribuem para a redução das conversões do metano. Contudo, uma vasta gama de catalisadores foram estudados para serem utilizados nas reações de reforma a seco do metano, embora muito desses catalisadores apresentassem uma rápida desativação, que causava a diminuição da atividade catalítica. (GHODS et al., 2016; REN et al., 2017). Assim sendo, novas pesquisas são necessárias para desenvolver catalisadores mais resistentes a sinterização e ao coque.

Embora catalisadores obtidos a partir de metais nobres e níquel sejam eficientes, as vezes é preciso utilizar algumas técnicas para melhorar o desempenho do catalisador que possam impedir a desativação do mesmo. A adição de promotores pode influenciar na acidez e basicidade, como também ajuda a dispersar a fase ativa, melhorando a interação metal-suporte, contribuindo para reduzir a aglomeração de partículas metálicas e, conseqüentemente, limitando a deposição de carbono. Todos esses efeitos podem aumentar a vida útil do catalisador (ALIPOUR et al., 2014).

Os metais de transição Ce e La são largamente empregados como promotores nas reações de reforma visando a aumentar a eficiência dos catalisadores ( DEBEK et al., 2016). As espécies de Ce podem melhorar a estabilidade térmica do catalisador, devido às suas características de armazenamento de oxigênio e inibição da sinterização (YONG-ZHAO et al., 2013; SILVA et al., 2014). O lantânio é amplamente usado nas reações de reforma do metano. Pesquisas indicam que a adição desse metal em catalisadores de níquel melhora a atividade catalítica por aumentar a quantidade de sítios básicos. (PENG et al., 2013; AKRI et al., 2017).

Lucrédio (2009) avaliaram catalisadores de Co/Mg/Al promovido com Ce e La para a reforma a vapor do metano. A adição dos promotores foi realizada por troca iônica. Os óxidos foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (EFX), que confirmou a presença das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  na forma livre na superfície, e interagindo com Mg e Al na forma de solução sólida. O teste catalítico foi realizado em uma temperatura de 750 °C e a velocidade espacial (VGHS) utilizada foi de  $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . Os catalisadores mostraram uma grande afinidade com água e foram imediatamente desativados por oxidação dos sítios com razão molar elevada de  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 4:1$ . Na relação estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:1$  os catalisadores foram ativos e apresentaram baixa deposição de carbono durante o tempo de reação testado. Também foi realizado um ensaio com relação molar de baixa carga  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 0,5:1$  para avaliar a estabilidade dos catalisadores por decomposição de  $\text{CH}_4$ , onde todos os catalisadores foram estáveis durante as 6h de reação. A presença dos promotores levou a uma menor deposição de carbono.

#### **3.4.4 Desativação dos catalisadores**

Atualmente o  $\text{H}_2$  pode ser obtido por diversos processos químicos mencionados anteriormente, que a visam diminuir os impactos ambientais causados por gases poluentes. Catalisadores são materiais utilizados para melhorar o rendimento desses processos, no entanto, o principal problema enfrentado pelos pesquisadores para produzir  $\text{H}_2$  com alto rendimento está relacionado com a desativação rápida dos catalisadores por causa da sinterização dos sítios ativos metálicos, bem como pela deposição de carbono (SOUSA et al., 2012). Embora esta desativação represente uma questão econômica importante em muitos processos, a formação de carbono é um dos fenômenos básicos que ocorre nas reações químicas envolvendo hidrocarbonetos (CHEIN et al., 2015, BARBARIAS et al., 2016).



A formação de filamentos de carbono ocorre principalmente em catalisadores de níquel, decorrente das seguintes reações: reação de Boudouard, onde os produtos formados são o C e o CO<sub>2</sub>, e decomposição do metano, em que os produtos são C e H<sub>2</sub>, representadas nas reações 8 e 9 respectivamente (QUITETE et al., 2014; DING et al., 2015).

Para diminuir a taxa de desativação ou restaurar a atividade catalítica do catalisador, faz-se necessário avaliar alguns parâmetros para adaptar as propriedades do catalisador, como a fase ativa, textura, difusividade, ajuste das condições de reação (PEREA et al., 2017; ZHOU et al., 2017).

A literatura apresenta diferentes estudos realizados com a finalidade de mitigar a formação de coque. Como por exemplo no estudo realizado por Zubenko (2017) onde os autores obtiveram catalisadores do tipo perovskita de ferro e lantânio (LaFeO<sub>3</sub>), que foram posteriormente impregnadas com Ni e Re. Sob condições redutoras, estes precursores formaram uma liga Ni-Re que se mostrou ativa e estável sob condições de reforma seca do metano. O processo de cristalização na fase sólida foi investigada por DRX *in situ* e comparado com a redução a temperatura programada de cada precursor. A atividade e estabilidade do catalisador foram medidas entre as temperaturas de 750 °C e 900 °C com uma velocidade espacial (VGHS) de 0,034 L.h<sup>-1</sup>. g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Os resultados não indicaram nenhuma sinterização ou acúmulo de carbono após 70 h de análise. Observou-se ainda, que devido à forte interação metal-suporte, todos os catalisadores se mostraram promissores frente ao processo de reforma a seco do metano, com conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> próximas de 100% e razão molar H<sub>2</sub>/CO próximas de 1.

Zhang (2016) avaliaram o desempenho do catalisador Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente à reforma a seco do metano. O catalisador foi obtido pelo método hidrotermal e foi caracterizado pelas técnicas de adsorção de N<sub>2</sub>, RTP, DRX, SEM, TGA e análise TEM. O teste catalítico foi realizado sob três temperaturas 823 K, 923 K e 1023 K com uma velocidade espacial (VGHS) igual a 60 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Os resultados indicaram que o catalisador Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteve conversão de CH<sub>4</sub> de 52%, superior à do catalisador Ni/MgO que foi de 15%, com excelente estabilidade durante a reação, em uma temperatura de 923K. Os efeitos de diferentes proporções de Mg e Al foram investigados para compreender a atividade catalítica e a formação de coque dos catalisadores obtidos. Os resultados mostraram que a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO favoreceu a formação da fase de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é estável e poderia efetivamente aumentar a adsorção de CO<sub>2</sub> devido ao aumento dos sítios básicos na superfície do catalisador, contribuindo para maior atividade e melhor estabilidade do catalisador. O

catalisador Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma baixa deposição de carbono, o que contribuiu para a excelente estabilidade durante a reação de reforma seca.

## 3.5 DIATOMITA

### 3.5.1 Definição

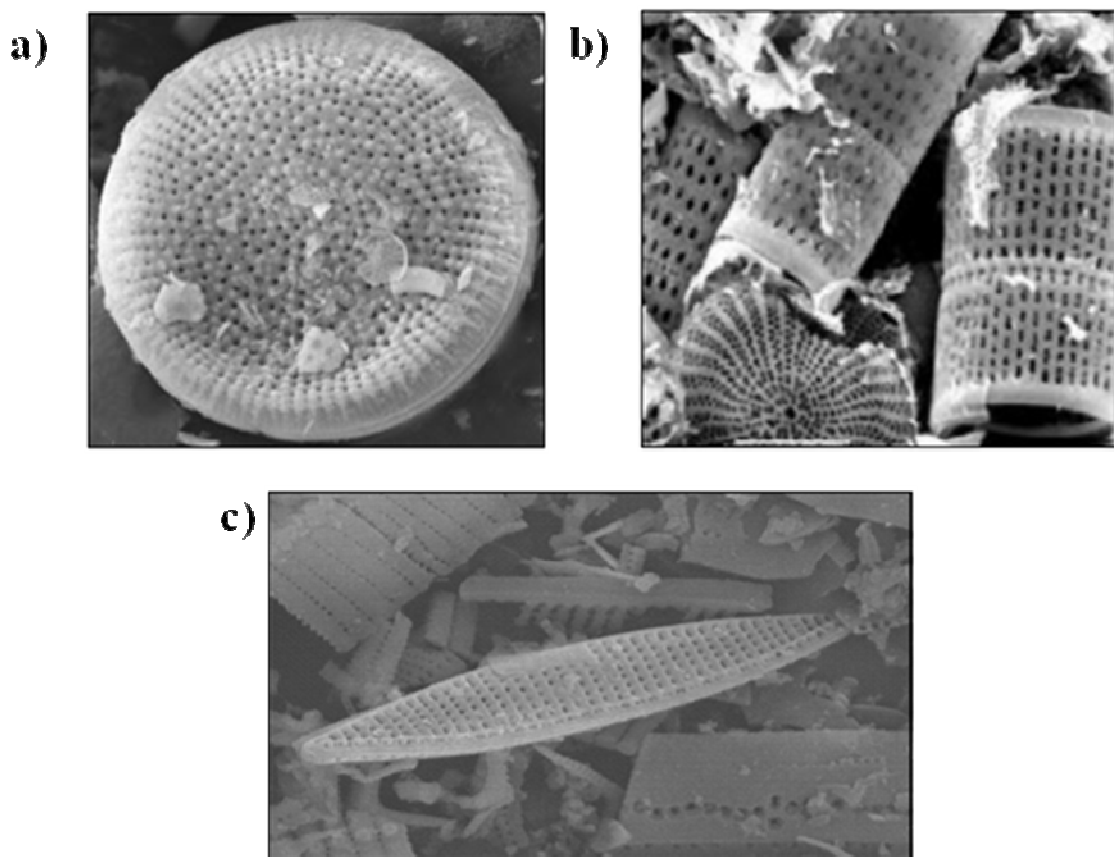
Formada a partir de esqueletos de algas aquáticas marinhas e lacustres chamadas diatomáceas, a diatomita é um mineral não metálico e sua composição química é constituída principalmente de sílica amorfa hidratada (SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O), onde o teor de água livre pode variar de 10 a 60% do seu peso e a sílica pode chegar a valores superiores a 90% de sua estrutura (CHEN e LIU, 2016; AL-SABAGH et al., 2016). De origem sedimentar, a diatomita é um material abundante, que pode ser encontrado em várias partes do mundo (WANG, 2013). Os ambientes favoráveis para encontrar grandes reservas da diatomita são os ambientes marinhos, regiões salobras e lacustres, como bacias costeiras submersas, lagos de água doce e pântanos. A formação destes depósitos requer condições ambientalmente estáveis, um suprimento de sílica e um ambiente onde os depósitos acumulados são preservados. Estas reservas podem ser encontradas nos litorais da maioria dos continentes (FLOWER, 2013; SASAKI et al., 2016).

### 3.5.2 Composição

A diatomita bruta é um material natural que exhibe coloração que varia do branco ao cinza escuro, dependendo do teor de matéria orgânica e interferentes óxidos presentes. Apresenta percentuais de sílica que podem variar de 70-90%. Também estão presentes em sua composição química a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com percentuais de 0,6-8%, o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com 0,2-6%, e algumas impurezas, tais como argilominerais, matéria orgânica, hidróxidos, areia, quartzos e carbonatos de cálcio e de magnésio (REZA et al., 2015).

A diatomita apresenta diferentes tipos de morfologias que são características típicas das frústulas, com porosidades regulares intergranulares, combinadas com espaços vazios internos elevados, que resultam em alta porosidade cerca de 25-65% (REZA et al., 2015; BLANCO-MARTÍN et al., 2016). As formas mais comuns encontradas estão representadas na Figura 4 (EDIZ et al., 2010; AW et al., 2012; LOSIC et al., 2009; YU et al., 2015; LV et al., 2017).

Figura 4 - Micrografia das morfologias da diatomita: a) globular, b) tubular e c) navicular.



### 3.5.3 Propriedades

A diatomita apresenta diversas propriedades que podem estar relacionadas à sua estrutura morfológica como a textura, o empacotamento, a natureza da superfície de sílica e impurezas sólidas. Esse material possui uma baixa densidade e estrutura porosa que é desejada para desempenho térmico, resistência ao fogo e absorção de som, o que o torna atraente para uso como um material de construção leve (GENCEL et al., 2016; WANG et al., 2016).

A diatomita apresenta algumas propriedades físico-químicas importantes que fazem dela um material industrial de grande relevância (SHENG et al., 2016) como:

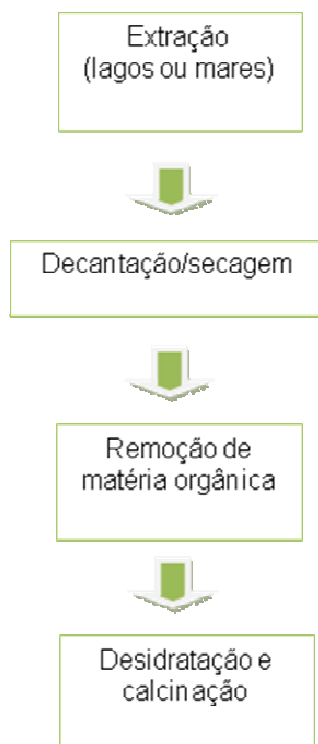
- Alta porosidade (meso e/ou macroporos);
- Alta permeabilidade - devido ao enlaçamento individual existente na diatomácea e também o fluxo de fluidos permitidos pela presença de poros e canais extremamente finos no material;

- Baixa condutividade térmica – característicos de materiais com elevada porosidade. Na ordem de 0,49 a 0,77 kcal/ (h.cm.°C);
- Dureza – apresenta uma abrasividade razoável, 5,5 a 6,6 mohs;
- Densidade aparente – 0,20 a 0,50 g/cm<sup>3</sup>;
- Densidade real – 0,19 a 0,22 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.5.4 Beneficiamento

Durante sua formação, a diatomita se mistura com outros minerais formando impurezas em sua estrutura, característico de um sólido sedimentar. Suas propriedades podem ser afetadas pela quantidade de impurezas presentes (YE et al., 2015). A diatomita comercial passa por etapas de processamento para a retirada dessas impurezas, como mostra o fluxograma na Figura 5. O processo de beneficiamento da diatomita é iniciado a partir da lavra, que é a extração do material a céu aberto. O material é recolhido em depósitos para decantação e, posteriormente, é feita a secagem. Na sequência é realizada a separação da matéria orgânica presente na diatomita, como argilas, seguida pela desidratação e calcinação. (FRANÇA et al., 2005; NASCIMENTO, 2013).

Figura 5 – Fluxograma do processamento industrial da diatomita.



A diatomita é um material abundante e de baixo custo, características que agregam grande relevância industrial a esse produto (BRAGA, 2008). O principal produtor e consumidor da diatomita são os Estados Unidos da América (EUA), onde sua produção em 2013 foi estimada em 770 mil toneladas, e em segundo lugar vem a China, com 420 mil toneladas. Já o Brasil teve uma produção significativa de 1,9 mil toneladas (USGS, 2014).

Segundo Klein (2010), os Estados Unidos e a China são os maiores detentores das reservas conhecidas de diatomita. No Brasil as reservas de diatomita são encontradas nos seguintes estados: Bahia (45%), nos municípios de Ibicoara, Medeiros Neto, Mucugê e Vitória da Conquista; Rio Grande do Norte (35%), nos municípios de Ceará-Mirim, Extremoz, Macaíba, Maxaranguape, Rio do Fogo, Nísia Floresta e Touros; Ceará (15%), nos municípios de Aquiraz, Aracati, Camocim, Horizonte, Itaipoca e Maranguape; Rio de Janeiro (1,5%), no município de Campos dos Goitacazes; São Paulo (1%), no município de Porto Ferreira. A proposta de novas aplicações com a utilização de diatomita pode representar um tipo de desenvolvimento de produto regional para o Estado do RN.

### 3.5.5 Aplicações

A diatomita é utilizada em diversos seguimentos da indústria, como de bebidas, farmacêutica, tinta etc. Também é empregada como insumo, aditivo, carga, isolante e, principalmente, como auxiliar de filtração na remoção de metais pesados e poluentes orgânicos (XIA et al. 2017; TANNIRATT et al., 2016). Além disto, alguns estudos relatam o uso da diatomita na indústria do petróleo como adsorvente de fenóis (BRAGA, 2008), na síntese de zeólitas (NASCIMENTO et al., 2014; GARCIA et al., 2016), preparação de fotocatalisadores (LI et al., 2015), fonte de biosílica porosa para captura de corantes (ANGELIS et al., 2016) e preparação de compósitos (CHEN et al., 2016; HÁ et al., 2017). Tendo em vista as questões econômicas e ambientais, a diatomita tem se destacado como material acessível, de baixo custo e ambientalmente amigável (LV et al, 2017).

Por apresentar características como alta porosidade, resistência térmica e mecânica a diatomita vem se destacando como suporte catalítico nos últimos anos (LIU et al., 2017). A literatura aponta sua aplicação em diversas áreas da catálise, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Aplicações da diatomita como suporte catalítico

<b>Catalisador</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
<b>ZnO</b>	Atividade fotocatalítica no tratamento de águas residuais de corante	TANNIRATT et al., 2016
<b>Al</b>	Decomposição térmica do ácido 12-aminoláurico	DENG et al., 2016
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnético</b>	Reações de N-acilação de sulfonamidas primárias	GHA SEMI et al., 2016
<b>Mn-Fe</b>	Atividade catalítica na oxidação total de fenol	SON et al., 2016
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Oxidação catalítica do monóxido de carbono	DEHESTANIATHAR et al., 2016
<b>Pd</b>	Hidrogenação em fase líquida (água, etanol) de ácido maleico (MA) a ácido succínico	KULAGINA et al., 2016

Podemos destacar, ainda, alguns estudos onde Ha (2017) investigaram as propriedades do suporte misto diatomita-alumina. O suporte misto foi avaliado quanto à sua resisntência a flexão e permeabilidade. Além disso, foram analisadas as características dos poros do suporte que foram controladas por adaptação da alumina através da adição da diatomita. E depois foi obtido um suporte composto por alumina-pirofilita para realizar uma investigação comparativa com o suporte misto contendo diatomita.

Guo e Shi (2013) analisaram em seu trabalho o desempenho de catalisadores de Ni suportados em diatomita, gama alumina, bentonita e a argila atapulgita na atividade catalítica de hidrogenação em fase líquida de anidrido maleico (AM). Os resultados obtidos mostraram que o tipo de suporte afetou as carcterísticas e propriedades dos catalisadores de Ni. Os resultados da atividade de hidrogenação foram satisfatórios, onde o catalisador contendo 5% em massa de Ni/diatomita apresentou boa atividade e seletividade com conversão de 98,4% de AM, enquanto a conversão foi de 87 %, para o catalisador de níquel suportado em gama alumina, 95% para o catalisador suportado em bentonita e 95% para o catalisador suportado em atapulgita. A partir dos dados obtidos verificou-se que a diatomita é um suporte adequado para a hidrogenação de AM.

Em outro estudo, realizado por Liang (2015), foi observada a eficiência da diatomita revestida com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para degradação de poluentes orgânicos. As atividades catalíticas da

Diatomita-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram avaliadas pela degradação do corante orgânico sob irradiação de luz visível (>420 nm) na presença de peróxido de hidrogênio. Os resultados mostraram que o catalisador exibiu excelente propriedade catalítica para 99,14% de descoloração, 73,41% de remoção da Rodamina B, o que pode ser atribuído aos efeitos sinérgicos do poder adsorptivo da diatomita e dos radicais hidroxilas produzidos pelas reações heterogêneas de foto-fenton.

Zhang-Lei (2016) selecionaram a diatomita e o carvão ativado como matérias-primas para preparar um catalisador de dessulfurização. Neste estudo buscou-se a otimização das condições de preparação, de modo que, foram investigadas as influências da razão de massa de carvão ativado para diatomita, do teor de ácido acético, da temperatura de calcinação e do tempo de calcinação no desempenho de dessulfurização do veículo compósito. Os resultados experimentais mostraram que o desempenho de dessulfurização do material compósito depende fortemente das condições de preparação.

Embora a literatura apresente uma gama de estudos usando a diatomita como suporte catalítico, o único relato encontrado da diatomita na reação de reforma a seco do metano, até o momento, é descrito no trabalho realizado por Jabbour (2015), que avaliou o desempenho de catalisadores Ni suportado em diatomita para reforma a seco do metano. Eles utilizaram dois tipos diatomitas americana e alemã, de origens diferentes e impregnaram com 5% em massa de níquel. Suas atividades catalíticas foram comparadas com as do catalisador preparado com 5% de níquel suportado em sílica comercial. As amostras foram caracterizadas por MEV com EDX, isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e DRX. Embora o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> tenha apresentado, os melhores resultados frente à reforma a seco do metano com conversões do metano acima de 90%, o catalisador de origem americana apresentou bons resultados, com conversão de metano de 90% e alta seletividade para reforma a seco. Os catalisadores suportados em diatomita foram relativamente estáveis durante os testes catalíticos a 650°C durante 12h.

A diatomita brasileira é utilizada para diversos fins. Nesta pesquisa, esse material é empregado como suporte catalítico para dispersar as fases ativas de Ni e Co e obter catalisadores para serem avaliados na reação de reforma a seco do metano. Embora o último trabalho citado utilize diatomita como suporte para catalisador de Ni na reação de reforma a seco do metano, por se tratar de um material natural com variações importantes nas suas propriedades físico-químicas, a utilização de diatomita de origem do Estado do RN pode levar a um resultado bastante promissor se comparado com resultados da literatura.

---

---

*Capítulo IV*

*Metodologia Experimental*

---

---



## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os tipos de reagentes utilizados, as caracterizações do suporte, os procedimentos experimentais para obtenção e caracterização dos catalisadores e os testes catalíticos.

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS

A diatomita foi escolhida para ser testada como suporte catalítico nas reações de reforma a seco do metano. A seleção deste material se deu pelo seu baixo custo, por ser encontrado em abundância no Estado do Rio Grande do Norte e no mundo, e por apresentar boas propriedades como suporte catalítico, segundo a literatura (JABBOUR et. al., 2015). A amostra utilizada neste estudo é proveniente da empresa de Mineração Dianorte Ltda, localizada no município de Ceará Mirim, no estado do Rio Grande do Norte. Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores estão listados na Tabela 3. Os metais de Ni e Co foram selecionados neste trabalho para atuarem como fase ativa, pelo fato de mostrarem atividade comparável aos metais nobres, sendo mais baratos e mais prontamente disponíveis (GAO et al., 2017). Os promotores de Ce e La foram escolhidos por apresentarem propriedades que melhoram a atividade e a estabilidade dos catalisadores na reação de reforma a seco do metano (LIU et al., 2016).

Tabela 3 - Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma/Aldrich
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma/Aldrich
Nitrato de Cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,0	Sigma/Aldrich
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma/Aldrich

### 4.2 PREPARAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES

#### 4.2.1 Suporte

A amostra da diatomita utilizada neste trabalho foi submetida a um tratamento térmico por calcinação a 700°C por 4 h, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, em forno do tipo

mufla. Em seguida, o material foi caracterizado pelas seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TGA), adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas essas técnicas serão descritas no decorrer deste capítulo.

