

Desempenho de catalisadores Ni/Si-MCM-41 na reforma a seco do metano para geração de H₂: avaliação de TEOS e cinzas de casca de arroz como fontes de sílica no preparo do suporte catalítico

Performance of Ni/Si-MCM-41 catalysts in dry methane reforming for H₂ generation: analysis of TEOS and rice husk ash as sources of silica in the preparation of the catalytic support

Bárbara Bulhões Cazula^{1,2}, Renata Oliveira da Fonseca³,
Fábio Bellot Noronha³, Helton José Alves¹

¹Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), Universidade Federal do Paraná (UFPR, Setor Palotina), Rua Pioneiro, 2153, Palotina, Paraná, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, Maringá, Paraná, Brasil.

³Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Av. Venezuela, 82, Praça Mauá, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
e-mail: barbarabulhoes@hotmail.com

RESUMO

O hidrogênio é um produto de grande apelo industrial, ainda mais quando proveniente de uma cadeia renovável de baixo impacto ambiental. Visando a redução de custos relacionados ao preparo dos catalisadores utilizados para a obtenção de H₂, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência de dois diferentes suportes de Si-MCM-41, sintetizados a partir de duas diferentes fontes de sílica (uma comercial, ortossilicato de tetraetil – TEOS e outra residual, sílica de cinzas de casca de arroz – CCA), no desempenho de catalisadores de níquel quando aplicados na reação de reforma a seco do metano (RS). Os catalisadores foram sintetizados com 20% (m/m) de níquel por meio de impregnação úmida e foram caracterizados pelas técnicas de MEV/EDS, fisissorção de N₂, DRX, FTIR, TPD-NH₃ e TPR. Os ensaios reacionais foram conduzidos em reator de leito fixo, a 800 °C por 24 h. Os resultados de caracterização do material evidenciaram que a síntese dos catalisadores foi eficiente. Os catalisadores apresentaram significativas diferenças estruturais se tratando das diferentes fontes de sílica utilizadas na síntese do suporte catalítico, diferenças essas que foram mais evidentes na área específica e no diâmetro de poros dos materiais. Essa diferença pode estar relacionada com a diferença morfológica do suporte catalítico que influencia diretamente na maneira com a qual a fase ativa ficará disposta na superfície do catalisador. A avaliação dos produtos gasosos, realizada por cromatografia gasosa, evidenciou resultados de conversão e seletividade muito semelhantes para os dois catalisadores, levando a conversões de 45% de H₂. A formação de coque no catalisador no qual o suporte precursor foi sintetizado a partir de CCA foi significativamente menor. Nesse sentido, a CCA se destaca como um promissor substituinte para o TEOS na síntese de suportes catalíticos para catalisadores de níquel de alta performance quando aplicados na RS.

Palavras-chave: Si-MCM-41, reforma a seco do metano, hidrogênio, sílica de cinzas de casca de arroz.

ABSTRACT

Hydrogen is a product of great industrial appeal, especially when it comes from a renewable chain with low environmental impact. Aiming to reduce costs related to the preparation of the catalysts used to obtain H₂, the present work aimed to evaluate the influence of two different supports of Si-MCM-41, synthesized from two

Autor Responsável: Bárbara Bulhões
Cazula

Data de envio: 05/04/2020

Data de aceite:
10/03/2021

different silica sources (one commercial, tetraethyl orthosilicate – TEOS and the other residual, rice husk ash silica – CCA), on the performance of nickel catalysts when applied in the dry methane reforming reaction (RS). The catalysts were synthesized with 20% (w/w) nickel through wet impregnation and were characterized by the techniques of SEM/EDS, physisorption of N_2 , XDR, FTIR, TPD– NH_3 and TPR. The reaction essays were conducted in a fixed bed reactor, at 800 °C for 24 h. The results of the characterization of the material showed that the catalyst synthesis was efficient. The catalysts showed significant structural differences when dealing with the different sources of silica used in the synthesis of the catalytic support, which differences were more evident in the specific area and in the pore diameter of the materials. This difference may be related to the morphological difference of the catalytic support that directly influences the way in which the active phase will be arranged on the surface of the catalyst. The evaluation of gaseous products, carried out by gas chromatography, showed very similar conversion and selectivity results for the two catalysts, leading to conversions of 45% H_2 . The formation of coke in the catalyst in which the precursor support was synthesized from CCA was significantly lower. In this sense, CCA stands out as a promising substitute for TEOS in the synthesis of catalytic supports for high performance nickel catalysts when applied in RS.

Keywords: Si-MCM-41, dry methane reform, hydrogen, rice husk ash silica.

1. INTRODUÇÃO

O gás de síntese é uma mistura gasosa composta majoritariamente por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) e é um importante produto de elevado apelo econômico, sendo utilizado em diferentes setores industriais [1]. Podendo ser obtido por diferentes rotas, o gás de síntese comumente é gerado a partir de processos de reforma, caracterizados pela conversão da matéria-prima gasosa ou líquida leve a H_2 e CO [2]. O gás de síntese destaca-se por ser um dos principais insumos para geração de H_2 em larga escala [3]. O hidrogênio caracteriza-se por ser um importante produto comercial, de elevado valor agregado e, como vetor energético, atua como um agente potencial na diversificação da matriz energética mundial [4]. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2019), quase que a totalidade da produção mundial de H_2 é proveniente de fontes não renováveis, sendo a reforma a vapor do gás natural o processo mais utilizado para a obtenção do produto em larga escala [5]. Dessa forma, para que o hidrogênio obtido por meio de cadeias de baixo impacto ambiental de fato possa atuar como um diversificador da matriz energética tornando-a mais renovável, é necessário que a sua tecnologia de obtenção, purificação e armazenamento seja segura, eficiente, prática e barata [6].