#### 4.2.2 Impregnação do suporte com as fases ativas Ni e Co e promotores Ce e La

Foram preparados catalisadores monometálicos de níquel (Ni) e cobalto (Co) suportados em diatomita, com teor mássico de 10% dos metais, catalisadores bimetálicos de Ni e Co suportados em diatomita, variando-se a concentração dos metais, de modo que a soma dos teores mássicos fosse igual a 10%, conforme especificado na Tabela 4. A fim de avaliar o efeito da adição de Ce e La como promotores da atividade catalítica, um catalisador foi impregnado com 2% em massa desses metais. A escolha do catalisador deste catalisador foi baseado no resultado do teste catalítico de reforma a seco do metano, que será discutido mais adiante. A Tabela 4 apresenta os percentuais mássicos e os códigos utilizados na identificação dos catalisadores preparados.

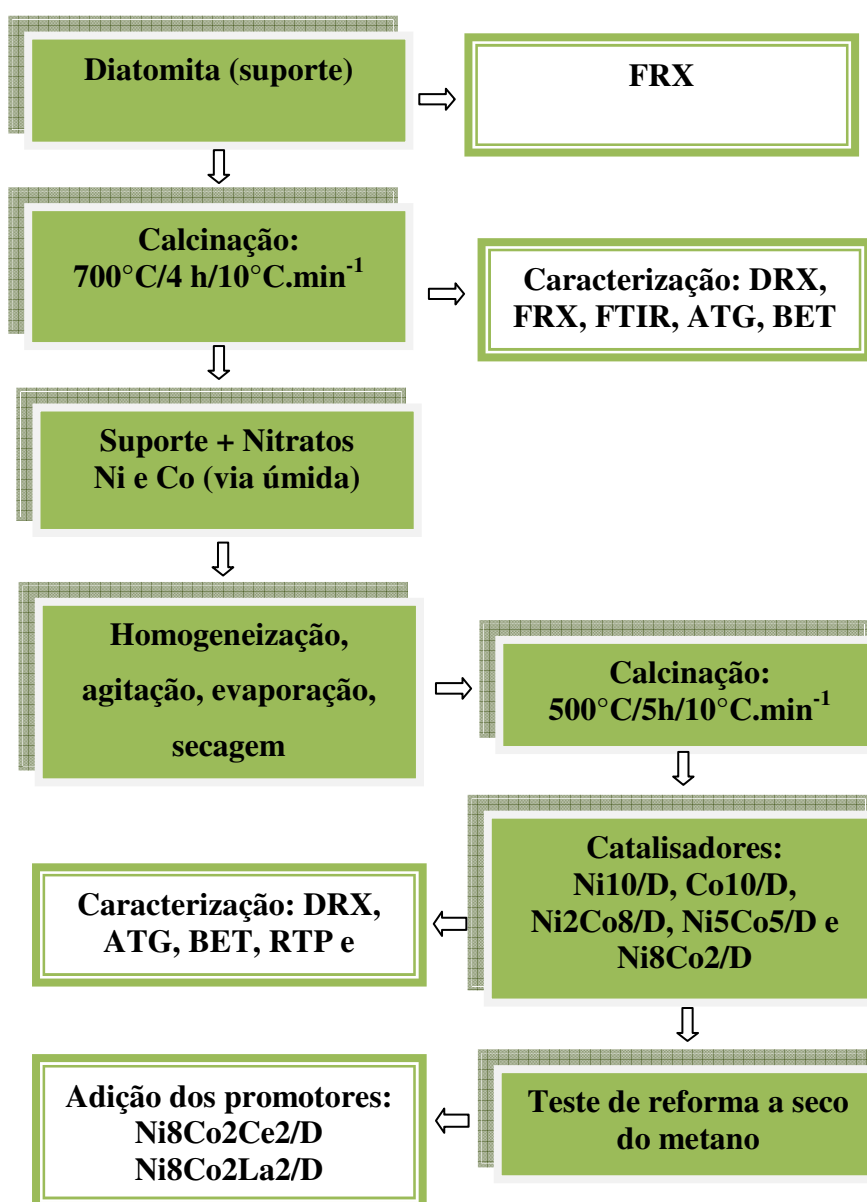
Tabela 4 - Concentração dos catalisadores e seus códigos.

Amostras	Fase ativa (%)		Promotores (%)		Código
	Ni	Co	Ce	La	
Ni/Diatomita	10	-	-	-	Ni10/D
Co/Diatomita	-	10	-	-	Co10/D
Ni2Co8/Diatomita	2	8	-	-	Ni2Co8/D
Ni5Co5/Diatomita	5	5	-	-	Ni5Co5/D
Ni8Co2/Diatomita	8	2	-	-	Ni8Co2/D
Ni8Co2Ce2/Diatomita	8	2	2	-	Ni8Co2Ce2/D
Ni8Co2La2/Diatomita	8	2	-	2	Ni8Co2La2/D

A preparação das amostras ocorreram por impregnação por via úmida para os catalisadores monometálicos e por co-impregnação por via úmida para os catalisadores bimetálicos, sendo obtidos 2 g de cada catalisador. As quantidades dos nitratos de níquel

[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] e de cobalto [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] foram dissolvidas em 5 mL de água destilada, sob agitação constante. Após a completa dissolução, adicionou-se a diatomita à solução, mantendo a suspensão sob agitação constante por 2 h, em temperatura ambiente. Os materiais foram então aquecidos até 100°C para evaporar parte do solvente e depois foram mantidas à 60 °C por 10 h. A segunda etapa consistiu na maceração das amostras com auxílio de um pistilo, seguida, fpor uma calcinação à 500°C por 5 h a uma razão de 10°C.min<sup>-1</sup>. Os nitratos de cério [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] ou lantânio [La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] foram adicionados após a calcinação do catalisador bimetálico contendo 8% de níquel e 2% de cobalto, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. A Figura 6 mostra as etapas do procedimento experimental da obtenção dos catalisadores organizadas em um fluxograma.

Figura 6 - Fluxograma experimental da preparação dos catalisadores.



### 4.3 CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE E DOS CATALISADORES

#### 4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A fim de obter informações importantes sobre as fases cristalinas presentes em um dado composto, o uso da técnica de difração de raios X (DRX) se tornou uma análise fundamental para identificar a estrutura dos materiais. Esta técnica foi utilizada para obter os difratogramas através do equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000, usando uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30 kV e 30 mA. As análises foram realizadas no intervalo de  $2\theta$  entre 10 a 80 graus, com uma velocidade de varredura de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ . A identificação das fases presentes nas amostras foram realizadas com o auxílio do programa X'Pert HighScore Plus, versão 2.0.1, com a utilização das fichas de referência JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) disponíveis no banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

#### 4.3.2 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)

Uma das técnicas utilizadas para determinar a composição química dos materiais é o a fluorescência de raios X (FRX). Essa análise baseia-se na medida de intensidade dos raios X emitidos pelos elementos que compõem a amostra quando submetidos a uma fonte de energia dispersiva. Os espectros de fluorescência de raios X das amostras foram obtidos no equipamento da Shimadzu modelo EDX-720, equipados com tubo de raios X e operado na faixa de 15 kV a 50 kV, colimador de 10 mm, detector de cristal semicondutor Si (Li). As amostras foram analisadas sem tratamento prévio.

#### 4.3.3 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho são obtidos a partir das vibrações dos átomos das moléculas quando recebe radiação. Eles nos fornecem informações sobre grupos funcionais e tipos de ligações das amostras. Os ensaios foram realizados em um espectrômetro modelo IRAffinity-1, fabricado pela Shimadzu, com Transformada de Fourier, na região de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 acumulações. As amostras foram secas a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$  por um período de 24 h. O mesmo processo de secagem foi utilizado para o KBr, para eliminar o máximo de umidade presente. Em seguida, a amostra foi

homogeneizada junto com o KBr, com o auxílio de um almofariz e pistilo. O pastilhamento da mistura (amostra/KBr) foi realizado em uma prensa com pressão de 6 toneladas por 30 s.

#### 4.3.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A termogravimetria é uma técnica utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais. Essa análise é empregada em diversos estudos como: corrosão de metais em atmosferas controladas, cinética das reações envolvendo espécies voláteis, identificação de compostos orgânicos e inorgânicos dentre outros.

Os experimentos foram realizados para determinar a temperatura mais adequada de calcinação do suporte e para verificar a natureza e a quantidade de coque formado nas superfícies dos catalisadores. Para tanto, o equipamento utilizado foi um sistema de análise termogravimétrico ATG/DSC, modelo SDT Q600 da TA Instrumentos, onde 4 mg da amostra foram aquecidas em uma faixa de temperatura entre 30 e 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera controlada (60,0 ml/min de ar sintético + 40,0 ml/min de nitrogênio para balanço).

#### 4.3.5 Adsorção e dessorção de nitrogênio

A partir da técnica de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> é possível obter informações sobre a área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros de uma amostra. Estas informações podem contribuir para a investigação da morfologia e da estrutura dos materiais.

Neste trabalho, a obtenção dos valores de área específica das amostras se deu pelo método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET), que consiste na determinação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido a 77 K. Foram obtidas isotermas de adsorção com pressões relativas ( $p/p^0$ ) na faixa de 0,1 a 0,9, que foram analisadas por meio de cálculos matemáticos para verificar as características das amostras. Os valores de diâmetro médio de poros foram calculados pelo método BJH e volume de poros foi obtido pelo método  $\alpha$ s-plot, onde a faixa escolhida foi comparada a uma isoterma padrão formada a partir de um sólido não poroso.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) do Instituto de Química da UFRN, utilizando um aparelho Micrometrics ASAP 2020. Antes dos experimentos, as amostras foram pré-tratadas por 1 h a 90°C e, em seguida, sob alto vácuo ( $\approx 267$  Pa) por 8 h a 200°C, com a finalidade de limpar a superfície das amostras, removendo água e quaisquer outras substâncias fisissorvidas.

#### 4.3.6 Redução à Temperatura Programada (RTP)

Por meio da análise de TPR pode-se determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas do material, analisando a redutibilidade destas espécies. Essa técnica é fundamental para compreender o comportamento da fase ativa nas reações catalíticas em relação aos produtos formados através de sítios metálicos, além, de ajudar a estabelecer a temperatura ideal para a ativação catalítica.

Os ensaios foram realizados no equipamento Chembet 3000, da Quantachrome. Durante as análises 50 mg dos catalisadores foram colocados em um reator tubular de quartzo, que foi acoplado a um forno programado com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura foi elevada até  $100^{\circ}\text{C}$ , sob um fluxo de  $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  contendo uma mistura 5% de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$ , para limpar a superfície de possíveis moléculas adsorvidas. Em seguida, o sistema foi resfriado até  $25^{\circ}\text{C}$  para iniciar uma nova rampa de aquecimento. A temperatura foi elevada de 25 até  $900^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e mantida a  $900^{\circ}\text{C}$  por 30 min, sob mesmo fluxo. O consumo de hidrogênio foi medido a partir do detector de condutividade térmica (TCD) do equipamento.

#### 4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

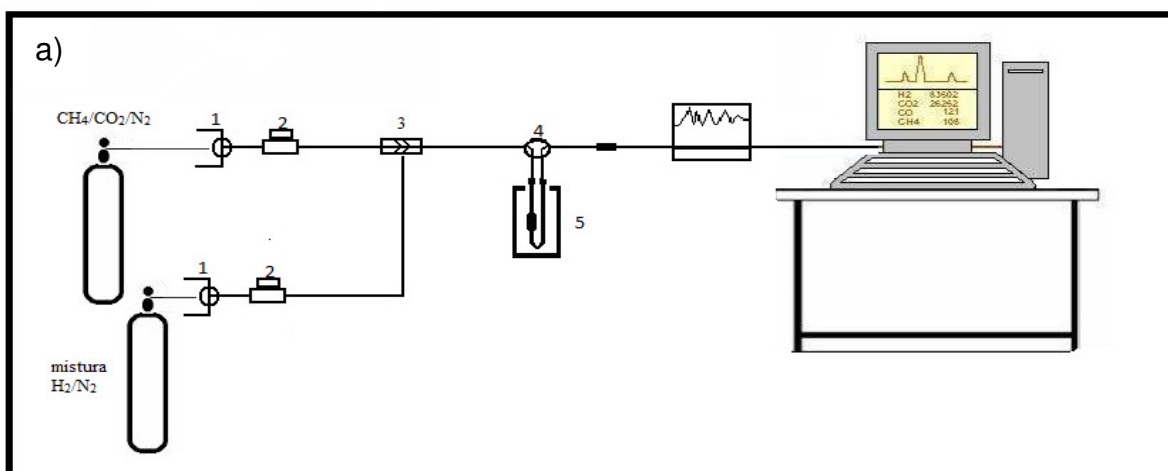
A microscopia eletrônica de varredura é utilizada no estudo da morfologia dos materiais. Normalmente, é usada em conjunto com outras técnicas de caracterização e baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra analisada. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A partir desta técnica, pode-se obter informações sobre a textura, forma e dimensões dos aglomerados de partículas das fases sólidas além de outras características morfológicas.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX 550 Super Scan. Para obter a condutividade elétrica necessária, e evitar acúmulo de elétrons na superfície das amostras, estas foram dispersas em uma fita de carbono e posteriormente as amostras foram recobertas com ouro. As análises foram feitas fazendo-se incidir sobre elas um feixe de elétrons, gerados a partir de um filamento de tungstênio. O potencial de energia utilizado foi de 15 kV, com distância de trabalho de 17 mm.

#### 4.4 TESTE CATALÍTICO

Os ensaios da atividade catalítica foram realizados em um sistema de testes catalítico contendo um microreator diferencial, a Figura 7a apresenta um esquema da unidade catalítica. Para tanto, 100 mg de cada amostra foram colocados em um reator de quartzo no formato de U, o reator foi aquecido a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  da temperatura ambiente até a temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h sob uma vazão de  $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura de 10% de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$  para a ativação da amostra. Em seguida, após o término da ativação o sistema foi aquecido até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nessa temperatura, o gás de ativação foi trocado pelo gás de reação cuja a composição é (10% de  $\text{CH}_4$ , 10% de  $\text{CO}_2$  e 80% de  $\text{N}_2$ ). O tempo de reação foi de 600 min a uma velocidade espacial de  $18\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . A análise de identificação e composição da corrente de saída do reator se deu através de um cromatógrafo a gás, Modelo Varian CP 3800, equipado com uma válvula automática de injeção de gás e um detector de condutividade térmica TCD (Thermal Conductivity Detector) como mostra a Figura 7b. O cromatógrafo possui duas colunas do tipo CP-Pora-BOND Q e a CP-Molsieve com 25 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro cada. O sistema automático de injeção de gás foi pré-programado para realizar injeções dos produtos da reação em intervalos de 15 min, com temperatura da coluna variando de  $35^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  a cada injeção. As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes: temperatura do injetor de  $200^{\circ}\text{C}$ , temperatura do detector de  $120^{\circ}\text{C}$ , programação de aquecimento (corrida) de  $35^{\circ}\text{C}$  por 5,5 min, aquecimento a uma taxa de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $35^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  e permanecendo a  $100^{\circ}\text{C}$  por 3,25 min.

Figura 7- a) Esquema da unidade de teste catalítico e b) Cromatógrafo a gás, Modelo Varian CP 3800, utilizado na reforma a seco do metano.



DESCRIÇÃO: 1 - Válvula de seleção de entrada, 2 - Válvula Controlador de Fluxo (MFM), 3 - Válvula de retenção, 4 - Válvulas de *by-pass* do Reator e 5 - Forno cerâmico bi-partido.



Fonte: o autor

As eficiências dos catalisadores foram avaliadas pela conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , como também pelos rendimentos a  $\text{H}_2$  e a  $\text{CO}$  e pela razão de gás de síntese  $\text{H}_2/\text{CO}$ , calculados a partir das Equações 1 a 5.

$$\%(\text{CH}_4)_{\text{convertido}} = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}} - (\text{CH}_4)_{\text{saida}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\%(\text{CO}_2)_{\text{convertido}} = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{entrada}} - (\text{CO}_2)_{\text{saida}}}{(\text{CO}_2)_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\%(\text{CO})_{\text{rendimento}} = \frac{(\text{CO})_{\text{produzido}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}} + (\text{CO}_2)_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\%(\text{H}_2)_{\text{rendimento}} = \frac{(\text{H}_2)_{\text{produzido}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}}} \times \frac{100}{2} \quad (4)$$

$$(\text{H}_2 / \text{CO}) = \frac{(\text{H}_2)_{\text{produzido}}}{(\text{CO})_{\text{produzido}}} \quad (5)$$



---

---

# *Capítulo V*

## *Resultados e Discussão*

---

---

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

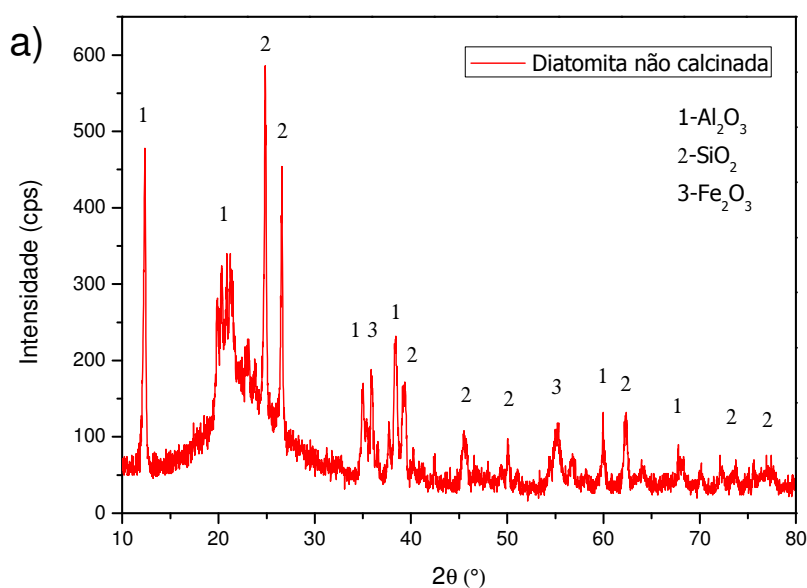
Neste capítulo serão discutidos os resultados de caracterização do suporte e dos catalisadores, antes e após os testes catalíticos, como também o desempenho dos catalisadores na reforma a seco do metano.

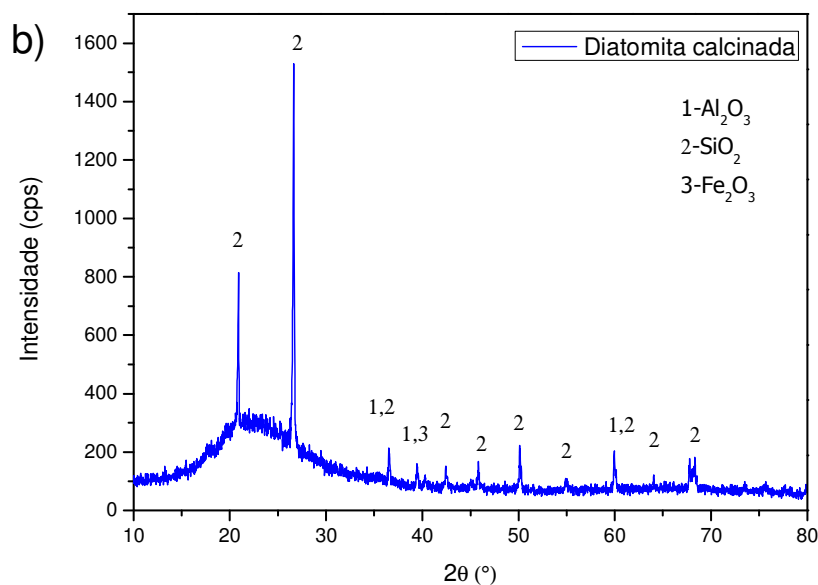
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE

#### 5.1.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 8 apresenta os difratogramas da diatomita não calcinada e calcinada respectivamente. Para identificar as fases presentes nas amostras utilizou-se fichas de referências cristalográficas que estão listadas na Tabela 5. A partir da Figura 8 foi possível identificar que as amostras de diatomita antes e após a calcinação possuem uma quantidade de material amorfo e uma quantidade de material formada por três fases características, quais sejam: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), que foi confirmado pela ficha cristalográfica de 01-082-0511; óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que foi confirmado pela ficha cristalográfica 01-077-2135; e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que foi confirmado pela ficha cristalográfica 01-084-0309.

Figura 8 - Difratograma das amostras da diatomita: a) não calcinada e b) calcinada.





A Tabela 5 apresenta as fases identificadas nos difratogramas das amostras de diatomita antes e após a calcinação, seus respectivos ângulos de difrações  $2\theta$ , bem como as suas fichas cristalográficas correspondentes.

Tabela 5 – Fases presentes nos difratogramas das amostras da diatomita, ângulo de difração e números das fichas cristalográficas (JCPDS).

Fase	Ângulo de difração $2\theta$ (°)	Ficha cristalográfica (JCPDS)
1- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (alumina)	12,3; 20,9; 60 e 67,7	01-077-2135
2- $\text{SiO}_2$ (quartzo)	24,8; 26,5; 39,3; 45,8, 50,2; 62,2; 73,9 e 77,2	01-082-0511
3- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (óxido férrico)	36,0 e 55,1	01-084-0309

### 5.1.2 Determinação da composição química

A Tabela 6 apresenta a composição química da diatomita não calcinada e calcinada determinada por FRX. Pode-se observar um percentual de sílica (principal constituinte químico da diatomita) acima de 60% para as duas amostras. De acordo com a literatura, em algumas regiões é possível encontrar diatomita com teores de sílica que variam entre 50-90% (EDIZ et al., 2010). A Tabela 6 mostra que também foi identificada a presença da alumina

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com percentuais acima de 20% e 4%, respectivamente. Estes três principais componentes estão representados nos resultados de DRX. Outros compostos foram detectados, mas em concentrações mais baixas. Após a calcinação ocorreu uma redistribuição na composição percentual da diatomita, o que pode ser atribuído à remoção das impurezas que ocorreram durante a calcinação (PRANEE et al., 2014). Esta informação pode também ser acompanhada pela comparação dos difratogramas (DRX) das amostras envolvidas, tendo em vista que houve um aumento considerável da intensidade das linhas de difração para o quartzo.

Tabela 6 - Composição química (% óxidos) das amostras de diatomita não calcinada e calcinada.

<b>Compostos</b>	<b>Diatomita Não calcinada (%)</b>	<b>Diatomita calcinada (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	67,2	63,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,4	24,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	5,4
(impurezas)	6,0	6,0
Total	99,9	99,9

### 5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

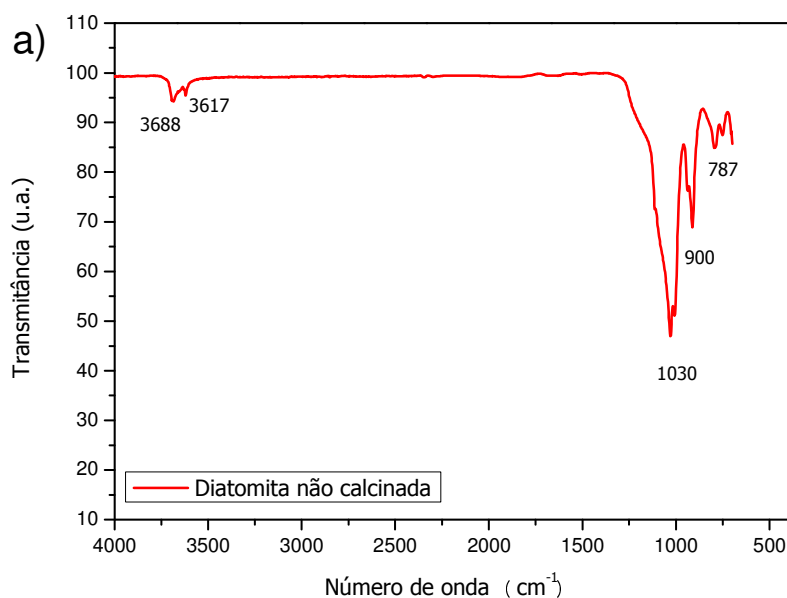
Foram realizadas as análises de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras da diatomita antes e depois da calcinação, a fim de obter informações a respeito dos grupos funcionais presentes nessas amostras, através da vibração das ligações. A Figura 9a e 9b apresentam os espectros da diatomita não calcinada e calcinada, respectivamente. Foi possível observar que ocorreram algumas alterações nas bandas de absorção da amostra calcinada, com deslocamentos nas posições e sobreposição de algumas bandas. Para a amostra da diatomita não calcinada as bandas espectrais apresentam picos entre 3688 e 3617 cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações de estiramento de Si-OH, referente ao grupo silanol, também pode ser atribuída ao alogamneto OH, referente à água fisicamente adsorvida. Após a calcinação, foi possível perceber que ocorreu a desidroxilação da amostra da diatomita (eliminação de OH a partir do grupo Si-OH). A partir do gráfico da amostra da diatomita calcinada notou-se a presença de uma banda larga, um pico apenas em 3526 cm<sup>-1</sup>, sugerindo que ocorreu uma sobreposição dos picos (INCHAURRONDO et al.,

2016). As bandas em  $1030\text{ cm}^{-1}$  (diatomita não calcinada) e  $1090\text{ cm}^{-1}$  (diatomita calcinada) podem ser atribuídos ao estiramento assimétrico das ligações Si-O (BRAGA, 2008). Embora esta análise não tenha caráter quantitativo, estas bandas podem estar relacionadas à presença de quartzo (fase de sílica presente na amostra) e que notadamente houve um aumento desta fase cristalina no difratograma de DRX para a amostra calcinada. Concordando com o aumento relativo entre a banda em  $1090\text{ cm}^{-1}$  para a amostra calcinada e  $1030\text{ cm}^{-1}$  para a amostra não calcinada.

As bandas em  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $801\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de deformação Al-OH para as amostras não calcinada e calcinada, respectivamente (INCHAURRONGO et al., 2016). As bandas encontradas em  $787\text{ cm}^{-1}$  e  $464\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de deformação do grupo Si-O-Al para as amostras não calcinada e calcinada, respectivamente (YU et al., 2015; ZHOU et al., 2016).

A Tabela 7 apresenta os grupos funcionais e suas posições correspondentes observadas nos espectros da diatomita não calcinada e calcinada.

Figura 9 - Espectro na região do infravermelho da diatomita: a) não calcinada b) calcinada.



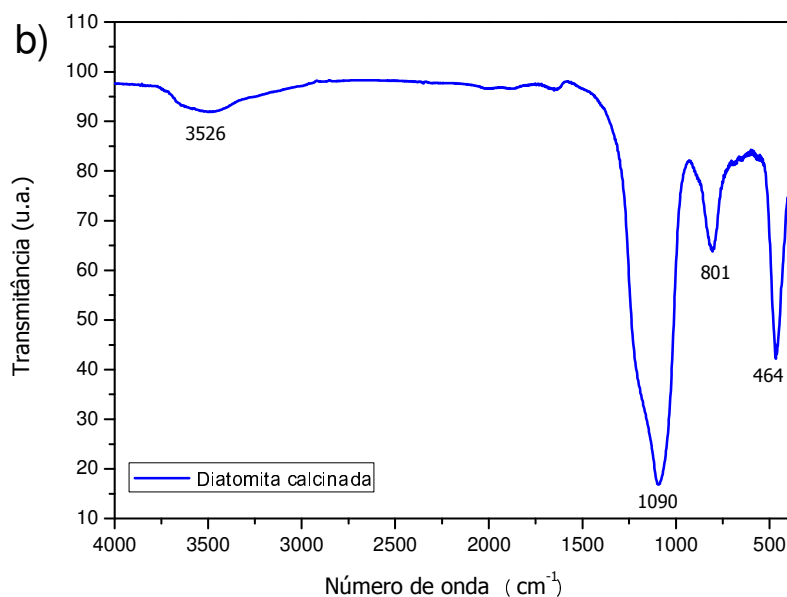


Tabela 7- Dados dos grupos funcionais e suas posições das amostras de diatomita não calcinada e calcinada.

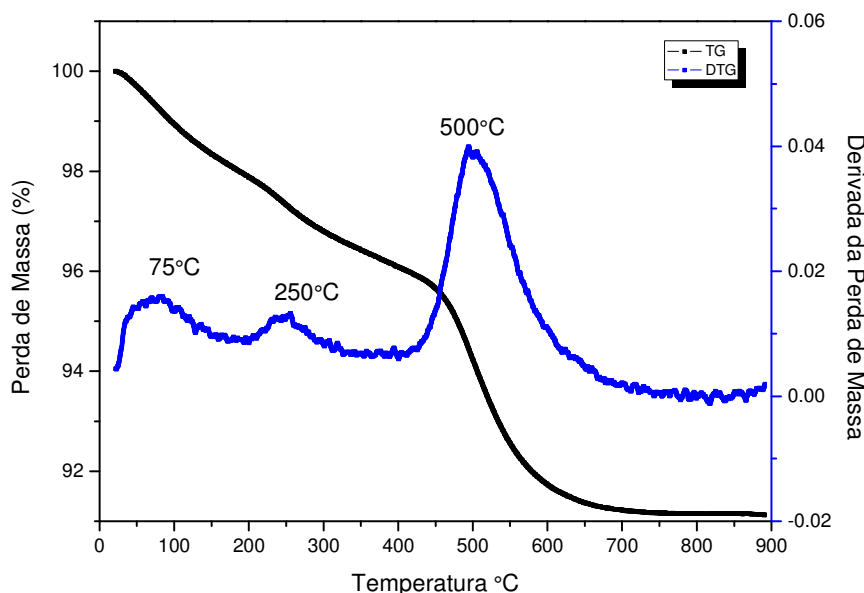
Posição (cm <sup>-1</sup> )		Grupo funcional (Atribuições)
Diatomita não calcinada	Diatomita calcinada	
3688 e 3617	3526	Estiramento assimétrico Si-OH
1030	1090	Estiramento assimétrico Si-O-Si
900	801	Vibrações de deformação Al-OH
787	464	Vibrações de deformação Si-OH-Al

#### 5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O resultado da análise termogravimétrica para a amostra de diatomita não calcinada está ilustrado na Figura 10. O perfil de TGA mostra que houve uma perda de massa total da amostra de cerca de 9%, que pode ser melhor analisada a partir da curva de DTG, na qual se observa a ocorrência de três eventos térmicos. O primeiro evento, em torno de 75°C, corresponde a uma perda de massa de 1,7% e é referente à perda de água fisicamente adsorvida, além da saída de compostos orgânicos voláteis. O segundo evento, em 250°C, corresponde a uma perda de massa de 1,5% e está associado à volatilização de produtos orgânicos de maior peso molecular. O último evento, que ocorre em torno de 500°C apresenta uma perda de 4,8%, pode ser atribuído à transição de fases de sílica presentes na amostra

(ZHOU et al., 2016). Após 700°C não ocorreu mais nenhum evento térmico, de modo que esta foi à temperatura escolhida para realizar a calcinação da diatomita.

Figura 10 – Perfis de TGA e DTG.



### 5.1.5 Propriedades texturais

As Figuras 11a e 11b mostram as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para as amostras de diatomita não calcinada e calcinada, respectivamente. Os perfis apresentados na Figura 11 indicam que as amostras da diatomita antes e após a calcinação possuem isotermas do tipo II (SCHWANKE e PERGHER, 2015). Segundo a IUPAC, a classificação tipo II é típica de materiais não porosos ou macroporos. A Tabela 5.4 apresenta os valores das áreas específicas e os valores médios do tamanho e o volume de poros para estas amostras. Os resultados indicaram que as duas amostras apresentam baixos valores de área específica, de  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para a amostra da diatomita natural e  $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para diatomita calcinada. Embora o tratamento matemático dos dados de adsorção tenha permitido calcular valores de diâmetro médio de poros de  $190 \text{ \AA}$  para a diatomita natural e de  $140 \text{ \AA}$  para a diatomita calcinada, característicos de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015), a isoterma de adsorção do tipo II mostrou que provavelmente as amostras sejam macroporosas. Esta divergência pode ser devida à formação de aglomerados (grãos) e estes possíveis mesoporos encontram-se interpartículas. A diminuição nos valores do diâmetro médio de poros após a calcinação pode estar relacionada à pequena perda de massa (TGA) de material orgânico, que poderia estar

alojado entre as partículas. Isto pode reforçar a hipótese de que os possíveis mesoporos ocorram interpartículas.

Figura 11 - Isotherma de adsorção da diatomita a) não calcinada e b) calcinada.

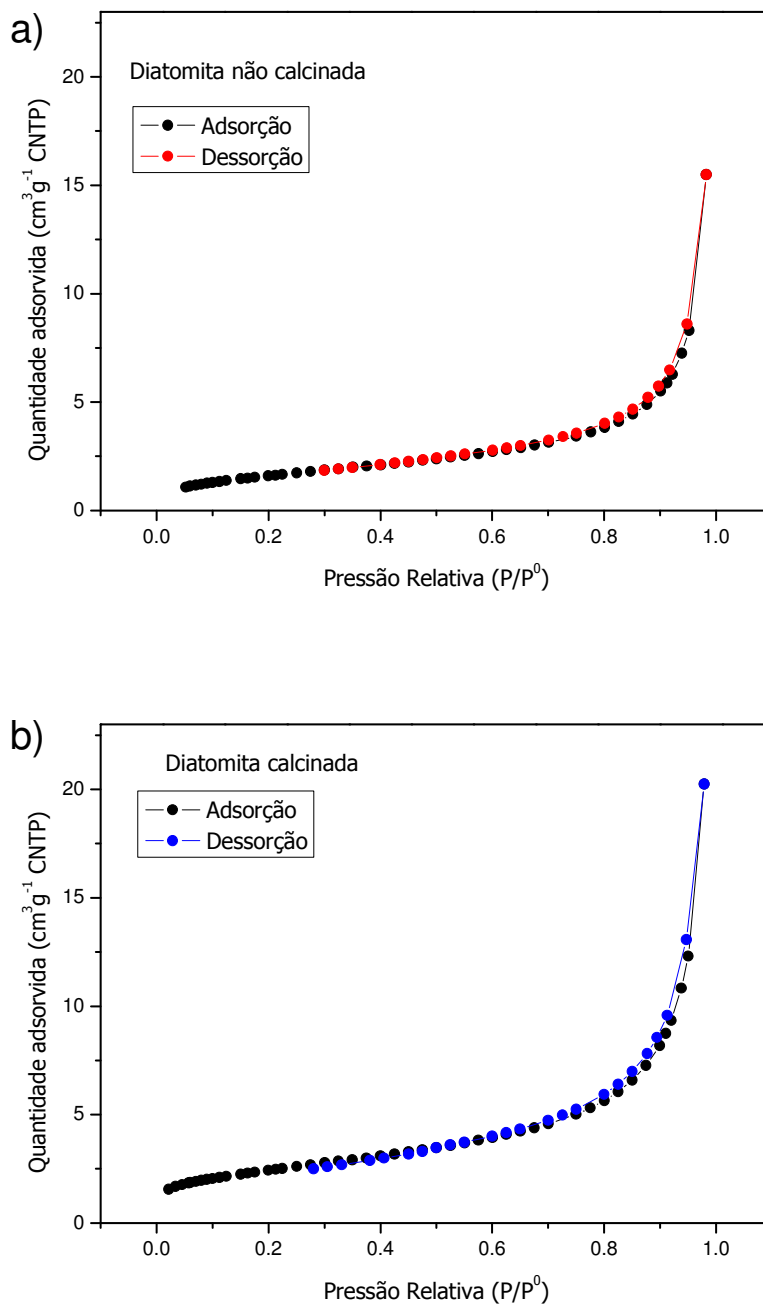




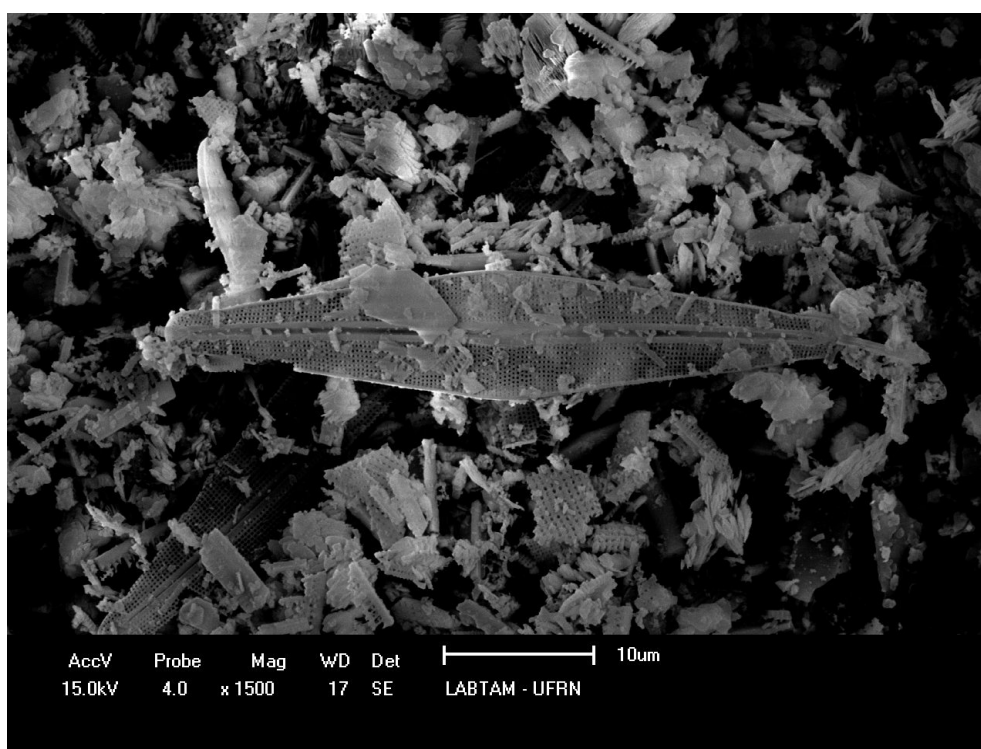
Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras de diatomita não calcinada e calcinada.

Suporte	Área ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro ( $\text{Å}$ )	Volume de poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Diatomita não calcinada	5	190	0,02
Diatomita calcinada	9	140	0,03

### 5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 12 apresenta a micrografia obtida pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da diatomita não calcinada, onde podem ser observadas suas características morfológicas. Analisando a imagem é possível notar que a amostra apresenta um formato navicular que é característico de amostras de diatomita. Alguns detalhes podem ser observados ainda, como a superfície escamosa com orifícios retangulares visíveis formados pelas frústulas. Além disso, observam-se algumas quantidades de fragmentos de material diatomáceo, o que comprova a larga distribuição de tamanho de partículas (LIANG et al., 2015).

Figura 12 - Micrografia da diatomita não calcinada.





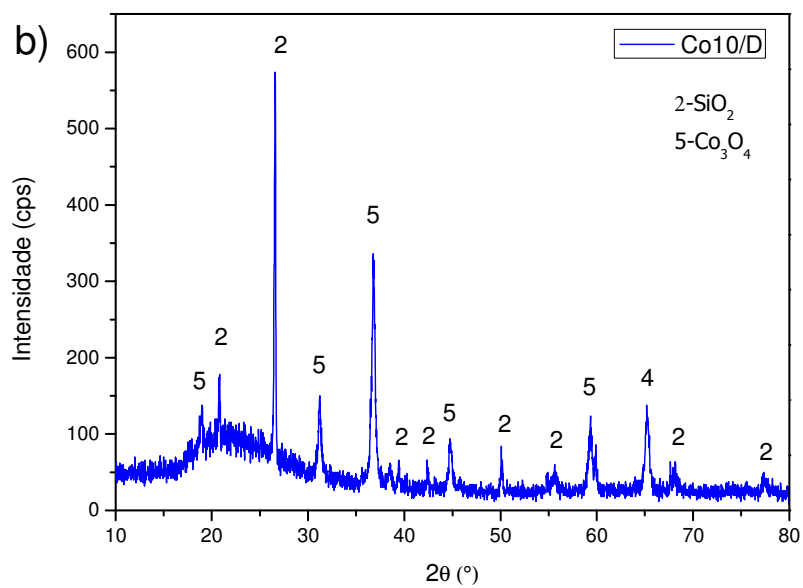
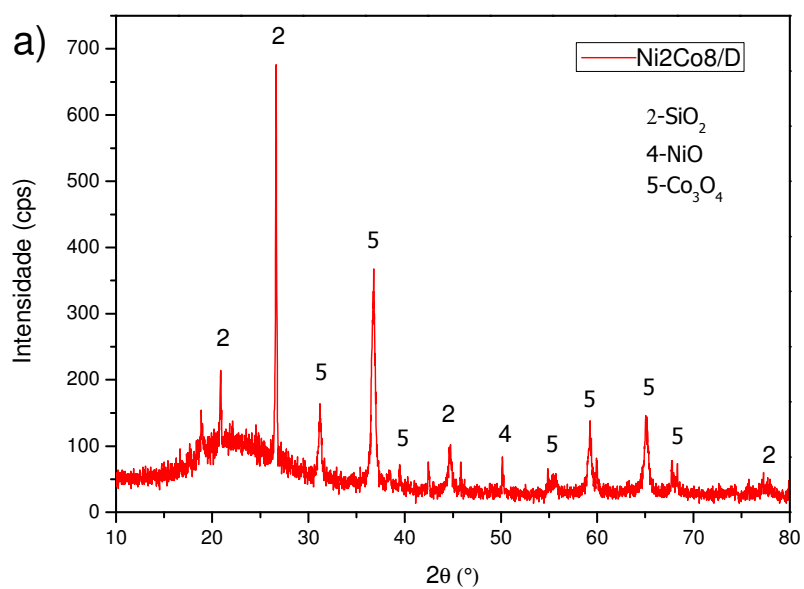
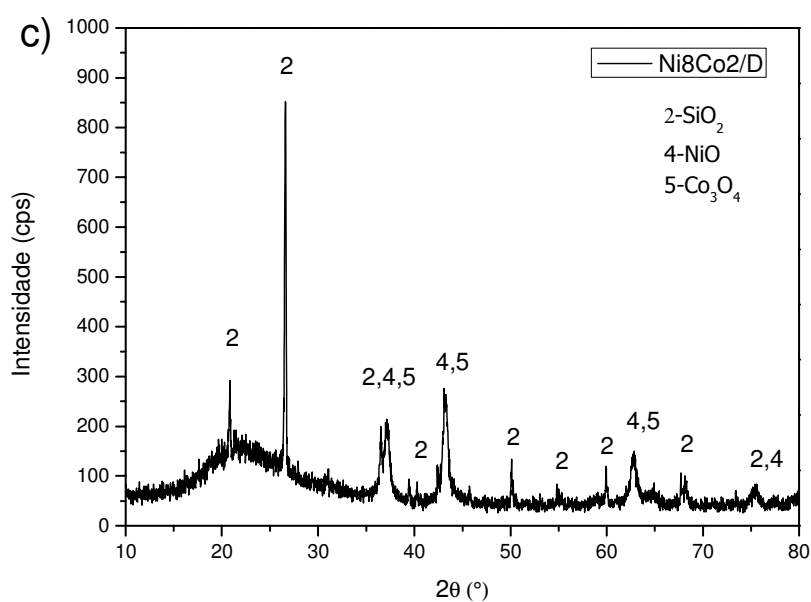
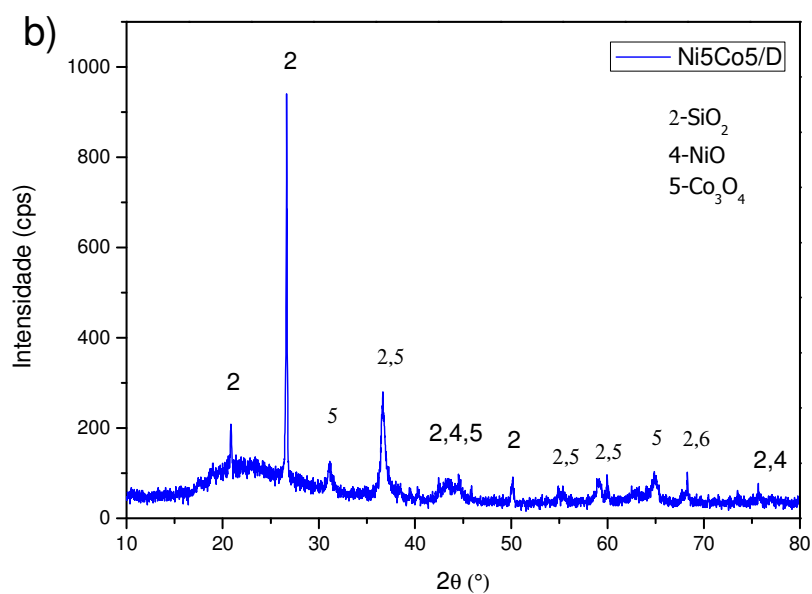


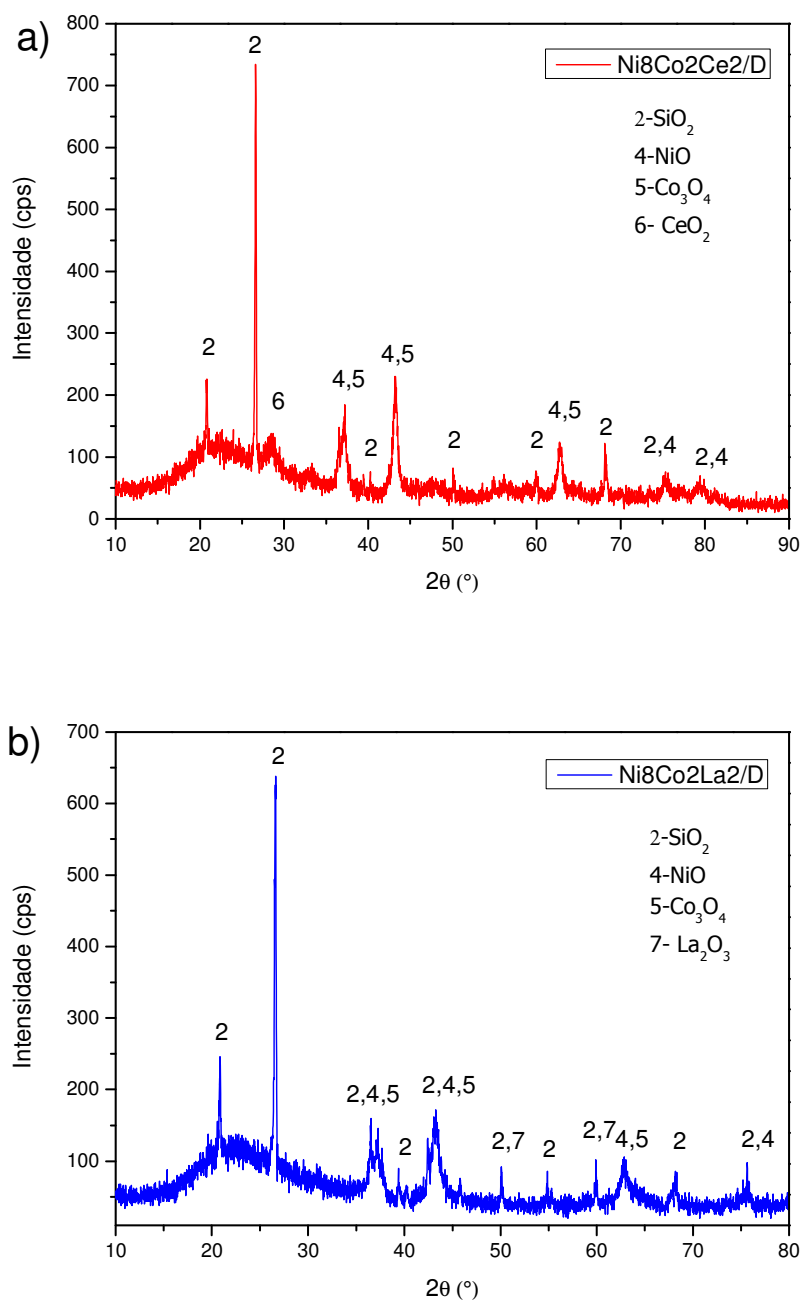
Figura 14 - Difratoograma de raios X dos catalisadores a) Ni2Co8/D, b) Ni5Co5/D e c) Ni8Co2/D.