Dentre diferentes tecnologias e rotas já desenvolvidas e estudadas para a produção de hidrogênio renovável, o processo de reforma a seco (RS) do metano para produção de gás de síntese vem atraindo grande interesse, principalmente por ser um processo simples e que envolve a utilização de dois gases de grande impacto ambiental como reagentes, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) [7]. Um dos principais desafios para a expansão da aplicação da RS é a limitação catalítica, problema que está relacionado principalmente à desativação dos catalisadores pelo depósito de coque em sua superfície [8].

Nesse sentido, a escolha do suporte catalítico é uma importante etapa na preparação do catalisador, já que, além de conferir estabilidade térmica e mecânica ao material, a morfologia do suporte está diretamente relacionada com a formação de coque na superfície do catalisador [9]. O coque é o nome genérico dado ao carbono sólido formado durante o processo reacional que se deposita no interior e sobre a superfície do catalisador levando à desativação de seus sítios ativos [10]. A formação do carbono sólido é dada por reações secundárias e paralelas a reação de RS e são favorecidas pela presença de sítios ácidos e no catalisador, ou seja, quanto maior a acidez do catalisador e quanto maior for a presença de sítios ativos com características ácidas, mais rápida será a formação de coque [11]. A disponibilidade da fase ativa no catalisador também está associada a formação de coque [12].

Geralmente, níquel é utilizado como fase ativa para os catalisadores aplicados na reforma a seco do metano [13, 14] e, como suporte catalítico, e os materiais mesoporosos Si-MCM-41 possuem grande potencial para serem aplicados, sendo que diversos trabalhos relatam seu ótimo desempenho quando aplicados na reforma a seco do metano [15]. Visando a redução de impactos ambientais e diminuição de custos relacionados a produção dos catalisadores, a utilização de um material de baixo valor agregado, como o uso das cinzas da casca de arroz como matéria-prima para produção de Si-MCM-41, é uma alternativa promissora e pode acarretar em inúmeros benefícios, principalmente, relacionados à redução de impactos ambientais causados pelo descarte indevido da casca de arroz [16, 17].

A casca de arroz é o subproduto mais gerado na indústria de arroz e sua composição possui elevado teor de sílica, o que torna esse resíduo uma matéria-prima promissora para aplicação em processos de geração de produtos de maior valor agregado [18]. Diversos trabalhos já foram publicados na literatura descre-

vendo o beneficiamento da casca de arroz como fonte de sílica empregada na síntese das peneiras moleculares Si-MCM-41 [17, 19, 20], podendo-se destacar, por exemplo, o trabalho desenvolvido por Abbas e colaboradores (2020) [21]. Os autores realizaram a síntese das Si-MCM-41, seguindo a metodologia hidrotérmica, e utilizaram os materiais sintetizados como suportes para catalisadores de complexos de níquel, para então serem aplicados na oxidação catalítica do álcool benzílico. Os autores relataram que o catalisador se mostrou estável e capaz de ser reutilizado seis vezes sem perda significativa de atividade frente a reação de interesse.

O desempenho de catalisadores com diferentes teores de níquel (3,1% a 13,2%) suportados em sílica mesoporosa quando aplicados na reação de reforma a seco do metano vem sendo estudado [22]. Por meio dos resultados, os autores obtiveram que o catalisador com teor intermediário de níquel, de 6,7%, apresentou propriedades estruturais otimizadas frente aos demais catalisadores (valores de $484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para área e de $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para volume de poros) e, conseqüentemente, apresentou melhor desempenho frente aos ensaios reacionais de 6 h, podendo ser observados rendimentos de 65% para H_2 e de 70% para o CO e sendo observado menos depósito de coque.

Além disso, em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [20] resultados promissores para os catalisadores de níquel suportados em Si-MCM-41 aplicados a reforma a seco do metano foram obtidos. Foi constatado que os catalisadores de níquel suportados em Si-MCM-41 sintetizadas utilizando sílica de casca de arroz como fonte de sílica apresentaram excelentes estabilidades reacional, não apresentando perda significativa de atividade catalítica em até 23 horas de reação. Também, foi relatado que, para o catalisador com teor de 50% de fase ativa, a formação de coque para 4 h de reação foi de 0,010 gC.