Os difratogramas apresentados nas Figuras 15a e 15b são referente aos catalisadores Ni8Co2Ce2/D e Ni8Co2La2/D, respectivamente. Em ambos os difratogramas aparecem os picos relacionados às fases de quartzo, NiO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentes nas amostras. A Figura 15<sup>a</sup> indicou a presença da fase de CeO<sub>2</sub> (JCPDS n° 01-081-0729), enquanto que a Figura 15<sup>b</sup> indicou a presença da fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS n° 00-040-1281).

Figura 15 - Difratoograma de raios X dos catalisadores a) Ni8Co2Ce2/D e b) Ni8Co2La2/D.



Todos os difratogramas apresentados até o momento confirmaram que houve a impregnação dos metais Ni e Co e dos promotores Ce e La, como planejado. Em todos os casos foram identificados traços das fases de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que integravam o suporte original. Porém, com a presença das fases impregnadas, estes picos foram sobrepostos pelas novas fases. Também, foi possível observar que para todosos catalisadores não houve formação de fases secundárias. Para complementar as informações das fases identificadas, a

Tabela 9 mostra as fases presentes, os ângulos de difração  $2\theta$  e os números das respectivas fichas cristalográficas.

Tabela 9 - Fases presentes nos difratogramas dos catalisadores, ângulo de difração e número das fichas cristalográficas (JCPDS).

Fases	Ângulos de difração $2\theta$ (°)	Ficha cristalográfica (JCPDS)
1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (alumina)	20,9	01-076-0939
2-SiO <sub>2</sub> (quartzo)	26,5; 39,3; 45,8; 54,9 e 68,1	01-085-0504
3-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido férrico)	31,3; 39,6 e 64,9	01-084-0309
4-NiO (óxido de níquel)	36,4; 43,2; 50,1; 62,8 e 75,5	01-078-0429
5-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (óxido cobaltoso)	18,9; 31,3; 36,8; 44,8; 59,3 e 65,3	01-074-2120
6-CeO <sub>2</sub> (óxido de cério)	28,4	01-081-0729
7-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de lantânio)	50,2 e 60,1	00-040-1281

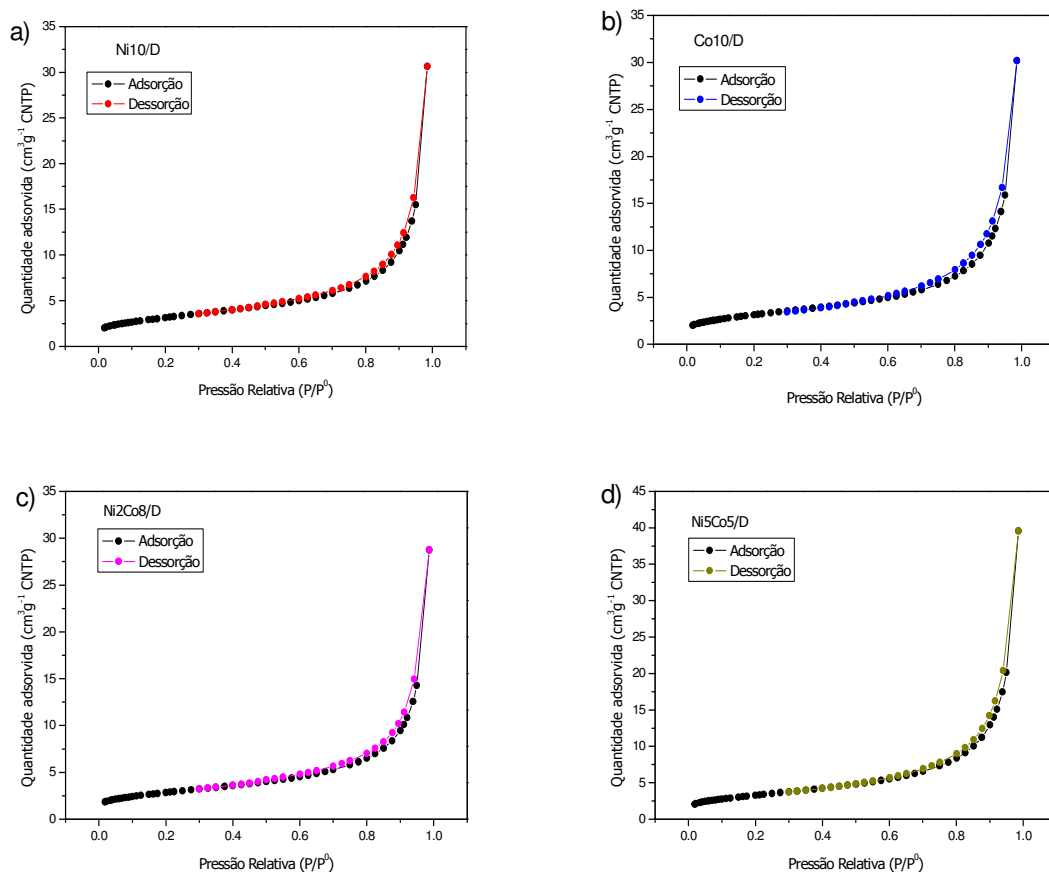
### 5.2.2 Propriedades texturais

As curvas de adsorção e dessorção dos catalisadores monometálicos e bimetálicos estão representados na Figura 16. Analisando os gráficos obtidos, pôde-se perceber que todas as isotermas apresentaram comportamentos semelhantes ao do suporte, diatomita proveniente do Estado do RN, que de acordo com a classificação da IUPAC são do tipo II (LI et al., 2014). Como já discutido anteriormente, estas isotermas indicaram que os catalisadores mono e bimetálicos, bem como aqueles que contêm promotores de Ce ou La, suportados em diatomita possuem característica de sólidos macroporosos ou não porosos (SCHWANKE e PERGHER, 2015).

A Tabela 10 mostra as propriedades texturais dos catalisadores, onde os valores calculados de área específica foram muito próximos, variando entre 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 16 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Também, foram calculados valores para diâmetro médio de poros, os quais ficaram entre 160 Å e 210 Å, para os catalisadores metálicos não promovidos e valores próximos a 150 Å para os catalisadores promovidos com Ce e La. Todos esses valores sugerem a presença de mesoporos (THOMMES et al., 2015). Ainda na Tabela 10 é possível observar os valores de volume poroso para os catalisadores preparados, os quais são maiores do que o volume poroso calculado para o suporte calcinado. Este conjunto de resultados permite sugerir que se trata de partículas contendo macroporosos e que estão de alguma forma aglomeradas e os mesoporos calculados são prioritariamente oriundos de espaços interpartículas, o que

concorda com os dados de aumento do volume poroso após a impregnação dos metais. Outro sim, foi possível verificar um aumento do valor de diâmetro médio de poro calculado para os catalisadores bimetálicos a medida que aumentou a concentração de Ni. Isto deve estar relacionado ao fato de que para as mesmas quantidades de metal a mais partículas de NiO que de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A diminuição dos valores de diâmetro médio de poros para os catalisadores promovidos com Ce ou La pode ser explicada pelo fato de que esses promotores foram introduzidos no catalisador bimetálico Ni8Co2/D.

Figura 16 - Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores a) Ni10/D, b) Co10/D, c) Ni2Co8/D, d) Ni5Co5/D, e) Ni8Co2/D, f) Ni8Co2Ce2/D e g) Ni8Co2La/D.



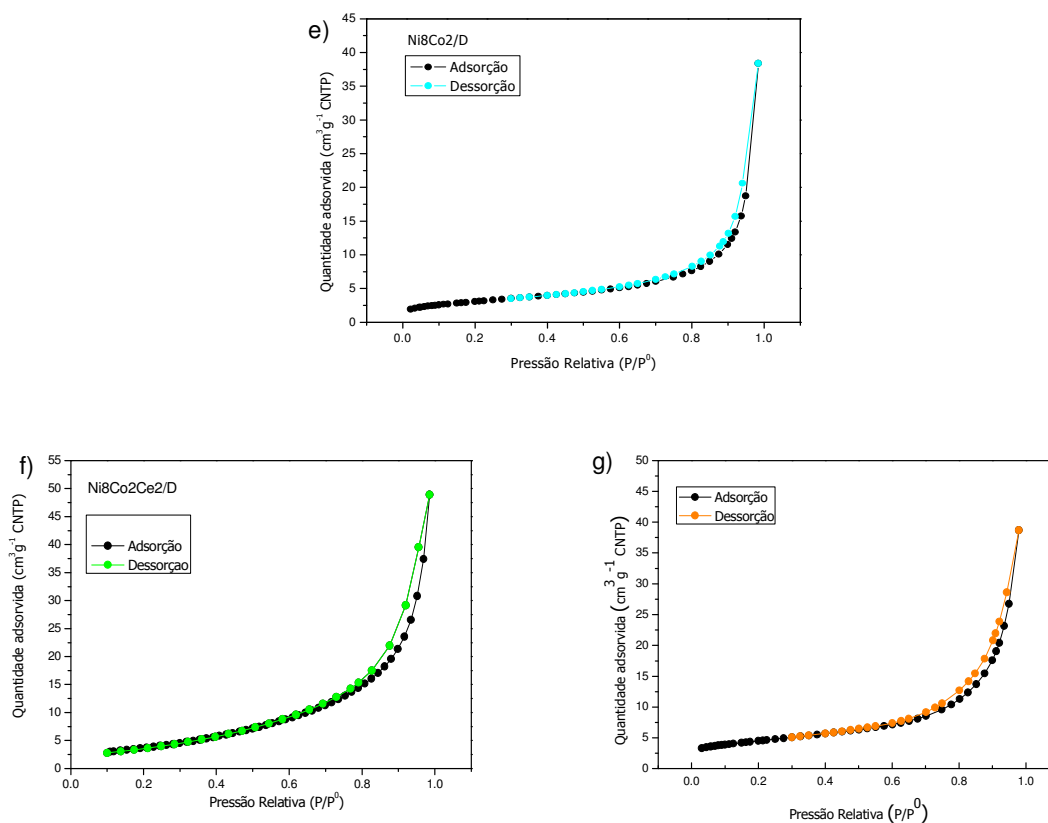


Tabela 10 - Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	Área $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume de poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Ni10/D	11	170	0,05
Co10/D	11	160	0,05
Ni2Co8/D	10	170	0,04
Ni5Co5/D	12	200	0,06
Ni8Co2/D	11	210	0,06
Ni8Co2Ce2/D	14	144	0,07
Ni8Co2La2/D	16	147	0,07

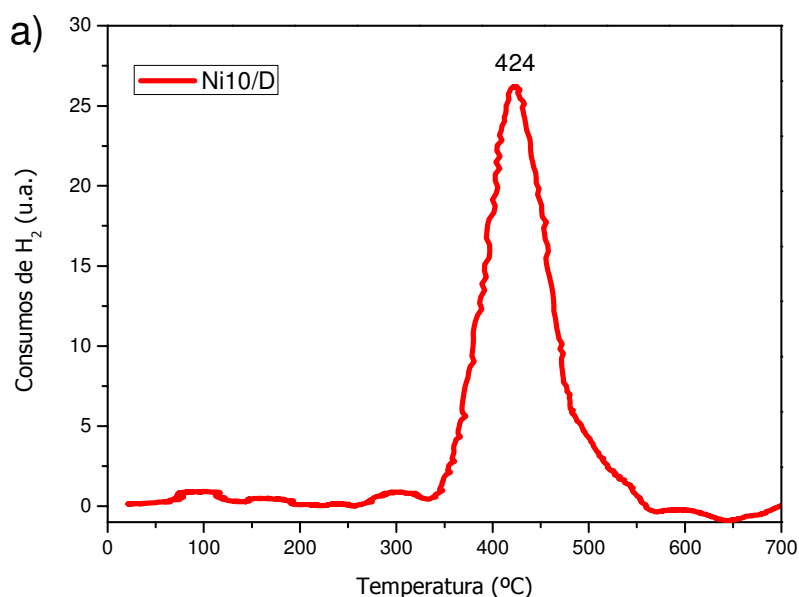
### 5.2.3 Redução à temperatura programada (RTP)

A fim de investigar a interação entre metal-suporte e avaliar as etapas do processo de redução dos metais, foram realizados experimentos de redução à temperatura programada (RTP). Os perfis de redução das amostras de catalisadores monometálicos, bimetálicos e com promotores estão ilustrados nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente. Analisando a Figura



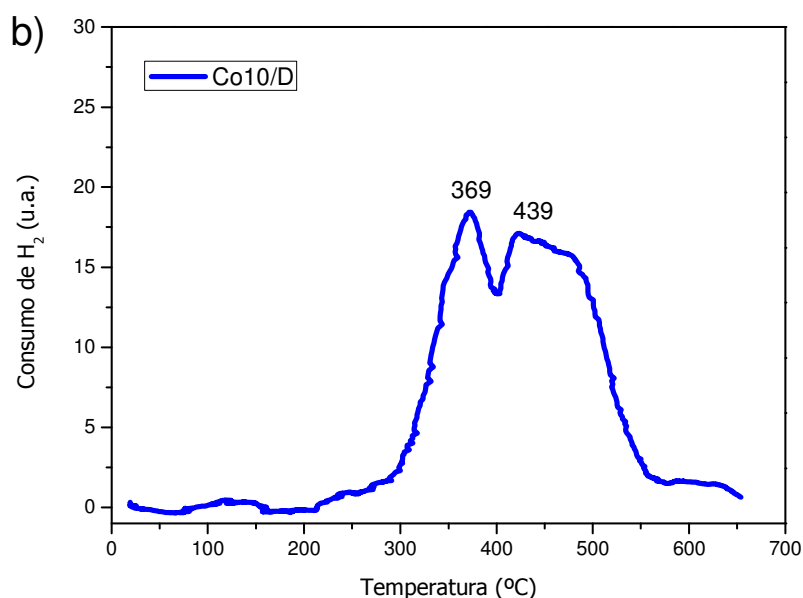
17a, que corresponde ao perfil de RTP para o catalisador Ni10/D, observou-se a presença de um único pico de consumo de H<sub>2</sub> em 424 °C, relativo à redução do óxido de níquel de Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>, representada na reação 10. Segundo a literatura, a redução do óxido de níquel ocorre geralmente, em temperatura um pouco mais baixa (GUO e SHI, 2013). Logo, este resultado indica que houve uma boa interação entre NiO e o suporte, o que também foi encontrado por outros autores (CHEN et al., 2012; LI et al., 2013). O perfil de redução do catalisador Co10/D ilustrado na Figura 17b apresentou dois picos em 369°C e 439°C. A literatura sugere que a redução do óxido de cobalto ocorre em duas etapas, de modo que o primeiro pico, em 369°C corresponde à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (fase previamente identificada no difratograma de raios X do catalisador) para CoO, e o segundo pico, localizado em 439°C, está relacionado a redução do CoO para Co<sup>0</sup> (FERNANDES et al., 2014). As reações 11 e 12 ilustram as duas etapas de redução do óxido de cobalto (LONGATI et al., 2014).

Figura 17 - Perfis de redução dos catalisadores a) Ni10/D e b) Co10/D.



A Equação 10 apresenta a redução do NiO para o catalisador Ni10/D.

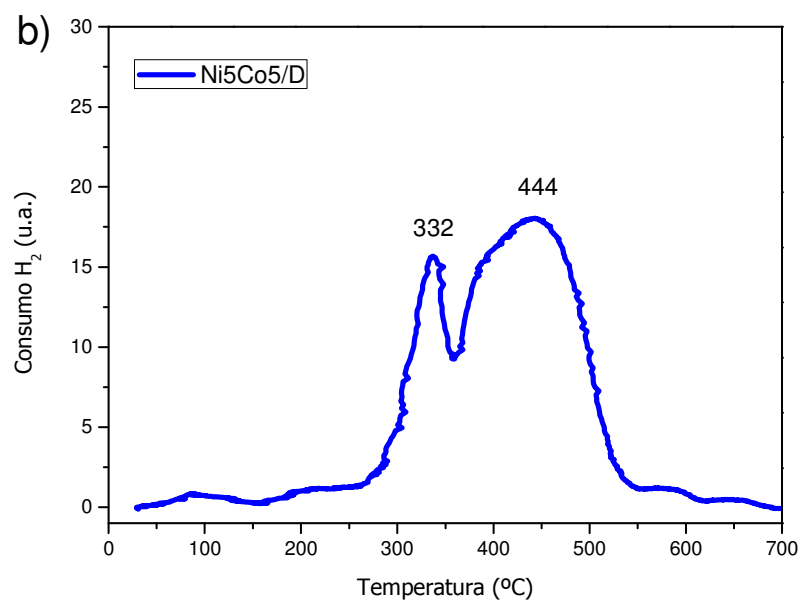
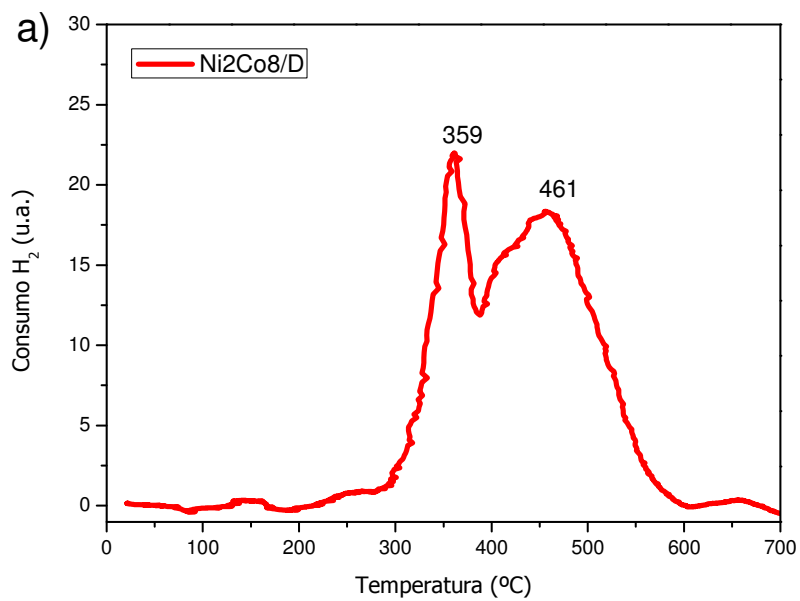


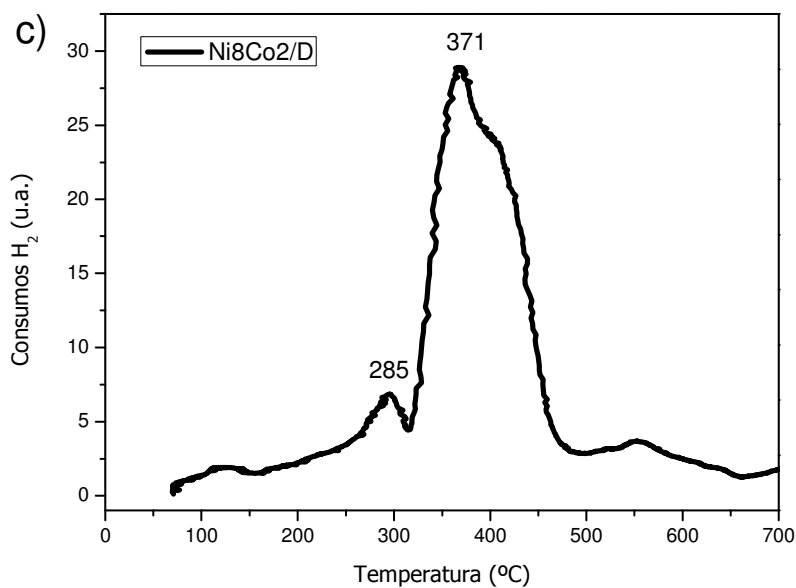


As Equações 11 e 12 mostram as reduções do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para o catalisador Co10/D .



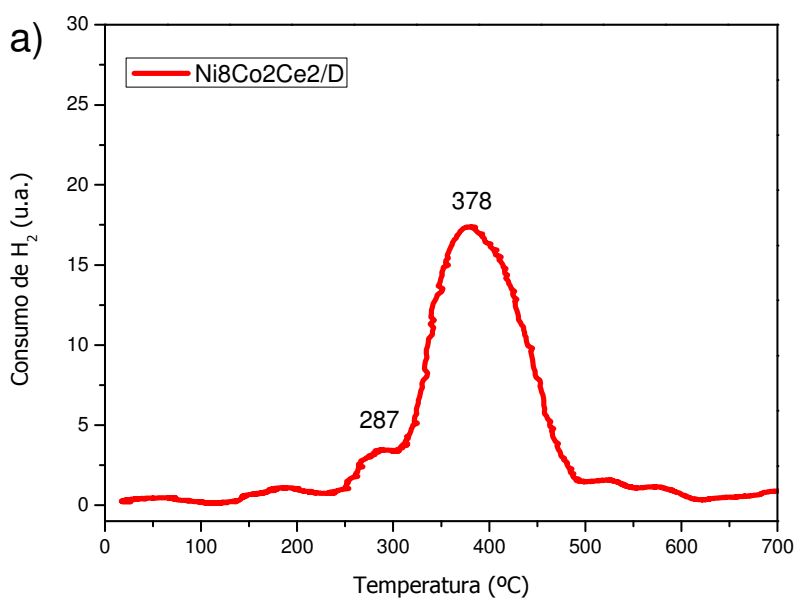
Os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos estão apresentados da Figura 18. Foi possível identificar em todos os casos a presença de dois picos principais de redução, assim localizados em 359°C e 461°C para Ni2Co8 (Figura 18a), 332°C e 444°C para Ni5Co5 (Figura 18b) e, finalmente, 285°C e 371°C para Ni8Co2 (Figura 18c). Esses eventos são atribuídos à redução do óxido de cobalto e do óxido de níquel, fases identificadas anteriormente nos difratogramas de DRX dos catalisadores. Os resultados mostram que para os catalisadores bimetálicos há uma sobreposição de picos (GOU et al., 2013; WANG et al., 2015). Aparentemente, o NiO está sendo sobreposto pelo evento de redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (sempre o segundo pico de redução). A análise dos comportamentos encontrados indica que a presença do Co em menor teor (Ni8Co2/D) foi a que proporcionou melhor interação entre os metais, proporcionando uma diminuição das temperaturas de redução dos respectivos eventos.

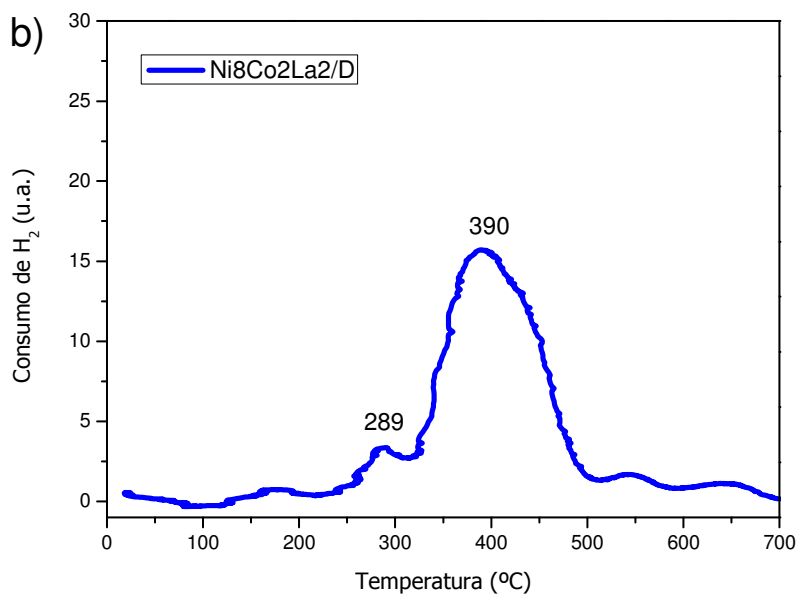
Figura 18 - Perfil de redução do catalisador a) Ni<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>/D, b) Ni<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>/D e c) Ni<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>/D.



A Figura 19 mostra os perfis de redução dos catalisadores após a adição dos promotores de Ce ou La. Observou-se semelhança entre o perfil de RTP do catalisador Ni8Co2/D e os perfis de RTP dos catalisadores contendo os promotores, não sendo identificados picos relativos aos eventos relacionados às espécies de Ce e La. Os picos que ocorrem em 287°C e 378°C, no perfil do catalisador Ni8Co2Ce2/D e os picos em 289°C e 390°C, presentes no perfil do catalisador Ni8Co2La2/D, são atribuídos às reduções dos óxidos de Co e Ni.

Figura 19 - Perfis de redução dos catalisadores a) Ni8Co2Ce2/D, b) D/Ni8Co2La2/D.



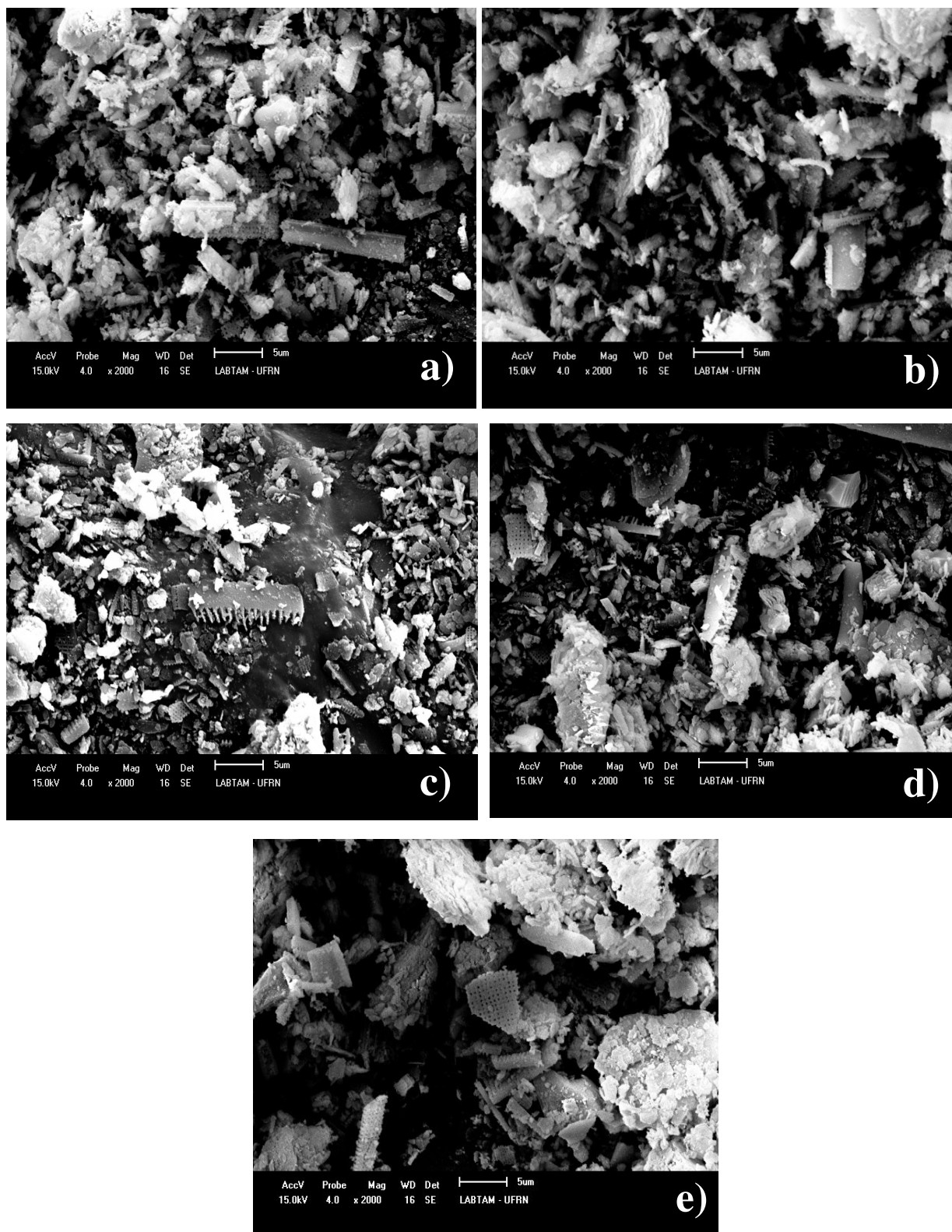


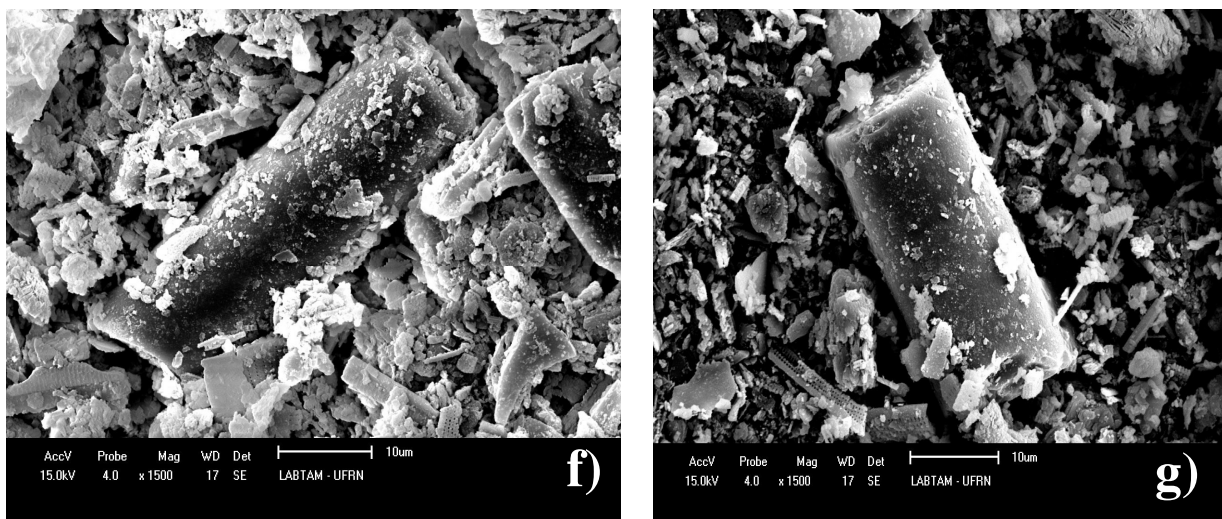
#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 20 são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde podem ser observadas as características morfológicas dos catalisadores Ni10/D, Co10/D, Ni2Co8/D, Ni5Co5/D, Ni8Co2/D, Ni8Co2Ce2/D e Ni8Co2La2/D. Com base nas micrografias foi possível observar fragmentos de frústulas de diferentes tamanhos e suas formações porosas tipicamente encontradas na diatomita (LIANG et al., 2015).

Os resultados de MEV indicaram que a impregnação dos metais de Ni e Co, bem como a introdução de promotores de Ce ou La não proporcionou nenhuma modificação importante na morfologia da diatomita. Isto pode reforçar a possibilidade do uso deste material como um suporte bastante promissor para catalisadores metálicos.

Figura 220 - Micrografias obtidas por MEV dos catalisadores a) Ni10/D, b) Co10/D, c) Ni2Co8/D, d) Ni5Co5/D, e) Ni8Co2/D, f) Ni8Co2Ce2/D e g) Ni8Co2La2/D.



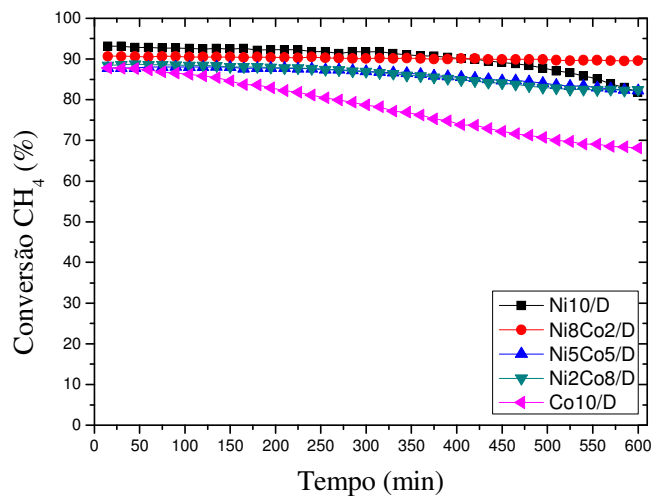


### 5.3 TESTE DE REFORMA A SECO DO METANO

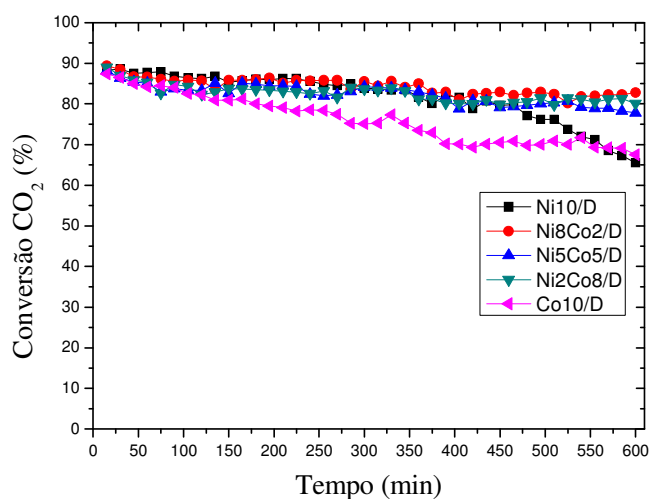
Com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores de Ni e Co suportados em diatomita frente a reforma a seco do metano, foram realizados testes catalíticos com duração de 10 h. As Figuras 21 a 25 apresentam os resultados de conversão de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$ , os rendimentos a  $\text{H}_2$  e a CO e as razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  para todos os catalisadores.

De acordo com os resultados todas as amostras apresentaram valores de conversão inicial, tanto para o  $\text{CH}_4$  quanto para o  $\text{CO}_2$ , em torno de 90%. Os valores iniciais de rendimentos a hidrogênio foram em torno de 85% e de rendimentos a CO foram acima de 75%. Por último, em todos os casos houve uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  em torno de 1,1.

A Figura 21 mostra a conversão de  $\text{CH}_4$  durante a reforma a seco do metano para os catalisadores mono e bimetálicos. Os resultados indicaram que a maior conversão inicial foi para o catalisador Ni10/D (93,7%) e a menor foi para o Co10/D (87,6%). Os catalisadores bimetálicos apresentaram valores de conversão de  $\text{CH}_4$  intermediários. A análise em função do tempo de reação mostrou que os catalisadores Ni10/D e Co10/D apresentaram um decréscimo gradativo na conversão de metano, sendo este último o que apresentou maior queda, chegando a 68% após 10 h de reação. Os catalisadores bimetálicos apresentaram manutenção dos valores de conversão ao longo desse período, sendo que o catalisador Ni8Co2/D foi que apresentou melhor resultado mostrando excelente nível de conversão (90%) e estável até 10 h.

Figura 21 - Conversão de CH<sub>4</sub> em função do tempo.

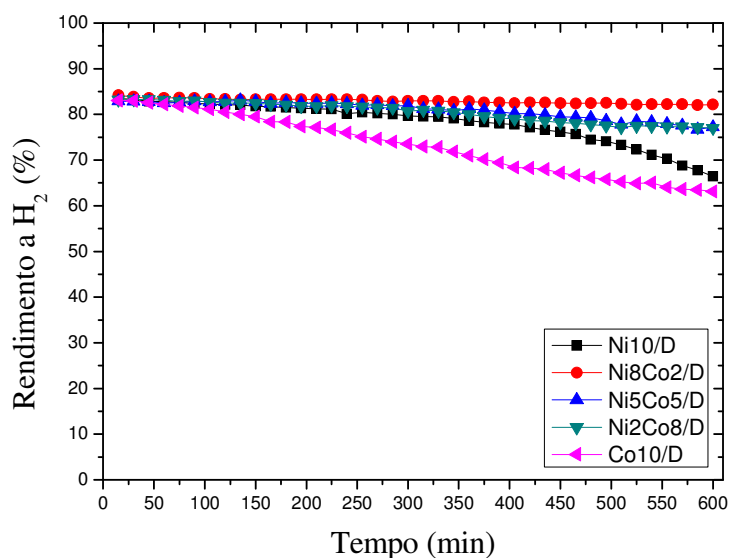
A Figura 22 apresenta os valores de conversões de CO<sub>2</sub>, em função do tempo para os catalisadores em estudo. De acordo com os resultados é possível perceber que na primeira hora de reação ocorreu um pequeno decréscimo na conversão de CO<sub>2</sub> para todas as amostras. Mais uma vez, o catalisador monometálico Co10/D apresentou a maior queda quanto à estabilidade, em relação aos outros catalisadores, com conversão inicial de 87% e chegando ao final do teste com conversão de 67%. O catalisador Ni10/D inicialmente apresentou valores de conversão acima de 85%, mas após 5 h e meia de reação, houve um decaimento na conversão de 15%. Os outros catalisadores mantiveram uma boa estabilidade, com valores de conversão de CO<sub>2</sub> acima de 80%.

Figura 22 - Conversão de CO<sub>2</sub> em função do tempo.



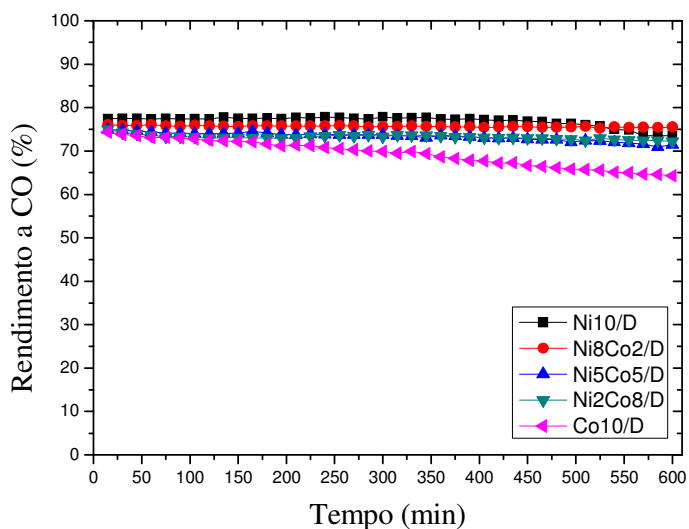
A Figura 23 apresenta os rendimentos a  $H_2$  para todos os catalisadores. Da mesma forma que houve diminuição dos valores de conversão para os catalisadores monometálicos, houve uma queda nos valores de rendimento a  $H_2$ . Novamente o catalisador Co10/D foi o que apresentou maior queda tendo uma diminuição de 83% para 67% após 10 h de reação. O catalisador Ni8Co2/D apresentou um rendimento a  $H_2$  acima de 80%, que foi mantido durante as 10 h de reação. Os catalisadores Ni2Co8/D e Ni5Co5/D também mantiveram boa estabilidade, porem com valores ligeiramente menores.

Figura 23 - Rendimento a  $H_2$  em função do tempo.

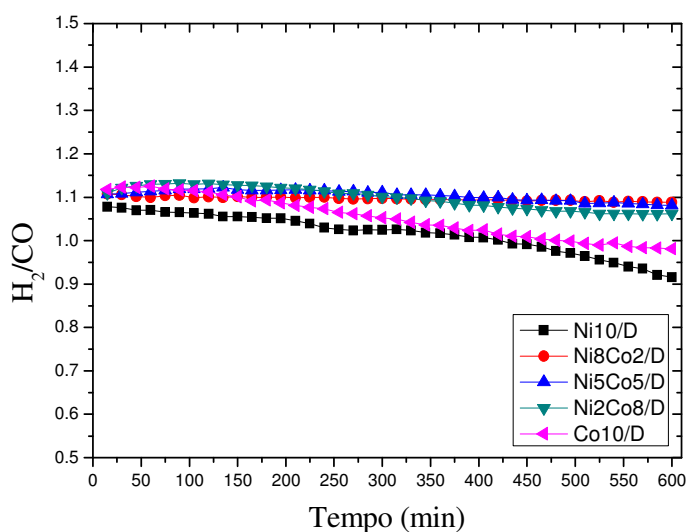


A Figura 24 mostra os valores de rendimento a CO em função do tempo para as amostras estudadas. Os resultados mostraram que o comportamento deste parâmetro foi semelhante aos demais, onde o catalisador Co10/D apresentou maior diminuição de rendimento a CO e os catalisadores bimetálicos se mantiveram estáveis até 10 h de reação.

Figura 24 - Rendimento a CO em função do tempo.



Os resultados do teste de estabilidade dos catalisadores frente à evolução da razão  $H_2/CO$  estão ilustrados na Figura 25. O catalisador Ni10/D, embora tenha apresentado os maiores valores de conversão inicial, foi o que apresentou menor reação inicial para a razão  $H_2/CO$ . Os demais catalisadores apresentaram razão  $H_2/CO$  ligeiramente superiores a 1,1. Os catalisadores monometálicos apresentaram diminuição deste parâmetro, sendo o catalisador Ni10/D o que apresentou maior queda (0,9). Os catalisadores bimetálicos mostraram uma manutenção desta razão, sendo o catalisador Ni8Co2/D o mais estável ao longo do período da reação.

Figura 25 - Razão  $H_2/CO$  dos catalisadores em função do tempo.

Todos os catalisadores se mostraram ativos e seletivos com altos valores de conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , e rendimento a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  frente à reação de reforma a seco do metano. Os catalisadores monometálicos de níquel e cobalto apresentaram bons rendimentos a  $\text{H}_2$ , que podem ser atribuídos a uma boa interação metal-suporte, embora não tenham mantido a estabilidade durante às 10 h de reação. O catalisador de Ni10/D apresentou o mais alto valor de conversão e rendimento, quando comparado ao catalisador de Co, e se manteve estável por, aproximadamente, 5 h de reação. Já o catalisador de cobalto apresentou uma queda na estabilidade nas primeiras horas de reação. O catalisador bimetálico Ni8Co2/D se mostrou estável durante as 10 h de reação. Os resultados indicam que houve um efeito sinérgico nos catalisadores bimetálicos e que uma maior concentração de Ni favoreceu a atividade e estabilidade do catalisador. Este catalisador também foi o que apresentou melhores condições durante a redução a redução de temperatura programada, reforçando o efeito sinérgico entre esses metais. Também foi possível observar que todos os catalisadores apresentaram razões molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  maiores que 1, e também mostraram valores de conversão de  $\text{CH}_4$  mais alto que os de  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, rendimentos a  $\text{H}_2$  mais altos que os de  $\text{CO}$ , o que pode estar relacionadas com a reação de craqueamento do metano ( WANG et al., 2013).

Jabbour (2017) utilizaram dois tipos de diatomita para dispersar 5% de Ni, a amostra chamada de (MN3) de origem dos E.U.A. e a outra (AW2) de origem alemã. Os catalisadores obtidos foram testados frente à reação de reforma a seco do metano, como mencionado no capítulo 3 deste trabalho. O desempenho catalítico das amostras foi avaliado sob as seguintes condições: ativação com temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , e temperatura de reação de  $650^\circ\text{C}$  e tempo de reação 12 h. Os resultados obtidos no teste de estabilidade mostraram que os valores de conversão de  $\text{CH}_4$  foram na faixa de 28% para o catalisador MN3, e de 31% para o catalisador AW2. Os valores de conversão de  $\text{CO}_2$  foram cerca de 39% para a amostra MN3, e de 41% para a amostra AW2. As razões molares foram de 0,79 para MN3 e 0,76 para AW2. Embora as condições de reação dos catalisadores testados neste trabalho com a diatomita brasileira sejam levemente diferentes das condições utilizadas por Jabbour et al., 2017 (incluindo um resultado padrão Ni5%/SiO<sub>2</sub>), os resultados de estabilidade de conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e razão molar do catalisador bimetálico Ni8Co2/D foram muito superiores aos obtidos por Jabbour (2017). A Tabela 11 apresenta a correlação entre as condições de reação e os valores de conversão e razão molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  dos catalisadores obtidos por Jabbour et al., 2017 e do catalisador Ni8Co2/D obtido neste trabalho. Mesmo em condições levemente diferentes é possível verificar que os resultados aqui encontrados são muito mais promissores.