Sob essa perspectiva, o trabalho teve como objetivo sintetizar dois diferentes suportes de Si-MCM-41, com variação do precursor de sílica, sendo um derivado de fonte de sílica comercial (ortossilicato de tetraetila – TEOS) e outro de fonte de sílica residual (sílica de cinzas de casca de arroz – CCA), e utilizá-los como suportes de catalisadores de níquel, comparando o seu desempenho na reação de reforma a seco do metano visando a geração de hidrogênio como produto gasoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores foram preparados com 20% (m/m) de Ni pelo método de impregnação úmida, utilizando como sal precursor do metal o nitrato de níquel hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Sigma-Aldrich) [23]. Após a síntese, os materiais foram secos em estufa (Solab – SL100) por 24h a 60°C e calcinados em forno tipo mufla (GP Científica) a 800°C por 6h. Os catalisadores foram identificados como 20Ni/TEOS, para aquele no qual o suporte foi sintetizado com ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica por método a condição ambiente [24], e como 20Ni/CCA, para aquele no qual o suporte foi sintetizado com cinzas de casca de arroz (CCA) como fonte de sílica por método em condições hidrotérmicas [25].

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de: microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 440 e equipamento Penta FET Precision OXFORD INSTRUMENTS para as análises de EDS; fisissorção de nitrogênio (BET/BJH), em aparelho da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e, no qual a área específica foi obtida por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), empregando dados mantidos em P/P_0 na faixa de 0,05 a 0,3, enquanto que o diâmetro e volume de poros foi obtido por meio de análises de Barret-Joyner-Halenda (B.J.H); difração de raios X (DRX), em difratômetro Bruker, modelo D2-PHASER, utilizando as amostras na forma de pó, com granulometria abaixo de $106 \mu\text{m}$, no qual as leituras foram efetuadas no intervalo de 2θ entre $0,5$ e 80° , com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, com uma voltagem de 30 kV, corrente de 10 mA e varredura contínua de $0,02 \text{ min}^{-1}$ do 2θ e tempo por passo de 1,0 s; espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em aparelho Perkin Elmer, modelo spectrum 65 com acessório ATR, 32 scans em faixa de leitura de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e resolução espectral de $0,5 \text{ cm}^{-1}$; e desorção de temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) e redução programada de temperatura (TPR), em equipamento Quantachrome TPR/TPD Chembet-3000 acoplado a um quadrupolo ThermoStarrem, em temperatura de 100°C a 850°C , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, usando uma mistura de 5% $\text{NH}_3:\text{N}_2$ (TPD) e de 100°C a 900°C , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em fluxo de 10% $\text{H}_2:\text{Ar}$ a 50 mL min^{-1} (TPR).

O diâmetro médio do cristalito foi obtido pela da Equação de Scherrer [26] (Equação 1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Na qual:

D = diâmetro médio do cristalito;

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

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

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

θ = ângulo de difração.

Os ensaios reacionais foram conduzidos em unidade experimental composta por reator de leito fixo de quartzo a 800 °C por 24h com razão molar CH₄/CO₂ 1:1 e vazão de 100 mL min⁻¹. Os catalisadores foram ativados *in situ* pela passagem de hidrogênio (H₂) a 30 ml min⁻¹ por 1h, à temperatura de 800 °C. Após a ativação, foi realizada a purga, por meio da passagem de nitrogênio (N₂) pela linha de gás em mesma vazão por 30 min, a temperatura de 800 °C. As análises dos produtos gasosos obtidos foram realizadas em linha em cromatógrafo a gás Agilent, modelo 6890A, equipado com detector por condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010. O coque produzido foi estimado pela técnica de oxidação por temperatura programada (TPO), *in situ*, de forma que as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente em fluxo de gás Hélio e, posteriormente, aquecidas a 900 °C (10 °C min⁻¹) sob vazão de 30 ml min⁻¹ de uma mistura 5% O₂:He; durante o aquecimento, o CO₂ foi monitorado no espectrômetro de massas modelo Pfeiffer, Prisma Plus acoplado ao reator

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por meio de espectroscopia eletrônica de varredura para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 20Ni/CCA (b). É possível perceber, por meio das imagens apresentadas, que a morfologia do catalisador 20Ni/TEOS se apresenta como partículas esféricas lisas enquanto que, para o catalisador 20Ni/CCA, as partículas se apresentam na forma de aglomerados irregulares de aspecto esponjoso. A irregularidade do material 20Ni/CCA pode estar associada ao uso da metodologia hidrotérmica e de uma fonte de sílica residual na síntese do suporte precursor [19, 27, 28].

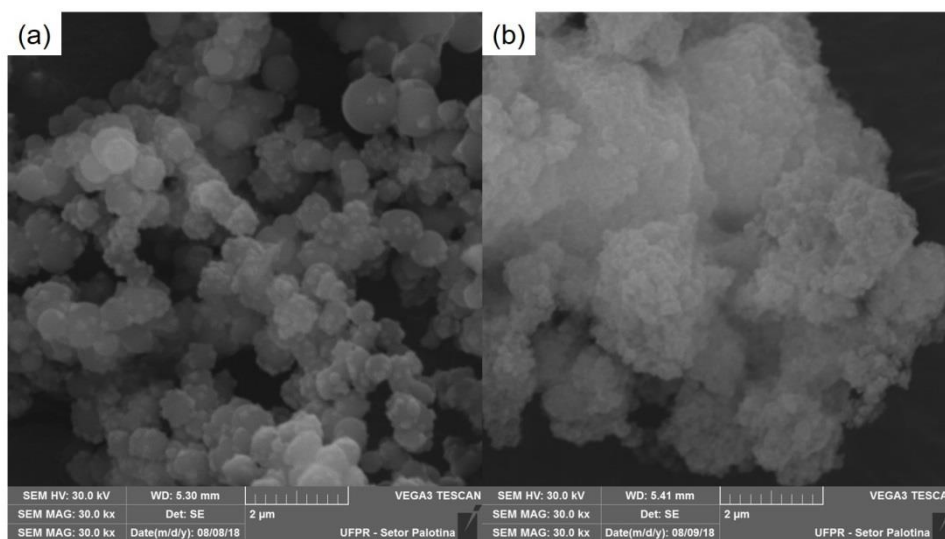


Figura 1: Micrografias de MEV para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 20Ni/CCA (b).