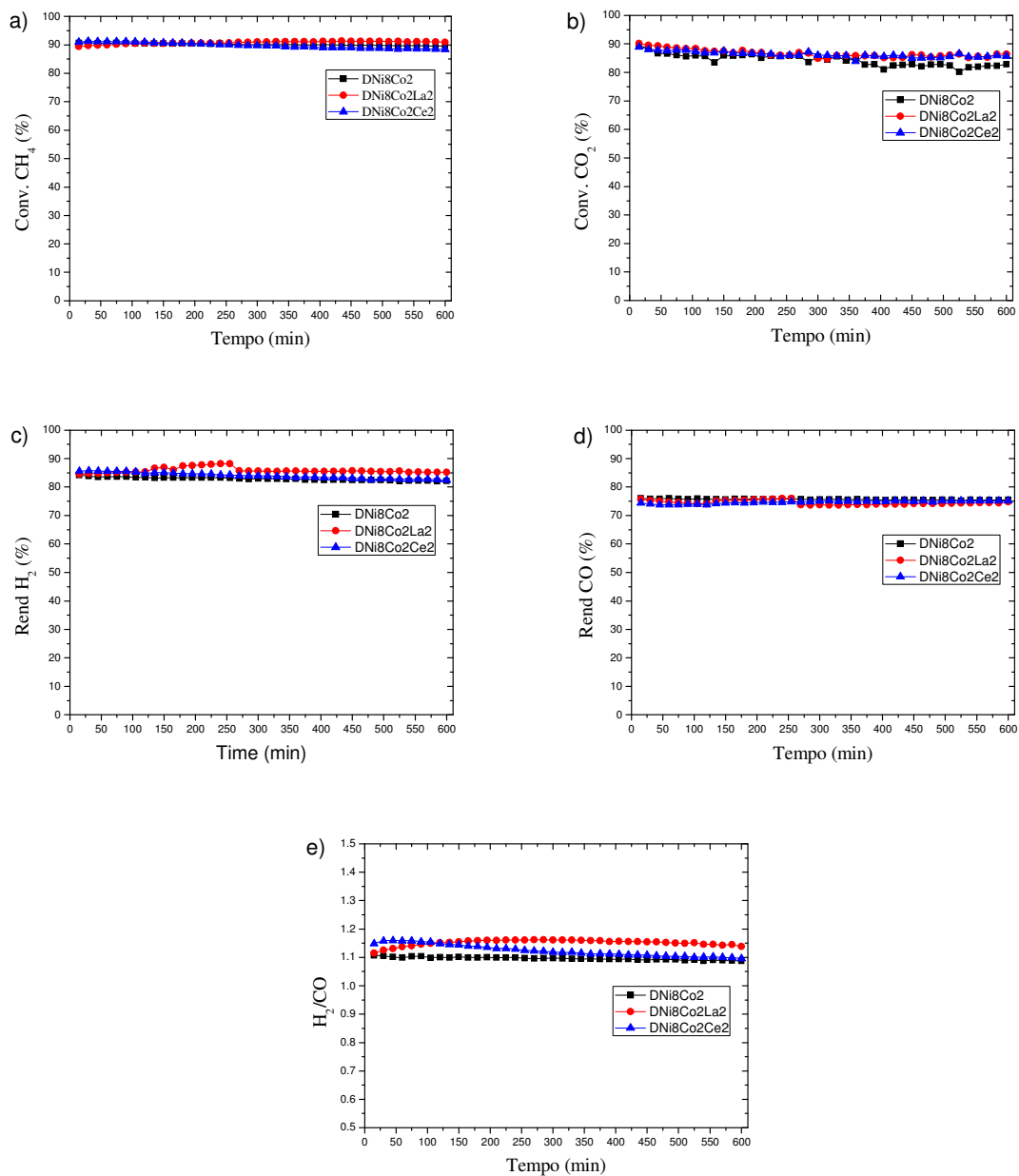
Tabela 11 – Correlação entre o catalisador contendo diatomita brasileira, alemã e americana.

	<b>ANJOS, 2017</b>	<b>JABBOUR et al., 2015</b>	
<b>Catalisador</b>	Ni8Co2/D	Ni5/D MN3	Ni5/D AW2
<b>Tratamento</b>	Sem tratamento	HCl 5M	HCl 5M,
<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	500	450	1200
<b>Condições de reação</b>			
<b>Temperatura de ativação (°C)</b>	600	650	650
<b>Temperatura de reação (°C)</b>	700	650	650
<b>Tempo de reação (h)</b>	10	12	12
<b>Conversão CH<sub>4</sub> (%)</b>	93	31	28
<b>Conversão CO<sub>2</sub> (%)</b>	90	41	39
<b>Razão H<sub>2</sub>/CO</b>	1,1	0,76	0,79

Visando a avaliar o efeito da presença de promotores no desempenho do catalisador Ni8Co2/D, que apresentou os melhores resultados na reação de reforma a seco do metano, foram adicionados como promotores Ce e La. A Figura 26 mostra as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, e os rendimentos de H<sub>2</sub> e CO, e a razão H<sub>2</sub>/CO, em função do tempo com os catalisadores Ni8Co2Ce2/D, Ni8Co2La2/D e Ni8Co2/D usado como referência.

Analisando os gráficos, foi possível perceber que a adição dos promotores não afetou de forma significativa o desempenho do catalisador Ni8Co2/D. Nas primeiras horas de reação, o catalisador contendo cério se mostrou mais eficiente, quando comparado aos outros dois catalisadores e, logo em seguida apresentou uma pequena queda nas conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, rendimentos a H<sub>2</sub> e CO, e razão H<sub>2</sub>/CO. O oposto ocorreu com o catalisador promovido com lantânio que começou com valores de conversões e rendimentos mais baixos e, em seguida, melhorou seu desempenho em relação a esses parâmetros. Os catalisadores contendo os promotores se mostraram ativos e estáveis frente à reação de reforma a seco do metano.

Figura 26 - a) Conversão de  $\text{CH}_4$ , b) conversão de  $\text{CO}_2$ , c) rendimento a  $\text{H}_2$ , d) rendimento a  $\text{CO}$  e e) razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , durante 10 h na reforma a seco de metano em função do tempo com os catalisadores  $\text{Ni}_8\text{Co}_2/\text{D}$ ,  $\text{Ni}_8\text{Co}_2\text{Ce}_2/\text{D}$  e  $\text{Ni}_8\text{Co}_2\text{La}_2/\text{D}$ .



A tabela 12 mostra os valores iniciais e finais das conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , rendimentos a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , como também as razões molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  para todos os catalisadores na reforma a seco do metano.

Tabela 12 - Valores mínimos e máximos de conversões, rendimentos e razão H<sub>2</sub>/CO dos catalisadores na reação de reforma a seco do metano.

Catalisador	Conv. CH <sub>4</sub>		Conv. CO <sub>2</sub>		Rend. H <sub>2</sub> (%)		Rend. CO		Razão	
	(%)		(%)				(%)		H <sub>2</sub> /CO (%)	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
<b>Ni10/D</b>	93,3	81,2	90,0	65,1	83,5	66,1	77,5	74,0	1,07	0,91
<b>Co10/D</b>	88,0	68,2	90,0	67,2	83,5	63,0	74,2	64,0	1,11	0,98
<b>Ni2Co8/D</b>	87,6	82,2	90,0	80,1	83,5	77,5	74,2	72,1	1,10	1,06
<b>Ni5Co5/D</b>	87,6	82,2	90,0	78,2	83,5	77,5	74,2	71,6	1,10	1,08
<b>Ni8Co2/D</b>	90,5	89,7	90,0	83,0	83,5	82,0	77,1	76,0	1,10	1,09
<b>Ni8Co2Ce2/D</b>	90,0	88,1	90,0	86,0	83,5	82,1	75,0	75,2	1,14	1,09
<b>Ni8Co2La2/D</b>	90,0	91,2	90,0	86,0	85,5	85,8	75,0	75,5	1,11	1,13

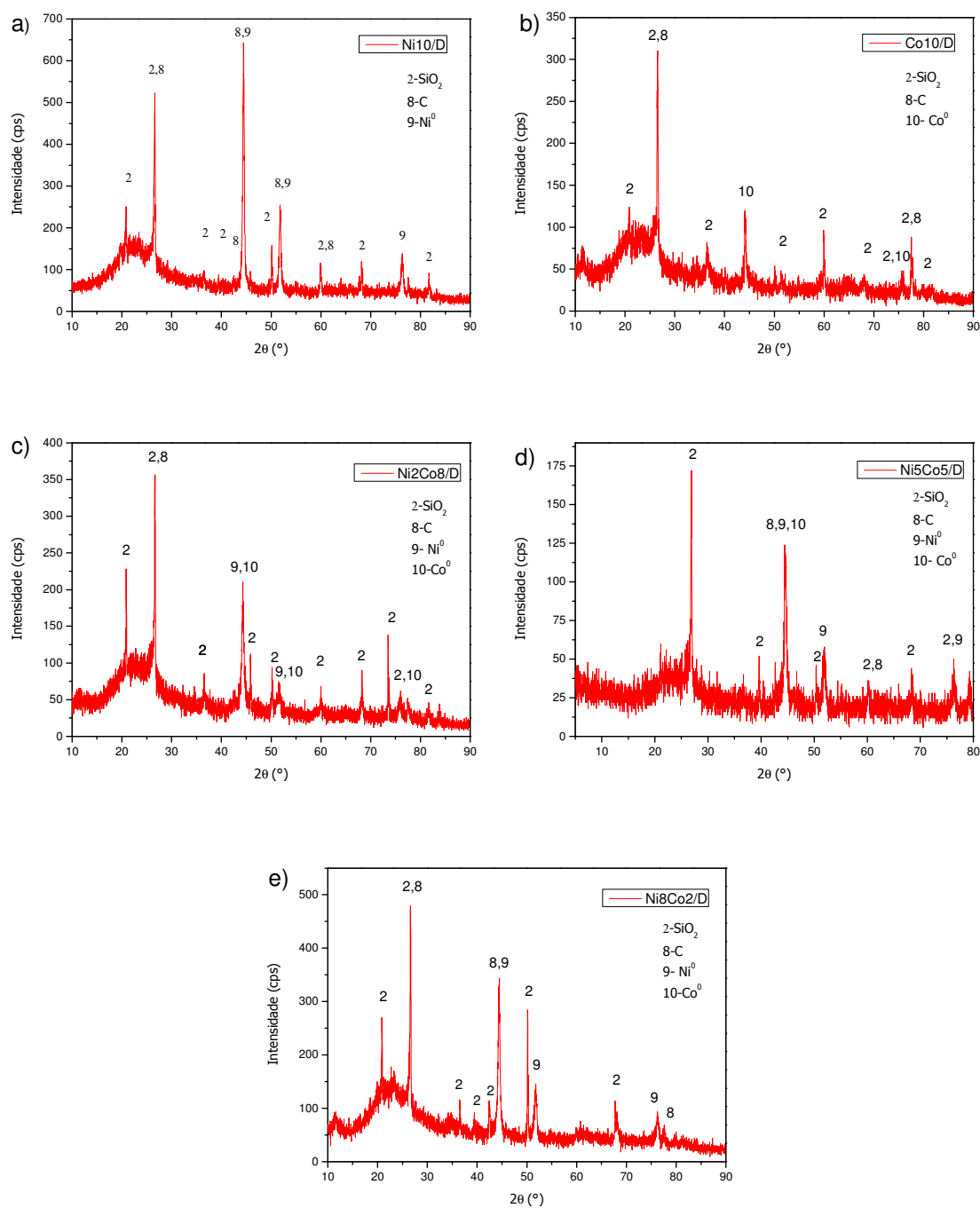
#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS OS TESTES CATALÍTICOS

Após os testes catalíticos de reforma a seco do metano, os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de DRX, TG e MEV.

##### 5.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Para identificar as fases formadas após a reação, foram obtidos difratogramas de raios X, que estão representados na Figura 27. Observando os gráficos pôde-se perceber em todos os catalisadores a principal fase cristalina indentificada anteriormente como quartzto presente no suporte (diatomita). Também foram encontradas as fases metálicas correspondentes a cada catalisador, quai sejam: Ni<sup>0</sup> na Figura 27a (Ni10/D); Co<sup>0</sup> na Figura 27b (Co10/D); Ni<sup>0</sup> e Co<sup>0</sup> nas Figuras 27c, 27d e 27e (Ni2Co8/D, Ni5Co5/D, Ni8Co2/D, respectivamente) identificadas pelas fichas cristalográficas como mostra a Tabela 13. Estes resultados mostraram uma manutenção metálica durante as 10 h de reação. As figuras 27f e 27g também mostraram as fase principal de SiO<sub>2</sub> as fases metálicas e os óxidos de Ce e La respectivamente. Em todos os casos foi encontrada a presença de carbono (grafite), indicando a formação de coque durante a reação.

Figura 27 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores após a reação: a) Ni10/D, b) Co10/D, c) Ni2Co8/D, d) Ni5Co5/D e e) Ni8Co2/D, Ni8Co2Ce2/D e g) Ni8Co2La2/D.



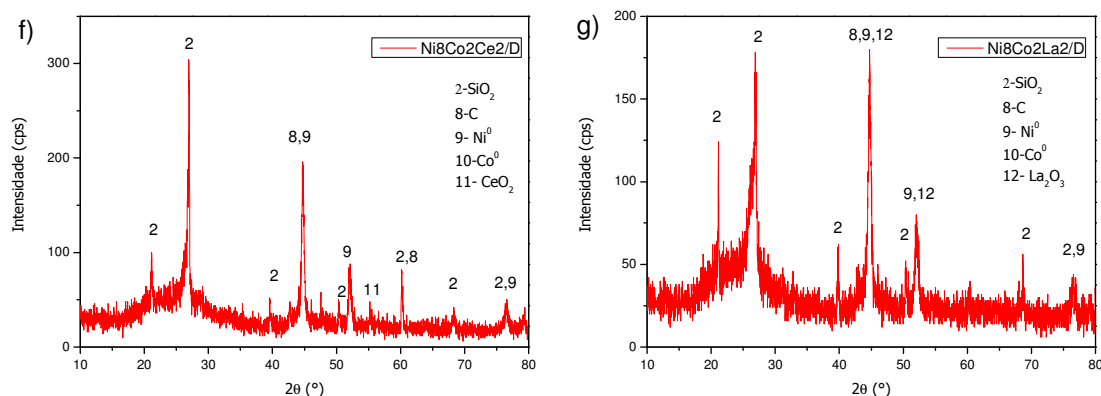


Tabela 13 - Fases presentes nos difratogramas dos catalisadores, ângulo de difração e número das fichas cristalográficas (JCPDS).

Fases	Ângulos de difração $2\theta$ (°)	Ficha cristalográfica (JCPDS)
2-SiO <sub>2</sub> (quartzo)	20,8; 26,6; 36,5; 39,4; 50,1; 59,9; 68,2 e 81,8	01-086-1560
8- C (carbono grafite)	26,6; 42,4; 45,2; 50,6; 60,2 e 72,5	01-089-8487
9- Ni <sup>0</sup> (níquel metálico)	44,9; 51,8 e 76,3	03-065-2865
10- Co <sup>0</sup> (cobalto metálico)	44,22, 51,4 e 75,8	01-089-4307
11- CeO <sub>2</sub> (óxido cério)	55,45	00,049,1415
12-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de lantânio)	45,1 e 52,1,1	00-005-0202

#### 5.4.2 Análise termogravimétrica (ATG)

A quantidade de coque formada foi determinada para cada catalisador durante a reação de reforma a seco do metano no período de 10 h foi determinada pela queima de carbono a partir da análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores usados. A tabela 14 apresenta os valores das taxas de formação de carbono dos catalisadores após a reação, obtidos a partir dos termogramas. A Figura 28 mostra as curvas de perda de massa, onde pode-se perceber que houve um ganho de massa de 1,6 % para o catalisador monometálico de Ni, associado à oxidação da fase ativa durante esse processo de oxidação, e em seguida, uma perda de massa 3,51 mg. Para o catalisador bimetálico Ni8Co2/D houve um ganho de massa também associado a oxidação do Ni nesse processo e uma perda de massa de 3,77mg. Os demais catalisadores apresentaram perdas de massa de 12,47 mg para o catalisador Ni2Co8/D, 12,69 mg para Ni5Co5/D, 19,7 mg para Ni8Co2Ce2/D e 31,5 mg para Ni8Co2La2/D. Os



resultados indicaram que os catalisadores com concentrações mais altas de Ni apresentam menor perda de massa, ou seja, formaram menores quantidades de coque quando comparados aos catalisadores com maiores concentrações de Co. Os catalisadores contendo os promotores Ce e La que apresentaram maiores percentuais de perda de massa, sendo maior ainda no caso de La quando comparado com Ce.

Esses resultados encontrados após a análise de ATG corroboram com os resultados obtidos das reações de reforma a seco do metano, onde os catalisadores com mais altas concentrações de Ni apresentaram melhores conversões de  $\text{CH}_4$  e mais alto rendimento a  $\text{H}_2$ . Ainda, esta maior quantidade de coque encontrada para os catalisadores promovidos com Ce ou La confirmam os aumentos da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  para estes catalisadores. Embora estes catalisadores tenham apresentado uma quantidade considerável de coque há uma manutenção dos parâmetros catalíticos de conversão e rendimentos durante o período de 10 h (vide Figura 26).

Figura 28 - Análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste de reforma.

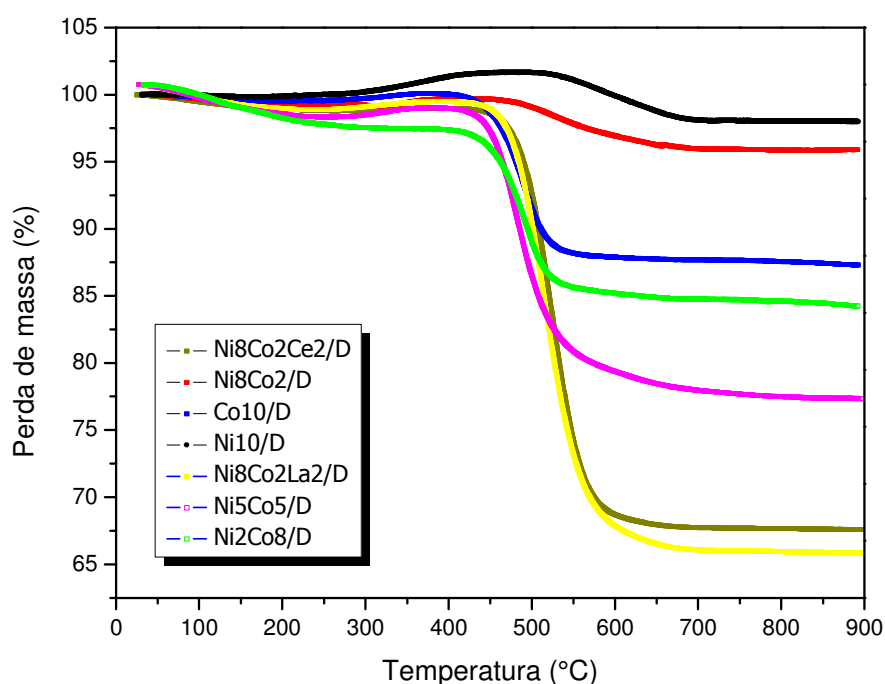


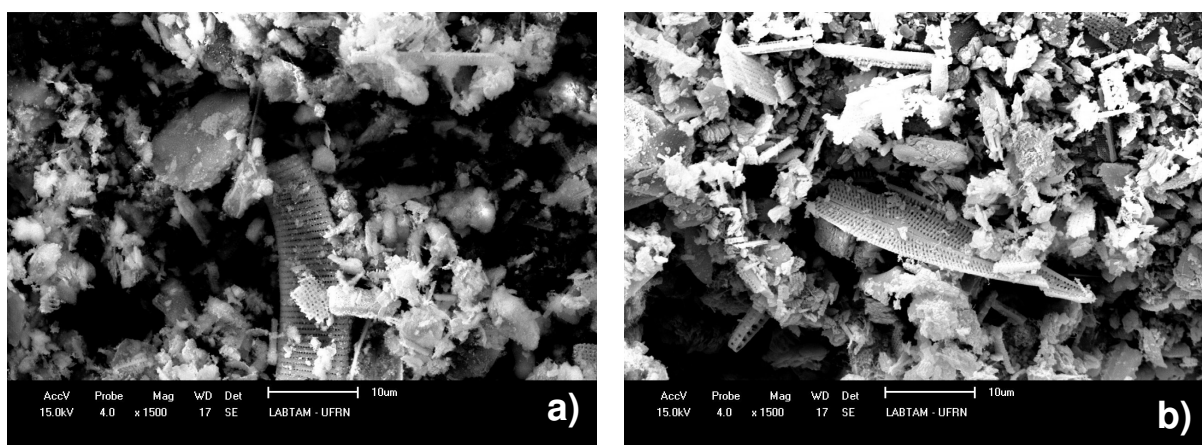
Tabela 14 – Taxa de formação de carbono após a reação.