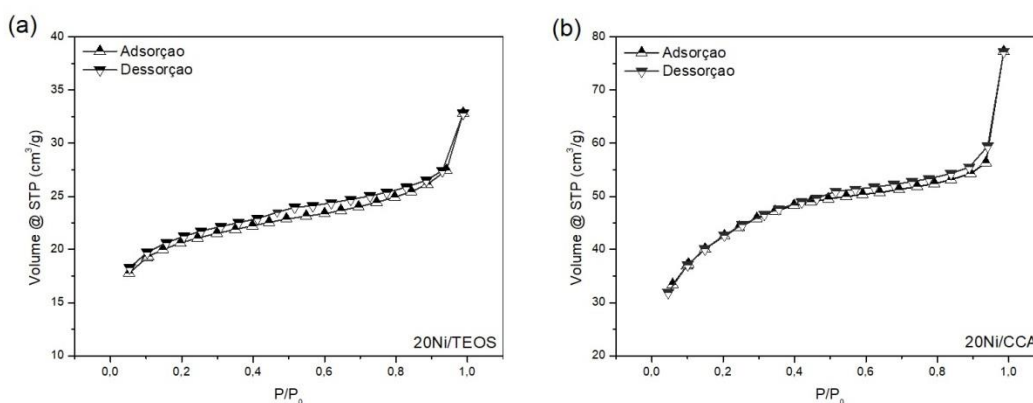
Conforme a Figura 1, para o catalisador 20Ni/TEOS (Figura 1 – a) observa-se a presença de pequenas partículas esféricas de óxido de níquel, localizadas nas superfícies das partículas do suporte. Já para o catalisador 20Ni/CCA (Figura 1 – b) não se observa essa presença de metal na superfície do material. A presença do metal ativo segregado na superfície do suporte, para 20Ni/TEOS, pode estar relacionada com o fenômeno da migração do níquel do interior dos poros para a superfície do suporte, o qual deve ocorrer em menor intensidade no material 20Ni/CCA, conforme observado em trabalhos anteriores do grupo [20].

A avaliação do teor dos elementos presentes nos catalisadores 20Ni/ TEOS e 20Ni/ CCA, realizada por meio da análise de EDS, estão apresentados na Tabela 1. Os resultados mostram que a impregnação do níquel nos suportes foi eficiente, uma vez que as porcentagens obtidas de Ni nos catalisadores foram muito próximas da teórica (20%). É importante ressaltar que os resultados podem sofrer variações de composição a depender dos pontos amostrais, já que a técnica de EDS fornece resultados semi-quantitativos.

Tabela 1: Composição dos elementos presentes nos catalisadores obtida por EDS \pm valores de desvio padrão (S)

AMOSTRA	ELEMENTOS – MASSA (%)		
	O	Si	Ni
20Ni/TEOS	45,9 \pm 5,6	31,7 \pm 0,6	22,8 \pm 5,5
20Ni/CCA	54,0 \pm 7,6	27,4 \pm 2,6	18,6 \pm 5,4

Na Figura 2 (a e b) são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA, respectivamente. A partir dos dados apresentados, pode-se observar que o catalisador 20Ni/TEOS apresentou isoterma mais próxima com o tipo II, segundo a classificação da IUPAC, característica de materiais não porosos ou macroporosos. Esse perfil pode estar associado à obstrução da entrada dos poros por aglomeração de partículas de óxido de níquel. Já o catalisador 20Ni/CCA apresentou isoterma tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, atribuídas a materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamadas [19, 29]


Figura 2: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 20Ni/CCA (b).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados para valores de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, para ambos os catalisadores. Observa-se, por meio dos dados apresentados, que a maior discrepância dentre as características texturais de ambos os catalisadores se dá na propriedade de área específica, de forma que, para o catalisador 20Ni/CCA observa-se um valor 2,2 vezes superior ao observado para o 20Ni/TEOS.

Tabela 2: Propriedades texturais dos catalisadores de níquel

AMOSTRA	ÁREA ESPECÍFICA (m ² g ⁻¹)	VOLUME DE POROS (cm ³ g ⁻¹)	DIÂMETRO DE POROS (Å)
20Ni/TEOS	65	0,02	17,64
20Ni/CCA	143	0,02	15,73

Pode-se atribuir essa diferença de perfil entre os catalisadores suportados em materiais sintetizados por duas diferentes metodologias de síntese, interpretando os resultados de MEV (Figura 1). Pela comparação das imagens da morfologia (Figura 1 – a) dos materiais espera-se que, devido a presença de pequenas partículas esféricas de níquel, localizadas nas superfícies do catalisador 20Ni/TEOS, ocorra a migração das partículas de óxido de níquel do interior dos poros para a superfície do suporte, durante a calcinação do material. Esse fenômeno leva a formação de grandes partículas de óxido de níquel na superfície do catalisador, acarretando em valores de área específica baixos, derivado tanto por aumento do tamanho da partícula do catalisador quanto por bloqueio das entradas dos mesoporos pelas partículas de óxido de níquel [30]. Segundo Zhang et. al. (2015) [12], a interação entre o suporte de sílica e o metal é fraca se comparada frente outros suportes, como a alumina (Al₂O₃), por exemplo, o que pode promover o acúmulo das espécies de Ni na superfície do suporte.

Para o catalisador 20Ni/CCA acredita-se que a provável organização menos uniforme da rede mesoporo-rosa do suporte precursor dificulta o fenômeno de migração do níquel do interior dos poros, tornando esse processo mais lento e levando, conseqüentemente, a uma maior dispersão do óxido de níquel na superfície do catalisador. Dessa forma, as partículas de NiO ficam mais espalhadas e menos partículas grandes do metal ativo são formadas, resultando em um valor mais elevado de área específica. O movimento lento da migração do níquel do interior à superfície do suporte pode também levar ao crescimento de partículas de NiO de maneira mais irregular, levando à obtenção de uma superfície mais rugosa, colaborando para o maior valor de área específica observado.

Os difratogramas de DRX para os suportes utilizados na síntese dos catalisadores estão apresentados na Figura 3. As peneiras moleculares foram identificadas como Si-MCM-41_TEOS, para aquela sintetizada por metodologia a condições ambiente, utilizando TEOS como fonte de sílica, e como Si-MCM-41_CCA, para a sintetizada em condições hidrotérmicas com CCA como fonte de sílica. Comprova-se, para ambos os suportes, a formação da estrutura hexagonal do sistema de mesoporos, confirmada pela existência do pico mais intenso em $2^\circ 2\theta$, correspondente ao plano 100, e de outros dois picos de menor intensidade em torno de $4^\circ 2\theta$ referentes aos planos 110 e 200 [19, 24, 25].

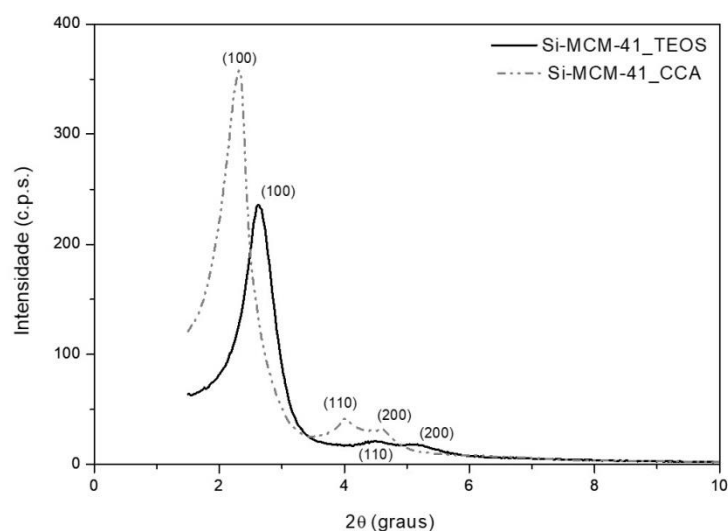


Figura 3: Difratogramas para os suportes precursores dos catalisadores estudados, Si-MCM-41_TEOS e Si-MCM-41_CCA.

Na Figura 4 é possível observar os difratogramas para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 20Ni/CCA (b). Observa-se, por meio dos difratogramas (Figura 4), que ambos os catalisadores apresentaram picos em 37, 43, 63 e 75 graus 2θ , os quais indicam a presença de óxido de níquel cúbico de fase centrada, correspondente aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente (JCPDS nº 78-0428) [22]. Além disso, a elevada intensidade dos picos de difração mencionados, referentes ao NiO, que é evidenciada para o catalisador 20Ni/TEOS, pode ser mais um indicativo do fenômeno de migração do níquel do interior em direção à superfície do suporte precursor [12, 31], podendo ser evidenciado por meio dos resultados de MEV/EDS.

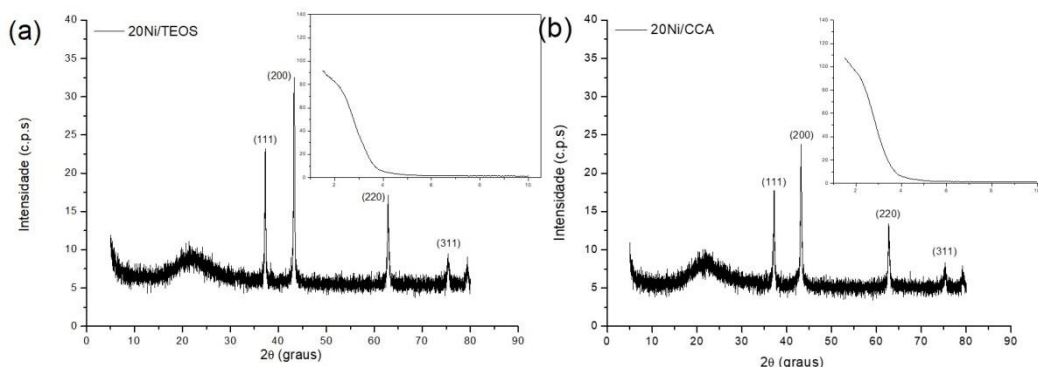


Figura 4: Difratomogramas para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 10Ni/CCA (b).