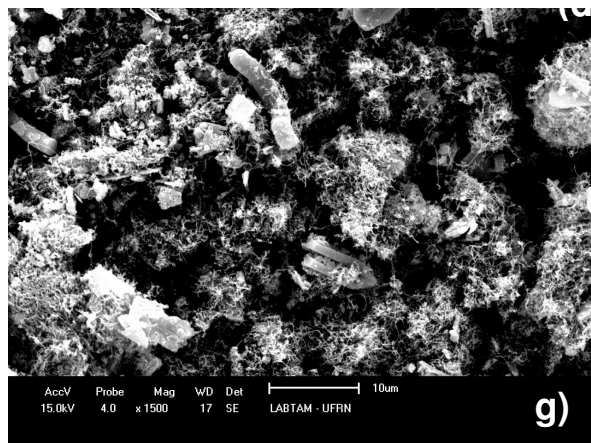
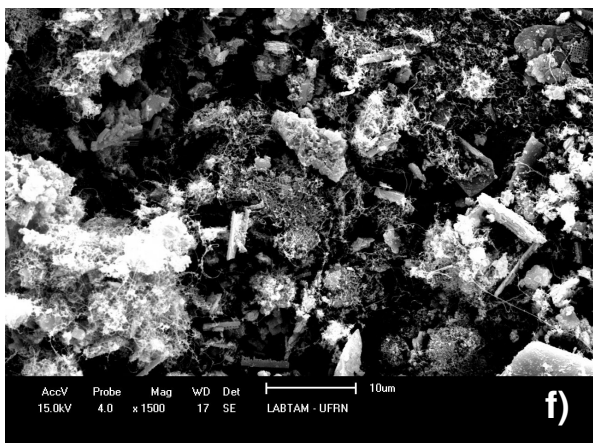
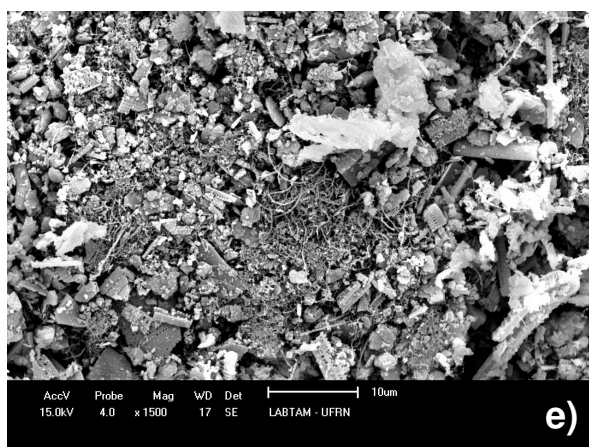
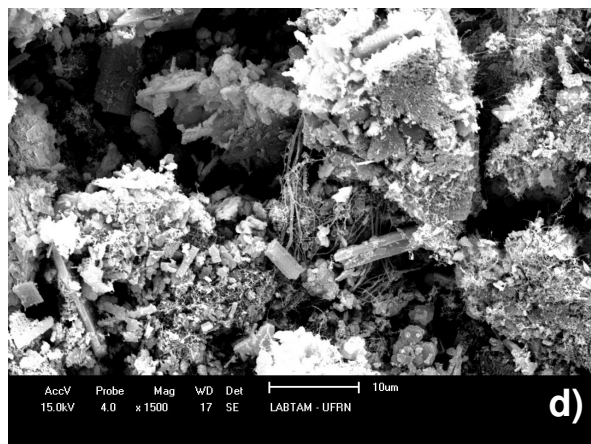
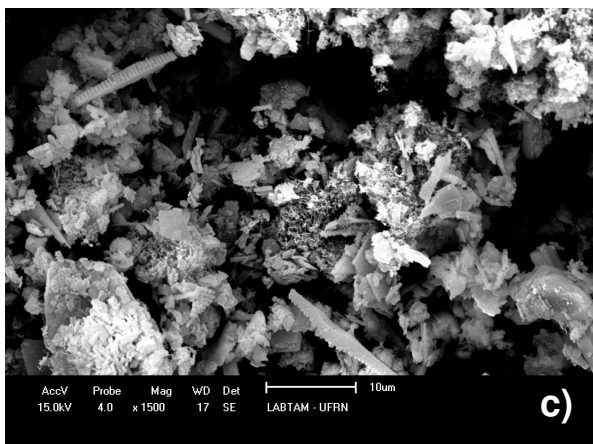
Catalisador	mgC/(g cat.h)
Ni10/D	3,51
Co10/D	7,44
Ni2Co8/D	12,47
Ni5Co5/D	12,69
Ni8Co2/D	3,77
Ni8Co2Ce2/D	19,7
Ni8Co2La2/D	31,1

### 5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 29 apresenta as micrografias dos catalisadores Ni10/D, Co10/D, Ni2Co8/D, Ni5Co5/D, Ni8Co2/D, Ni8Co2Ce2/D e Ni8Co2La2/D após terem sido testadas na reforma a seco do metano. Analisando as imagens, foi possível observar alguns fragmentos de frústulas características do suporte e suas formações porosas. Ou seja, As formações do suporte se mostraram estáveis tanto durante a preparação dos catalisadores impregnados com os metais como durante a reação química. Apenas acrescentou-se a presença de filamentos de carbono, como já identificado pelas análises de DRX e ATG dos catalisadores usados. Isto mostra a estabilidade química e térmica da diatomita ao ser usada como suporte catalítico.

Figura 29 - Micrografia dos catalisadores após o teste de reforma a) Ni10/D, b) Co10/D, c) Ni2Co8/D, d) Ni5Co5/D, e) Ni8Co2/D, f) Ni8Co2Ce2/D e g) Ni8Co2La2/D.





---

---

# *Capítulo VI*

## *Conclusões*

---

---

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A amostra da diatomita, proveniente do Estado do RN, utilizada neste estudo é um material apresentou composição química principalmente de sílica 67%, alumina 23,4% e óxido de ferro 4,4% e o restante de impurezas. O material apresentou características de um sólido macroporoso com área específica de  $9\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e morfologia do tipo navicular bastante estável a temperatura.
- Foi possível obter catalisadores monometálicos e bimetalicos de Ni e de Co suportados na diatomita, conform planejado. A introdução dos metais proporcionou um pequeno aumento de área específica, diâmetro médio de poros e volume poroso. Aparentemente, há mesoporos interpartículas.
- A partir dos resultados de RTP concluiu-se que houve uma boa interação entre os metais e o suporte, sendo que o catalisador bimetalico com menor teor de Co (Ni8Co2/D) apresentou evento de redução em temperaturas menores.
- A impregnação dos metais não levou à alterações da morfologia dos suportes.
- Quanto aos resultados de atividade catalítica para a reforma a seco do metano a 700 °C o catalisador Ni10/D mostrou a maior conversão inicial, o catalisador Ni8Co2/D apresentou o melhor resultado de estabilidade no período de 10 h de reação e o catalisador Co10/D apresentou a maior diminuição gradual de conversão ao longo de 10 h (68%). Os valores encontrados para os rendimentos a H<sub>2</sub> a CO seguem comportamento similar.
- O uso de promotores de Ce ou La na amostra Ni8Co2/D não levou a modificações significativas dos parâmetros catalíticos do catalisador. Porém houve uma maior formação de coque quando se usou estes promotores, sem afetar a estabilidade no período de 10 h.
- Para todos os catalisadores estudados houve tanto a manutenção das fases metálicas como a manutenção da morfologia do suporte durante o teste catalítico no período de 10 h.
- A diatomita se mostrou estável durante a preparação dos catalisadores metálicos e durante os testes catalíticos, atuando como um suporte excelente para a reação de reforma seco do metano.

---

---

# *Capítulo VII*

## *Referências*

---

---

## 7 REFERÊNCIAS

- AKRI, M.; PRONIER, S.; CHAFIK, T.; ACHAK, O.; GRANGER, P.; SIMON, P.; TRENTESAUX, M.; BATIOU-DUPEYRAT, C. Development of nickel supported La and Ce-natural illite clay for autothermal dry reforming of methane: Toward a better resistance to deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 205, p. 519-531. 2017.
- ALI, S.; AL-MARRI, M.J.; ABDELMONEIM, A.G.; KUMAR, A.; MAHMOUD, M. Catalytic evaluation of nickel nanoparticles in methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 22876-22885. 2016
- ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 20, p. 2858-2863.2014.
- AL-SABAGH, A.M.; EL-AWAMRI, A.A.; ABDOL, M.I.; HUSSIEN, H.A.; FATAH, H.M.A.E.; RASMY, W.E. Egyptian diatomite as high fluid loss squeeze slurry in sealing fractures and high permeable formation. *Egyptian Journal of Petroleum*. v. 25, p. 409-421. 2016.
- AL-SHARAFI, A.; SAHIN, A.Z.; AYAR, T.; YILBAS, B.S. Techno-economic analysis and optimization of solar and wind energy systems for power generation and hydrogen production in Saudi Arabia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 69, p. 33-49. 2017.
- ALVES, H. J; JUNIOR, C. B; NICKLEVICZ, R. R.; ARAÚJO, C. H. C.; FRIGO, E. P.;FRIGO, M. S. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 5215-5225, 2013.
- ALVES, H.J.; JUNIOR, C.B.; NIKLEVICZ, R.R.; FRIGO, E.P.; FRIGO, M.S.; COIMBRA-ARAÚJO, C.H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 5215-5225. 2013.
- AL-ZAREER, M.; DINCER, I; A. ROSEN, M.A. Development and assessment of a novel integrated nuclear plant for electricity and hydrogen production. *Energy Conversion and Management*. v. 134, p. 221-234. 2017.

- ANGELIS, R.; MELINO, S.; PROSPPOSITO, P.; CASALBONI, M.; LAMASTRA, F.R.; NANNI, F.; BRUNO, L.; CONGESTRI, R. The diatom *Staurosirella pinnata* for photoactive material production. *Diatoms for Photoactive Material*. p. 1-17. 2016.  
DOI:10.1371/journal.pone.0165571
- ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; SILVESTER, L.; BUKUR, D.B.; LEMONIDOU, A.A. Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming. *Catalysis Today*. v. 272, p. 32-41. 2016.
- AW, M.S.; SIMOVIC, S.; YU, Y.; ADDAI-MENSAH, J.A.; LOSIC, D. Porous silica microshells from diatoms as biocarrier for drug delivery applications. *Powder Technology*.v. 223, p. 52-58. 2012.
- AY, H.; ÜNER, D. Dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> supported Ni, Co and Ni-Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 179, p. 128-138. 2015.
- BAKTASH, E.; LITTLEWOOD, P.; SCHOMÄCKER, R.; THOMAS, A.; STAIR, P.C. Alumina coated nickel nanoparticles as a highly active catalyst for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 179, p. 122-127. 2015.
- BARBARIAS, T.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ARTETXE, M.; ALVAREZ, J.; ARREGI, A.; BILBAO, J; OLAZAR, M. Steam reforming of plastic pyrolysis model hydrocarbons and catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. v.527, p. 152-160. 2016.
- BIGERNA, S.; BOLLINO, C.A.; MICHELI, S.; POLINORI, P.Revealed and stated preferences for CO<sub>2</sub> emissions reduction: The missing link. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 68, p. 1213-1221. 2017.
- BLANCO-MARTÍN, L.; RUTQVIST, J.; DOUGHTY , C.; ZHANG , Y.; FINSTERLE, S.; OLDENBURG, C.M. Coupled geomechanics and flow modeling of thermally induced compaction in heavy oil diatomite reservoirs under cyclic steaming. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v. 147, p. 474-484. 2016.
- BOUKHA, Z.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; GIL-CALVO, M.; RIVAS, B.; , J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, LÓPEZ-FONSECA, R.MgO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a new formulation of reforming catalysts: Tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 199, p. 372-383. 2016.
- BRAGA, R. M. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. 2008. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia DE Petróleo (PPGCEP), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.



- BRAGA, Renata Martins. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria do petróleo. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
- CAPRARIIS, B.; FILIPPIS, P.; PALMA, V.; PETRULLO, A.; RICCA, A.; RUOCCO, C.; SCARSELLA, M. Rh, Ru and Pt ternary perovskites type oxides  $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Me}_x\text{O}_3$  for methane dry reforming. *Applied Catalysis A: General*. v. 47-55. 2016.
- CARRARA, A.; PERDICHIZZI, A.; BARIGOZZI, G. Simulation of an hydrogen production steam reforming industrial plant for energetic performance prediction. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 35, p. 3499-3508. 2010.
- CESÁRIO, M.R.; BARROS, B.S.; COURSON, C.; MELO, D.M.A.; KIENNEMANN, A. Catalytic performances of Ni–CaO–mayerite in  $\text{CO}_2$  sorption enhanced steam methane reforming. *Fuel Processing Technology*. v.131, p. 247-253. 2015.
- CHALLIWALA, M.S.; GHOURI, M.M.; LINKE, P.; EL-HALWAGI, M.M.; ELBASHIR, N.O. A combined thermo-kinetic analysis of various methane reforming technologies: Comparison with dry reforming. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*. v. 17, p. 99-111. 2017.
- CHEIN, R.Y.; CHEN, Y.C.; CHUNG, J.N. Sweep gas flow effect on membrane reactor performance for hydrogen production from high-temperature water-gas shift reaction. *Journal of Membrane Science*. v. 475, p. 193-203. 2015.
- CHEN, L.; YONG, S.Z.; GHONIEM, A.F. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*. V. 38, p. 156-214. 2012.
- CHEN, P.Y.; CHEN, S.T.; HSU, C.S.; CHEN, C.C. Modeling the global relationships among economic growth, energy consumption and  $\text{CO}_2$  emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 65, p. 420-431. 2016.
- CHEN, Y.; LIU, K. Preparation of granulated N-doped  $\text{TiO}_2$ /diatomite composite and its applications of visible light degradation and disinfection. *Powder Technology*. v. 303, p. 176-19. 2016.
- CHEN, Y.; LIU, K. Preparation and characterization of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$ /diatomite integrated photocatalytic pellet for the adsorption-degradation of tetracycline hydrochloride using visible light. *Chemical Engineering Journal*. v. 302, p. 682-696. 2016.
- CHEN, Y.; XIAO, M.; WANG, S.; HAN, D.; LU, Y.; MENG, Y. Porous Diatomite-Immobilized Cu–Ni Bimetallic Nanocatalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate. *Journal of Nanomaterials*. v. 2012, p.1-8. 2012.

- DĘBEK, R.; GALVEZ, M.E.; LAUNAY, F.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; COSTA, P. Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 11616-11623. 2016.
- DEHESTANIATHAR, S.; KHAJELAKZAY, M.; RAMEZANI-FARANI, M.; IJADPANA-SARAVI, H. Modified diatomite-supported CuO-TiO<sub>2</sub> composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v.58, p. 252-258. 2016.
- DENG, L.; LIU, D.; DU, P.; BU, H.; SONG, Y.; TIAN, Q.; YUAN, W.; YUAN, P.; LIU, Z.; HE, H. Enhancement of diatomite solid acidity by Al incorporation, as evaluated by the catalytic effects on the thermal decomposition of 12-aminolauric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 509. p. 190-194. 2016.
- DING, C.; AI, G.; ZHANG, K.; YUAN, Q.; HAN, Y.; MA, X.; WANG, J.; LIU, S. Coking resistant Ni/ZrO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> catalyst for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, p. 6835-6843. 2015.
- DRIF, A.; BION, N.; BRAHMI, R.; OJALA, S.; PIRAULT-ROY, L.; TURPEINEN, E.; SEELAM, P.K.; KEISKI, R.L.; EPRON, F. Study of the dry reforming of methane and ethanol using Rh catalysts supported on doped alumina. *Applied Catalysis A: General*. v. 504, p. 576-584. 2015.
- DURBIN, D.J.; MALARDIER-JUGROOT, C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *Internacional Journal of Hydrogen energy*. v. 38, p. 1459-14617. 2013. [dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.144](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.144)
- EDIZ, N.; BENTLI, I.; TATAR, I. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing*. v. 94, p. 129-134. 2010.
- Ensaio catalítico e caracterização
- FANG, X.; ZHANG, X.; GUO, Y.; CHEN, M.; LIU, W.; XU, X.; PENG, H.; GAO, Z.; WANG, X.; LI, C. Highly active and stable Ni/Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalysts for methane steam reforming: On the nature and effective preparation method of the pyrochlore support. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 11141-11153. 2016.
- FARSI, A.; MANSOURI, S. S. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review. *Arabian Journal of Chemistry*. v.9, p.28-34. 2016.
- FERNANDES, E.J.; SILVA, R.R.C.M.; OLIVEIRA, H.A.; TOLEDO, B.B.; MOURA, M.B.T.; PASSOS, F.B. Geração de hidrogênio pela decomposição catalítica do metano em catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> promovidos por Ni e Fe. *Engvista*. v. 16, p. 41-49. 2014.

- FLOWER, R.J. Diatom Methods | Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. *Encyclopedia of Quaternary Science*. Second Edition. p. 501-506. 2013.
- FRANÇA, S.C.; LUZ, A.B.; INFORÇATI, P.F. Diatomita. Rochas e Minerais Industriais – *Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)*, 2005.
- GÁLVEZ, M.E.; ALBARAZI, A.; COSTA, P. Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures. *Applied Catalysis A: General*. v. 504, p. 143-150. 2015.
- GAO, X.; TAN, Z.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Highly reactive Ni-Co/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane. *Catalysis Today*. v. 281, p. 250-258. 2017.
- GAO, X.Y.; ASHOK, J.; WIDJAJA, S.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared via Ni-aliphatic amine complexation for dry reforming of methane: Effect of carbon chain number and amine concentration. *Applied Catalysis A: General*. v. 503, p. 34-42. 2015.
- GARCIA, G.; CARDENAS, E.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON, J. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 219, p. 29-37. 2016.
- GARCÍA-LABIANO, F.; GARCÍA-DÍEZ, E.; DIEGO, L. F.; SERRANO, A.; ABAD, A.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J.; RUÍZ, J.A.C. Syngas/H<sub>2</sub> production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype. *Fuel Processing Technology*. v. 137, p. 24-30. 2015.
- GENCEL, O.; JUAN DIAZ, J.J.C.; SUTCU, M.; KOKSAL, F.; RABANAL, F.P.A.; MARTÍNEZ-BARRERA, G. A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers. *Construction and Building Materials*. v. 113. p. 732-740. 2016.
- GHASEMI, M.H.; KOWSARI, E.; HOSSEINI, S.K. Catalytic activity of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Diatomite earth and acetic acid for the N-acylation of sulfonamides. *Tetrahedron Letters*. v. 57. p. 387-391. 2016.
- GHODS, B.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Effects of alkaline earth promoters on the catalytic performance of the nickel catalysts supported on high surface area mesoporous magnesium silicate in dry reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 22913-22921. 2016.
- GIL-CALVO, M.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; RIVAS, B.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; LÓPEZ-FONSECA, R. Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric

NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-based catalysts for partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 209, p. 128-138. 2017.

Global warming and the greenhouse effect, 2010. Disponível em:

<<https://www.sciencenewsforstudents.org/article/scientists-confirm-greenhouse-effect-humans-co2>>. Acessado em: 26 jan. 2017.

GOU, Y.; LIANG, X.; CHEN, B. Porous Ni–Co bimetal oxides nanosheets and catalytic properties for CO oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 574, p. 181-187. 2013.

GRANATA, D.; FISCHER, E.; LÖFFLER, J.F. Effectiveness of hydrogen microalloying in bulk metallic glass design. *Acta Materialia*. v. 99, p. 415-421. 2015.

GROßMANN, K., P.; KARL, J. Steam methane reforming at low S/C ratios for power-to-gas applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 17784-17792. 2016.

GUO, S.; SHI, L. Synthesis of succinic anhydride from maleic anhydride on Ni/diatomite catalysts. *Catalysis Today*. v. 212, p. 137-141. 2013.

HA, J.H.; ABBAS BUKHARI, S.Z.; LEE J.; SONG, I.H. Preparation and characterisation of alumina-based composite support layers. *Advances in Applied Ceramics*. v. 115, p. 229-235. 2016.

HA, J.H.; LEE, S.; BUKHARI, S.Z.A.; LEE, J.; SONG, I.H. The preparation and characterization of alumina-coated pyrophyllite-diatomite composite support layers. *Ceramics International*. v. 43, p. 1536-1542. 2017.

HOSSAIN, M.A.; AYODELE, B.V.; CHENG, C.K.; KHAN, M.R. Artificial neural network modeling of hydrogen-rich syngas production from methane dry reforming over novel Ni/CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 11119-11130. 2016.

IEA- International Energy Agency. CO<sub>2</sub> Emissions from fuel combustion. Highlights. 2015.

IEA, International Energy Agency. IEA Statistics. World Energy Outlook 2014, France, Diretoria de Economia Global de Energia da International, Paris 2014.

INCHAURRONDO, N.; FONT, J.; RAMOS, C.P.; HAURE, P. Natural diatomites: Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 181, p. 481-491. 2016.

IPCC, 2014. Synthesis Report. Climate Change 2014. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.). IPCC, Geneva, Switzerland. 2014.

- JABBOUR, K.; HASSAN, N.E.; DAVIDSON, A.; MASSIANI, P.; CASALE, S. Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*. v. 264, p. 351-358. 2015.
- JIANG, T.; MA, X.; TANG, Q.; YANG, J.; LI, G.; SCHUCHARDT, F. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emissions during composting. *Bioresource Technology*. v. 217, p. 210-218. 2016.
- JONKER, J.G.G.; HILST, F.V.; JUNGINGER, H.M.; CAVALETT, O.; CHAGAS, M.F.; FAAIJ, A.P.C. Outlook for ethanol production costs in Brazil up to 2030, for different biomass crops and industrial Technologies. *Applied Energy*. v. 147, p. 593-610. 2015.
- Journal of Cleaner Production*. In press, 11 January 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.037>.
- KARAM, L.; CASALE, S.; ZAKHEM, H.E.; HASSAN, N.E. Tuning the properties of nickel nanoparticles inside SBA-15 mesopores for enhanced stability in methane reforming. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. v. 17, p. 119-124. 2017.
- KATHERIA, S.; GUPTA, A.; DEO, G.; KUNZRU, D. Effect of calcination temperature on stability and activity of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for steam reforming of methane at high pressure condition. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 14123-14132. 2016.
- KHALID, S.; CAO, C.; WANG, ZHU, Y. Microwave Assisted Synthesis of Porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Microspheres: Application as High Performance Asymmetric and Symmetric Supercapacitors with Large Areal Capacitance. *Scientific Reports*. p. 1-13. 2016. DOI: 10.1038/srep22699.
- KLEIN, S.L. DNPM/RN. Diatomita. Oferta mundial-2013. Disponível em:  
<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/diatomita-sumario-mineral-2014>.
- KULAGINA, M.A.; SIMONOV, P.A.; GERASIMOV, E.Y.; KVON, R.I.; ROMANENKO, A.V. To the nature of the support effect in palladium-catalyzed aqueous-phase hydrogenation of maleic. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.037.
- LE VALLEY, T.L.; RICHARD, A.R.; FAN, M. Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift. *Energy*. v. 90, p. 748-758. 2015.
- LEI, Z.; LEI, Z.; HUA, A.; LIXIN, Z.; PENG, Z.; RONG, C.; YUXIA, S. The preparation of composite carrier by using diatomite and activated carbon for desulfurization in flue gas. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*. v. 10, p. 273-278. 2016.

- LI, B.; HUANG, H.; GUO, Y.; ZHANG, Y. Diatomite-immobilized BiOI hybrid photocatalyst: Facile deposition synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. v.353, p. 1179-1185. 2015.
- LI, B.; XU, X.; ZHANG, S. Synthesis gas production in the combined CO<sub>2</sub> reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 890-900. 2013.
- 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, D.; CHEN, Y.; WANG, H.; QIU, X.; ALSHAMERI, A.; MA, Y.; LIU, Y.; YAN, C. An investigation into formation mechanism of amorphous hierarchical porous carbons by diatomite as template: Effect of furfuryl alcohol and glucose. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 45, p. 2742-2748. 2014.
- LI, W.; GONG, M.; LIU, X. H<sub>2</sub> oxidation on doped yttrium chromites/yttrium stabilized zirconia anode of solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*. v. 241, p. 494-501. 2013.
- LI, X.; LI, D.; TIAN, H.; ZENG, L.; ZHAO, Z.J.; GONG, J. Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 202, p. 683-694. 2017.
- LI, Y.; MA, X.; WANG, W.; CHI, C.; SHI, J.; DUAN, L. Enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity of limestone by discontinuous addition of hydrogen chloride in carbonation at calcium looping conditions. *Chemical Engineering Journal*. v. 316, p. 438-448. 2017.
- LIANG, H.; ZHOU, S.; CHEN, Y.; ZHOU, F.; YAN, C. Diatomite coated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 49, p. 105-112. 2015.
- LIANG, H.; ZHOU, S.; CHEN, Y.; ZHOU, F.; YAN, C. Diatomite coated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 49, p. 105-112. 2015.
- LIU, H.; WIERZBICKI, D.; DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T. COSTA, P.; GÁLVEZ, G.E. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. *Fuel*. v. 182, p. 8-16. 2016.
- LIU, H.; YAO, L.; TAIEF, H.B.H.; BENZINA, M.; DA COSTA, P.; MARIA ELENA GÁLVEZ, M.E. Natural clay-based Ni-catalysts for dry reforming of methane at moderate temperatures. *Catalysis Today*. 2016. dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.017.