Realizando um comparativo dos gráficos obtidos em baixo ângulo para os catalisadores (Figura 4 – a e b) com os difratogramas dos respectivos suportes precursores (Figura 3), percebe-se que após a impregnação do metal, o suporte perde parte da sua organização estrutural, uma vez que não observa-se mais os picos em torno de 4° 2θ . Nota-se que a maior intensidade dos picos para 20Ni/TEOS pode ser derivada da maior existência de aglomerados de partículas de óxido de níquel na superfície do material.

Não foi observado diferença significativa para os valores do diâmetro médio dos cristalitos, calculado pela Equação de Scherrer, para ambos os catalisadores, iguais a 17,88 nm para o catalisador 20Ni/TEOS e 17,67 nm para o catalisador 20Ni/CCA. Nesse sentido, é importante destacar que, mesmo que o diâmetro médio dos cristalitos de NiO para ambos os catalisadores seja igual, a menor intensidade dos picos para 20Ni/CCA revela a menor concentração dessas partículas no material.

Nota-se também, por meio das imagens para ambos os catalisadores (Figura 4 – a e b), a presença de um alo amorfo na faixa de 15 a 30 graus 2θ , que pode ser atribuído à presença de óxido de silício em fase amorfa [32, 33]. O mesmo pode ser observado para os suportes puros quando submetidos a mesma programação de calcinação aplicada aos catalisadores, indicando que a formação da sílica amorfa não é derivada do processo de impregnação da fase ativa no suporte.

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA estão dispostos na Figura 5. É possível observar, para os dois materiais, bandas referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de Si–O–Si em torno de 800 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} respectivamente, relacionados à estrutura de SiO_2 do suporte precursor. Não foi observado bandas em 1700 cm^{-1} e entre 2900 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} , relacionadas com a presença de umidade nas amostras. Devido a limitações técnicas do equipamento, não foi possível observar a banda relacionada a ligação Ni–O, que geralmente é observada em torno 440 cm^{-1} e 460 cm^{-1} [34].

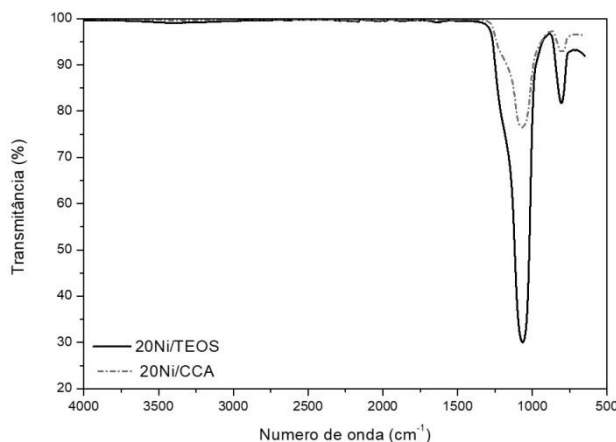


Figura 5: Espectros na região do infravermelho para os catalisadores Ni/Si–MCM-41.

Os perfis de redução a temperatura programada (TPR) para os catalisadores podem ser avaliados na Figura 6. Observa-se, para ambas as amostras, um único e amplo pico de redução concentrado em torno de 450

°C, referente à redução de partículas de óxido de níquel dispersas na superfície do catalisador, relativamente fáceis de serem reduzidas por estarem mais disponíveis na superfície do catalisador. Ainda, provavelmente, exista um pico a temperatura mais baixa, já que é possível observar um ombro, evidenciado para a curva do catalisador 20Ni/TEOS, que pode ser atribuído a uma menor concentração de partículas do NiO que possuem inferior interação com o suporte catalítico e que reduzem a temperatura inferior. A ausência de picos a temperaturas mais elevadas pode sugerir que há maior interação das partículas de óxido de níquel com o interior dos poros do suporte Si-MCM-41, e ainda, que existam menos partículas do óxido nos mesoporos da matriz de sílica [20, 22, 35].

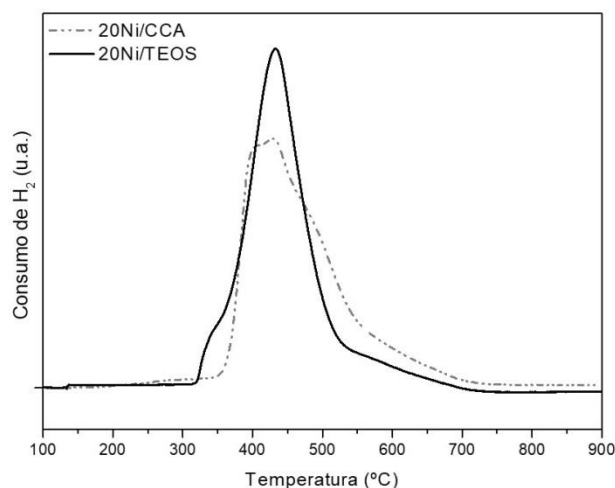


Figura 6: Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA.

Pode-se ainda, considerar que, uma vez que para o catalisador 20Ni/CCA observa-se consumo mais baixo de H₂, evidenciado para o pico principal, e a curva se mostra mais alargada, se estendendo até próximo de 600 °C, interpreta-se que, para esse material, as partículas do óxido de níquel estão mais dispersas quando comparado ao 20Ni/TEOS, corroborando com as interpretações obtidas por meio das análises de MEV e fisissorção de N₂ [36].

O gráfico que apresenta os perfis de TPD–NH₃ para os catalisadores, mostrado na Figura 7, indicaram que os catalisadores apresentaram acidez muito baixa, uma vez que os picos de desorção são pequenos. Destaca-se que o aumento ou diminuição da linha de base é derivado da taxa de aquecimento. Dessa forma, interpreta-se que os materiais apresentaram baixa acidez, o que irá favorecer de forma direta a baixa formação de carbono sólido durante os ensaios reacionais [9, 20].

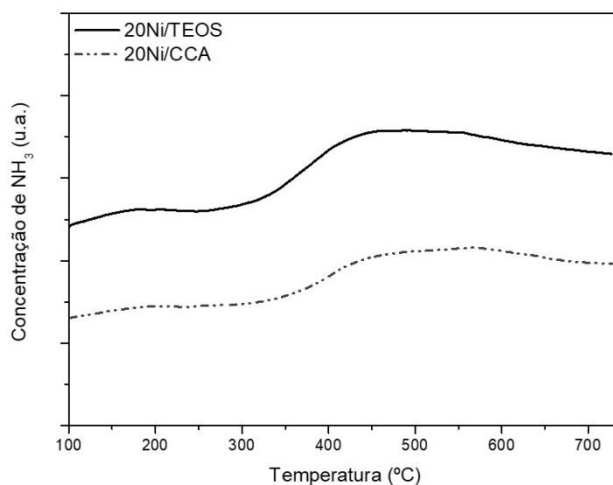


Figura 7: Perfis de desorção a temperatura programada de amônia para os catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA.

Os catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA foram aplicados na reação de reforma a seco do metano e os resultados de: conversão de CH₄ e CO₂ e seletividade, são apresentados na Figura 8; os resultados de fração molar dos reagentes e produtos gasosos, na Figura 9; a razão molar H₂:CO para os ensaios reacionais, na Figura 10; e os resultados de fração molar para água, na Figura 11.

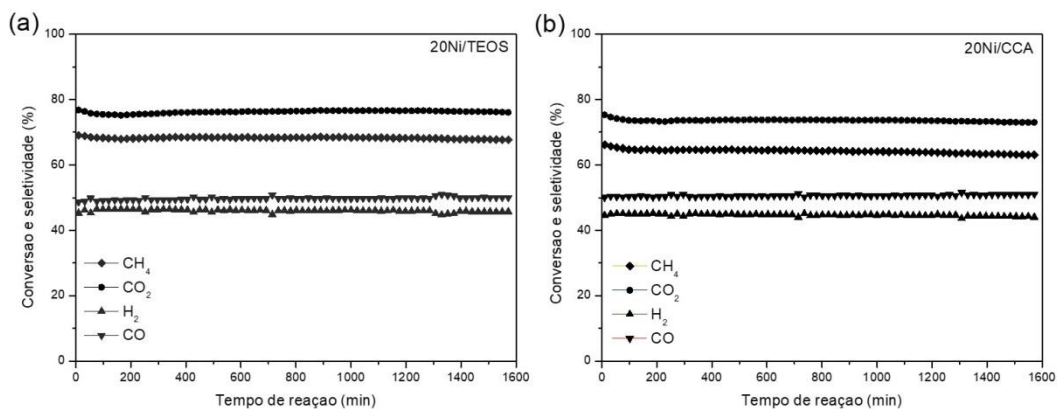


Figura 8: Resultados de conversão de CH₄ e CO₂ e seletividade para H₂ e CO para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 20Ni/CCA (b).

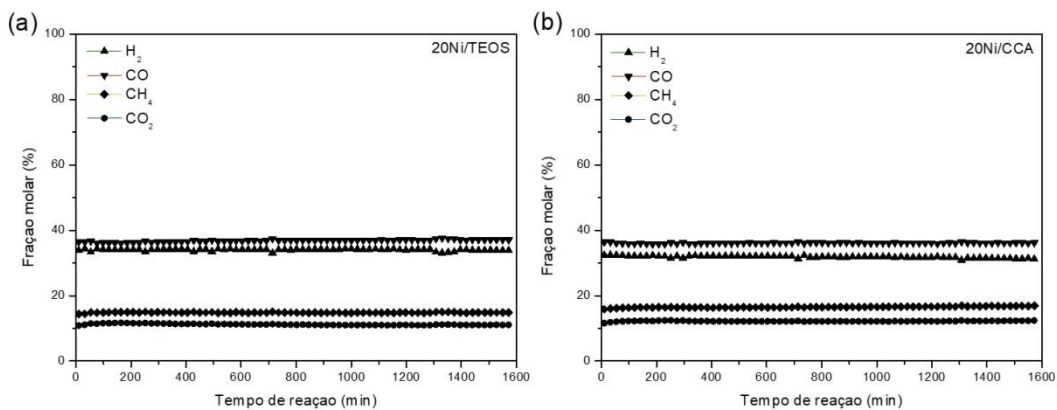


Figura 9: Fração molar de reagentes e produtos para os catalisadores 20Ni/TEOS (a) e 20Ni/CCA (b).