- LIU, P.; HE, H.; WEI, G.; LIU, D.; LIANG, X.; CHEN, T.; ZHU, J.; ZHU, R. An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation: Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 239, p. 101-110. 2017.
- LONGATI, A.A.; FERREIRA, W.C.; QUINTÃO, C.M.F.; MALONCY, M.L.; BATISTA, M.S. Conversão química de NO e CO sobre catalisadores à base de óxidos de cobalto ou de ferro. *Química Nova*. v. 37, p. 41-49. 2014.
- LOSIC, D.; MITCHELL, J.G.; VOELCKER, N.H. Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials. *Advanced Materials*. v. 21, p. 2947-2958. 2009.
- LUCRÉDIO, A.F.; FILHO, G.T.; ASSAF, E.M. Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. *Applied Surface Science*. v. 255, p. 5851-5856. 2009.
- LUCREDIO, A.F.; BELLIDO, J.D.A.; ZAWADZKI, A.; ASSAF, E.M. Co catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method. *Fuel*. v. 90, p. 1424-1430. 2011.
- LUISETTO, I.; SARNO, C.; FELICIS, D.; BASOLI, F.; BATTOCCHIO, C.; TUTI, S.; LICOCIA, S.; BARTOLOMEO, E. D. Ni supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. *Fuel Processing Technology*. v. 158, p. 130-140. 2017.
- LUO, Y.; LI, G.; LUO, W.; SCHUCHARDT, F.; JIANG, T.; XU, D. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions during composting. *Journal of Environmental Sciences*. v. 25, p. 1338-1345. 2013.
- LV, P.; LIU, C.; RAO, Z. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 68, p. 707-726. 2017.
- MA, R.; CASTRO-DOMINGUEZ, B.; MARDILOVICH, I.P.; DIXON, A.G.; MA, Y.H. Experimental and simulation studies of the production of renewable hydrogen through ethanol steam reforming in a large-scale catalytic membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*. v. 303, p. 302-313. 2016.
- MANCUSI, E.; ACAMPORA, L.; MARRA, F.S.; ALTIMARI, P. Hysteresis in autothermal methane reforming over Rh catalysts: Bifurcation analysis. *Chemical Engineering Journal*. v. 262, p. 1052-1064. 2015.

- MATZEN, M. and YAŞAR DEMIREL, Y. Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*. v. 139, p. 1068-1077. 2016.
- MCT - Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil, 2ª Ed., Brasília 2014.
- MEIßNER, J.; PASEL, J.; PETERS, R.; SAMSUN, R.C.; TSCHAUDER, A.; STOLTEN, D. Elimination of by-products of autothermal diesel reforming. *Chemical Engineering Journal*. v. 306, p. 107-116. 2016.
- METTE, K.; KÜHL, S.; TARASOV, A.; DÜDDER, H.; KÄHLER, K.; MUHLER, M.; SCHLÖGL, R.; BEHRENS, M. Redox dynamics of Ni catalysts in CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Catalysis Today*. v. 242, p. 101-110. 2015.
- MORADI, G.; KHEZELI, F.; HEMMATI, H. Syngas production with dry reforming of methane over Ni/ZSM-5 catalysts. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. v. 33, p. 657-665. 2016.
- MOTA, N.; ISMAGILOV, I.Z.; MATUS, E.V.; KUZNETSOV, V.V.; KERZHENTSEV, M.A.; ISMAGILOV, Z.R.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.41, p. 19373-19381. 2016.
- MURMURA, M.A.; DIANA, M.; SPERA, R.; ANNESINI, M.C. Modeling of autothermal methane steam reforming: Comparison of reactor configurations. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. v.109, p. 125-135. 2016.
- NABGAN, W.; ABDULLAH, T.A.T.; RAMLI MAT, NABGAN, B.; GAMBO, Y.; TRIWAHYONO, S. Influence of Ni to Co ratio supported on ZrO<sub>2</sub> catalysts in phenol steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 22922-22931. 2016.
- NASCIMENTO, C. R. Estudo sobre tratamento térmico e mudança superficial da diatomita de Punaú/RN para o desenvolvimento de um auxiliar de filtração. 2013. 50 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **2013**.
- NASCIMENTO, C. R.; SOBRINHO, E. M. O.; ASSIS, R. B.; FAGUNDES, R. F.; BIESEKI, L.; PERGHER, S.B.C. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de sílcio e alumínio. *Cerâmica*, v.60, p.63-68. 2014.
- NÉMETH, M.; SCHAY, Z.; SRANKÓ, D.; KÁROLYI, J.; SÁFRÁN, G.; SAJÓ, I.; HORVÁTH, A. Impregnated Ni/ZrO<sub>2</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in dry reforming of methane:



Activity tests in excess methane and mechanistic studies with labeled  $^{13}\text{CO}_2$ . *Applied Catalysis A: General*. v. 504, p. 608-620. 2015.

NGUYEN, V.N.; DEJA, R., R.; BLUM, L. Methane/steam global reforming kinetics over the Ni/YSZ of planar pre-reformers for SOFC systems. *Chemical Engineering Journal*. v. 292, p. 113-122. 2016.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 67, p. 597-611. 2017.

NIU, J.; DU, X.; RAN, J.; WANG, R. Dry ( $\text{CO}_2$ ) reforming of methane over Pt catalysts studied by DFT and kinetic modeling. *Applied Surface Science*. v. 376, p. 79-90. 2016.

OEMAR, U.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Pd–Ni catalyst over spherical nanostructured  $\text{Y}_2\text{O}_3$  support for oxy- $\text{CO}_2$  reforming of methane: Role of surface oxygen mobility. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, p. 12227-12238. 2015.

OKTYABRSKIY, V.P. A new opinion of the greenhouse effect. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. v. 2, p. 124-126. 2016.

OLAJIRE, A.A.  $\text{CO}_2$  capture and separation technologies for end-of-pipe applications-A review. *Energy*. v. 35, p. 2610-2628. 2010.

OMOREGBE, O.; DANH, H. T.; NGUYEN-HUY, C.; SETIABUDI, H.D.; ABIDIN, S.Z.; TRUONG, Q.; 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, p. 11283-11294. 2017.

ORTIZ, A. L.; ZARAGOZA, M.J.M.; COLLINS-MARTÍNEZ, V. Hydrogen production research in Mexico: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 23363-23379. 2016.

PALMA, V.; RICCA, A.; ADDEO, B.; REA, M.; PAOLILLO, G.; CIAMBELLI, P. Hydrogen production by natural gas in a compact ATR-based kW-scale fuel processor. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 42, p.1579-1589. 2017.

PENG, X.; ZHU, J.; YAO, L.; HU, C. Effect of methane co-feeding on the selectivity of ethylene produced from oxidative dehydrogenation of ethane with  $\text{CO}_2$  over a Ni-La/ $\text{SiO}_2$  catalyst. *Journal of Energy Chemistry*. v. 22, p. 653-658. 2013.

PEREA, L.A.; WOLFF, T.; HAMEL, C.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Experimental study of the deactivation of Ni/AlMCM-41 catalyst in the direct conversion of ethene to propene. *Applied Catalysis A: General*. v. 533, p. 121-131 2017.

- PEYMANI, M.; ALAVI, S.M.; REZAEI, M. Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of methane, ethane and propane on mesoporous nanocrystalline Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 19057-19069. 2016.
- PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. *Revista Virtua de Química*. v. 5. P. 47-62. 2013.
- PRANEE, W.; ASSAWASAENGRAT, P.; NERAMITTAGAPONG, A.; NERAMITTAGAPONG, S. Effects of Calcination Treatment of Diatomite on Dimethyl Ether Synthesis from Methanol. *International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies*. v. 5, p. 1-10. 2014.
- PRANEE, W.; NERAMITTAGAPONG, S.; ASSAWASAENGRAT, P.; NERAMITTAGAPONG, A. Methanol dehydration to dimethyl ether over strong-acid-modified diatomite catalysts. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. v. 38, p. 3109-3115. 2016.
- QUITETE, C.P.B.; BITTENCOURT, R.C.P.; SOUZA, M. M.V.M. Coking resistance evaluation of tar removal catalysts. *Catalysis Communications*. v. 71, p. 79-83. 2015.
- RAFIEE, A.; PANAHI, M.; KHALILPOUR, K. R. CO<sub>2</sub> utilization through integration of post-combustion carbon capture process with Fischer-Tropsch gas-to-liquid (GTL) processes. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. v.18, p. 98-106. 2017.
- RAHMOUNI, S.; NEGROU, B.; SETTOU, N.; DOMINGUEZ, J.; GOUAREH, A. Prospects of hydrogen production potential from renewable resources in Algeria. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 42, p. 1383-1395. 2017.
- REN, J.; LI, H.; JIN, Y.; ZHU, J.; LIU, S; LIN, J.; LI, Z. Silica/titania composite-supported Ni catalysts for CO methanation: Effects of Ti species on the activity, anti-sintering, and anti-coking properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 201, p. 561-572. 2017.
- REZA, S. P. A., HASAN, M. A., AHMAD, J. J., ZOHREH, F., JAFAR, T. The Effect of Acid and Thermal Treatment on a Natural Diatomite. *Chemistry Journal*. v. 1, p. 144-150. 2015.
- ROSEN, B.A.; GILEADI, E.; ELIAZ, N. Electrodeposited Re-promoted Ni foams as a catalyst for the dry reforming of methane. *Catalysis Communications*. v. 76, p. 23-28. 2016.
- ROSENO, K.T.C.; BRACKMANN, R.; DA SILVA, M.A.; SCHMAL, M. Investigation of LaCoO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub> and LaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 18178-18192. 2016.

- SAAD, J.M.D.; WILLIAMS, P.T. Pyrolysis-catalytic dry (CO<sub>2</sub>) reforming of waste plastics for syngas production: Influence of process parameters. *Fuel*. v. 193, p. 7-14. 2017.
- SAHINER, N.; SENDEL, S.B. Environmentally benign halloysite clay nanotubes as alternative catalyst to metal nanoparticles in H<sub>2</sub> production from methanolysis of sodium borohydride. *Fuel Processing Technology*. v.158, p.1-8. 2017.
- SANTOS, T.C.; RONCONI, C.M. Captura de CO<sub>2</sub> em Materiais Híbridos. *Revista Virtual de Química*. v. 6, p. 112-130. 2014.
- SASAKI, H.; SASAKI, Y.; SAITO-KATO, M.; NARUSE, H.; YUMI, M.; ISHIHARA, Y. Stratigraphic variations in lacustrine sediment gravity-flow deposits intercalated in varved diatomite: An example from the Hiruzenbara Formation, Okayama Prefecture, southwest Japan. *Quaternary International*. v. 397, p. 208-222. 2016.
- SCHWANKEA, A. J.; PERGHER, S.B.C. Caracterização e Estudo do Clareamento de Diatomitas da Região Nordeste por Tratamento Químico e Térmico. *Cerâmica industrial*. v. 20, p. 41-44. 2015.
- 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p. 3688-3695. 2016.
- SEPEHRI, S.; REZAEI, M.; GARBARINO, G.; BUSCA, G. Preparation and characterization of mesoporous nanocrystalline La-, Ce-, Zr-, Sr-containing Ni-Al(2)O(3) methane autothermal reforming catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 8855-8862. 2016.
- SHENG, G.; YANG, P.; TANG, Y.; HU, Q.; LI, H.; REN, X.; HU, B.; WANG, X.; HUANG, Y. New insights into the primary roles of diatomite in the enhanced sequestration of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> by zerovalent iron nanoparticles: An advanced approach utilizing XPS and EXAFS. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 193, p. 189-197. 2016.
- SIERRA, I.; EREÑA, J.; AGUAYO, A.T.; ARANDES, J.M.; OLAZAR, M.; BILBA, J. Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 106, p. 167-73. 2011.
- SILVA, R. N. R.; OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; VASCONCELOS, J. S.; NOGUEIRA, I.C.; SILVA, J.; MERCURY, J.M.R. síntese e caracterização do compósito NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO obtido pelo método dos precursores poliméricos. *Holos*. v. 2. p. 110-119. 2015.

SILVA, R.W.C.; PAULA B.L. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural. *Terra e Didática*. v. 5, p.42-49. 2009.

SILVA, T.F.; REIS, C.G.M.; LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of support promotion with La, La–Ce and La–Zr. *Fuel Processing Technology*. v. 127, p. 97-104. 2014.

SINGHA, R.K.; SHUKLA, A.; YADAV, A.; KONATHALA, L.N.S.; BAL, R. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.202, p. 473-488. 2017.

SINGHA, R.K.; YADAV, A.; AGRAWAL, A.; SHUKLA, A.; ADAK, S.; SASAKI, T.; BAL, R. Synthesis of highly coke resistant Ni nanoparticles supported MgO/ZnO catalyst for reforming of methane with carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 191, P. 2016.

SON, B.H.D.; MAI, V.Q.; DU, D.X.; PHONG, N.H.; CUONG, N.D.; KHIEU, D.Q. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solution over Fe–Mn binary oxides diatomite composite. *Journal of Porous Materials*. p. 1-11. 2016. DOI: 10.1007/s10934-016-0296-7.

SOUSA, H.S.A.; SILVA, A.N.; CASTRO, A.J.R.; CAMPOS, A.; FILHO, J.M.; OLIVEIRA, A.C. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behaviour of Ni-containing catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 37, p. 12281-12291. 2012.

SOUZA, T.L.; ROSSI, C.C.R.S.; ALONSO, C.G.; GUIRARDELLO, R.; CABRAL, V.F.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 39, p. 8257-8270. 2014

TSACHEVA, T.; BANKOVIC, P.; EDREVA-KARDJIEVA, R; JOVANOVIĆ, D. Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 297, p. 54-62. 2009.

SUMRUNRONNASAK, S.; TANTAYANON, S.; KIATGAMOLCHAI, S.; SUKONKET. Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 2621-2630. 2016.

TABRIZI, F.F.; MOUSAVI, S.A.H.S.; ATASHI, H. Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches. *Energy Conversion and Management*. V.103, p. 1065-1077. 2015.

- TANNIRATT, P.; WASANAPIARNPONG, T.; MONGKOLKACHIT, C.; SUJARIDWORAKUN, P. Utilization of industrial wastes for preparation of high performance ZnO/diatomite hybrid photocatalyst. *Ceramics International*. v. 42, p. 17605-17609. 2016.
- THEOFANIDIS, S.A.; BATCHU, R.; GALVITA, V.V.; POELMAN, H.; MARIN, G.B. Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 185, p. 42-55. 2016.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore sizedistribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry The Scientific Journal of IUPAC*. v.87, p. 1051-1069. 2015.
- TONEZZER, M.; DANG, T.T.L.; TRAN, Q.H.; V.H.; IANNOTTA, S. Selective hydrogen sensor for liquefied petroleum gas steam reforming fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 42, p. 740-748. 2017.
- TSOUKALOU, A.; IMTIAZ, Q.; KIM, S.M.; ABDALA, P.M.; YOON, S.; MÜLLER, C.R. Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Co, Fe): The effect of the rate of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formation and phase stability on the catalytic activity and stability. *Journal of Catalysis*. v.343, p. 208-214. 2016.
- U.S. Geological Survey (U.S.G.S), 2014, Mineral commodity summaries 2014: *U.S. Geological Survey*, 196 p.ISBN 978–1–4113–3765–7. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf>.
- UPARE, D.P.; PARK, S.; KIM, M.S.; JEON, Y.P.; KIM, J.; LEE, D.; LEE, J.; CHANG, H.;CHOI, S.; CHOI, W.; PARK, Y.K.; LEE, C.W. Selective hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene and xylene over CoMo/beta zeolite catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 46, p. 356-363. 2017.
- VORONTSOV, V.A.; GRIBOVSKIY, A.G.; MAKARSHIN, L.L.; ANDREEV, D.V.; YLIANITSKY, V.Y.; PARMON, V.N. Influence of a reaction mixture streamline on partial oxidation of methane in an asymmetric microchannel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*.v. 39, p. 325-330.2014.
- WANG, Y.Z.; LI, F.M.; FAN, L.Y. A comparative study on the catalytic properties of high Ni-loading Ni/SiO<sub>2</sub> and low Ni-loading Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> for CO methanation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. v. 41, p. 972-977. 2013.

- WANG, M.; ZHANG, Q.; ZHANG, T.; WANG, Y.; WANG, J.; LONG, K.; SONG, Z.; LIU, X.; NING, P. Facile one-pot synthesis of highly dispersed Ni nanoparticles embedded in HMS for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*. v. 313, p. 1370-1381. 2017.
- WANG, N.; YU, X.; WANG, Y.; CHU, W.; LIU, M. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica Carrier. *Catalysis Today*. v. 212, p. 98-107. 2013.
- WANG, X.; WEN, W.; MI, J.; LI, X.; WANG, R. The ordered mesoporous transition metal oxides for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 176, p. 454-463. 2015.
- WANG, Y.; ZHANG, D.; CAI, J. Fabrication and characterization of flaky core-shell particles by magnetron sputtering silver onto diatomite. *Applied Surface Science*. v. 363, p. 122-127. 2016.
- WANG, Z.; LIN, Y.; WU, D.; KONG, H. Hydrous iron oxide modified diatomite as an active filtration medium for phosphate capture. *Chemosphere*. v. 144, p. 1290-1298. 2016.
- WANG, Y.J.; LIU, Q.; SUN, J.; LEI, J.; JU, Y.; JIN, H.G. A new solar receiver/reactor structure for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*. v. 133, p. 118-126. 2017.
- WOLFBEISSER, A.; SOPHIPHUN, O.; BERNARDI, J.; WITTAYAKUN, J.; FÖTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. *Catalysis Today*. v. 277, p. 234-245. 2016.
- WU, H.; PANTALEO, G.; PAROLA, V.L.; VENEZIA, A.M.; COLLARD, X.; APRILE, C.; LIOTTA, L.F. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 156, p. 350-361. 2014.
- WU, T.; ZHANG, Q.; CAI, W.; ZHANG, P.; SONG, X.; SUN, Z.; GAO, L. Phyllosilicate evolved hierarchical Ni- and Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for methane dry reforming catalysis. *Applied Catalysis A: General*. v. 503, p. 94-102. 2015.
- XIA, Y.; JIANG, X.; ZHANG, J.; LIN, M.; TANG, X.; ZHANG, J.; LIU, H. Synthesis and characterization of antimicrobial nanosilver/diatomite nanocomposites and its water treatment application. *Applied Surface Science*. v. 396, p. 1760-1764. 2017.
- YAN, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, L.; WANG, X.; LIU, K.; YANG, Z. Investigation of autothermal reforming of methane for hydrogen production in a spiral multi-cylinder micro-

- reactor used for mobile fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, p. 1886-1893. 2015.
- YAO, X.; KONG, T.; YU, S.; LI, L.; YANG, F.; DONG, L. Influence of different supports on the physicochemical properties and denitration performance of the supported Mn-based catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature. *Applied Surface Science*. v. 402, p. 208-217. 2017.
- YE, X.; KANG, S.; WANG, H.; LI, H.; ZHANG, Y.; WANG, G.; ZHAO, H. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. v. 289, p. 210-218. 2015.
- YILMAZ, C. Thermo-economic modeling and optimization of a hydrogen production system using geothermal energy. *Geothermics*. v. 65, p. 32-43. 2017.
- YU, J.; ZHANG, Z.; DALLMANN, F.; ZHANG, J.; MIAO, D.; XU, H.; GOLDBACH, A.; DITTMAYER, R. Facile synthesis of highly active Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steam reforming catalysts with preformed support by flame spray pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 198, p. 171-179. 2016.
- YU, W.; DENG, L.; YUAN, P.; YUAN, D.L.W.; LIU, P.; HE, H.; LI, Z.; CHEN, F. Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 448, p. 545-552. 2015.
- ZAGAYNOV, I.V.; LOKTEV, A.S.; ARASHANOVA, A.L.; IVANOV, V.K.; DEDOV, A.G.; MOISEEV, I.I. Ni(Co)-Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> mesoporous materials in partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas. *Chemical Engineering Journal*. v. 290, p. 193-200. 2016.
- ZANOTELIA, K.; FREITASB, 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, p. 1657-1662.2014.
- ZHANG, L.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; ZHANG, Y. Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by two-step hydrothermal method. *Applied Surface Science*. v. 398, p.25-33.2016.
- ZHANG, Q.; ZHANG, T.; SHI, Y.; ZHAO, B.; WANG, M.; LIU, Q.; WANG, J.; LONG, K.; DUAN, Y.; PNING, P. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. v. 17, p. 10-19. 2017.

- ZHANG, R.J.; LI, M.F.; WU, Y.; LI, D.G. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. v 43, p. 1359-1365. 2015.
- ZHAO, Z.; REN, P.; LI, W.; MIAO, B. Effect of mineralizers for preparing ZrO<sub>2</sub> support on the supported Ni catalyst for steam-CO<sub>2</sub> bi-reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. p. 1-12. 2016.
- ZHENG, X.G.; TAN, S.Y.; DONG, L.C.; LI, S.B.; CHEN, H.M.; WEI, S.A. Experimental and kinetic investigation of the plasma catalytic dry reforming of methane over perovskite LaNiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Fuel Processing Technology*. v. 137. p. 250-258. 2015.
- ZHOU, F.; GAO, Y.; WU, G.; MA, F. LIU, C. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 240, p. 96-107. 2017.
- ZHOU, Q.; YANG, H.; YAN, C.; LUO, W.; LI, X.; JUNJIE ZHAO, J. Synthesis of carboxylic acid functionalized diatomite with a micro-villous surface via UV-induced graft polymerization and its adsorption properties for Lanthanum (III) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. v. 501, p. 9-16. 2016.
- ZOU, J.; MU, X.; ZHAO, W.; RUKUNDO, P.; WANG, Z. Catalysis Communications, Improved catalytic activity of SiC supported Ni catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane via surface functionalizations. *Catalysis Communications*. v. 84, p. 116-119. 2016.
- ZUBENKO, D.; SINGH, S.; ROSEN, B.A. Exsolution of Re-alloy catalysts with enhanced stability for methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 209, p. 711-719. 2017.