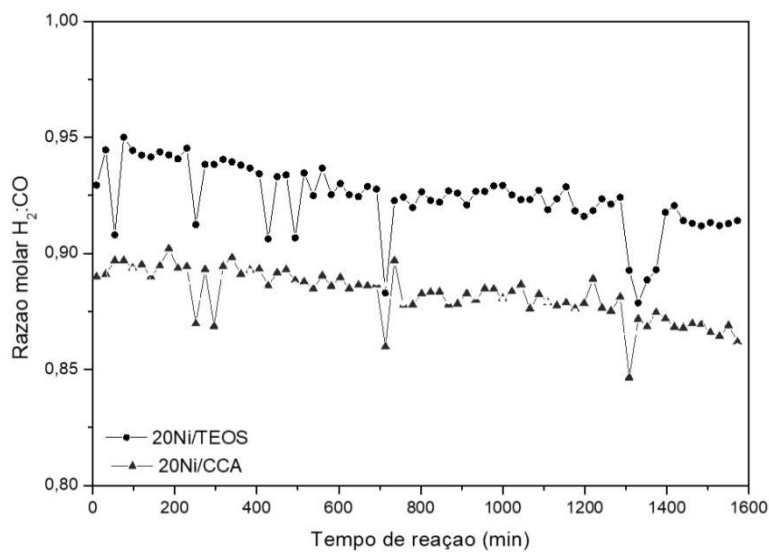


Figura 10: Razão molar de H₂:CO para os catalisadores.

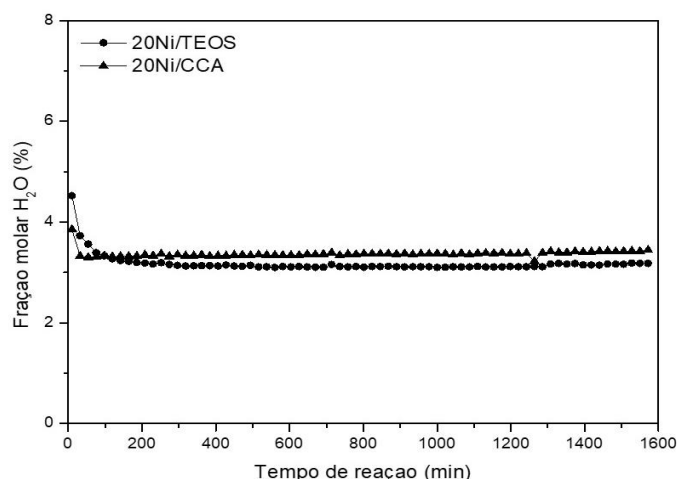


Figura 11: Fração molar de água para os ensaios reacionais.

O catalisador 20Ni/TEOS apresentou valores de conversão próximos a 68% e 76% para CH₄ e CO₂, respectivamente, e valores iguais a 45% e 50% para seletividade dos produtos (H₂ e CO). O catalisador 20Ni/CCA apresentou valores de conversão para CH₄ e CO₂ iguais a 64% e 73%, respectivamente, e para seletividade de H₂ e CO iguais a 44% e 50%. Nesse sentido, pode-se interpretar que os catalisadores apresentaram resultados muito semelhantes para conversão e seletividade nos ensaios reacionais. O catalisador 20Ni/TEOS apresentou resultados de conversão e seletividade sutilmente melhores quando comparados ao catalisador 20Ni/CCA, se mostrando ligeiramente mais estável em 24 h de reação.

Traçando um comparativo, observa-se que os valores obtidos para fração molar de reagente e produtos também se mostra muito semelhante para os catalisadores. Destacam-se novamente o catalisador 20Ni/TEOS que se apresentou sutilmente mais estável, assim como já havia sido constatado a partir dos gráficos de conversão e seletividade. Os catalisadores apresentaram razão molar H₂:CO variando entre 0,85 e 0,95, como pode ser observado na Figura 10, indicando que a reação de reforma a seco do metano foi favorecida. Novamente, o catalisador 20Ni/TEOS se destaca pela razão molar ser mais próxima da teórica (1).

Nota-se que, para ambos os catalisadores, a fração molar de CO é um pouco superior à de H₂. Isso se deve a provável ocorrência de reações paralelas, como a reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*), reação de redução do CO e reação de metanação, nas quais o H₂ produto da reação de reforma atua como reagente, gerando produtos secundários como a água [37]. Na Figura 11 comprova-se a formação de água no meio reacional, derivada da possível ocorrência das reações citadas, sutilmente maior para o catalisador 20Ni/CCA.

Em termos de formação de coque, pode-se observar, por meio da Figura 12 obtida pela análise de TPO, picos entre 600 °C e 750 °C referentes ao depósito do carbono sólido superfície dos catalisadores. É possível diferenciar picos em diferentes regiões para ambos os catalisadores, de forma que, para o catalisador 20Ni/TEOS, o pico de oxidação do coque aparece em torno de 700 °C, podendo ser atribuído a carbono polimérico não organizado estruturalmente [38]. Já para o 20Ni/CCA, o pico aparece em temperatura inferior, em torno de 600 °C, e está relacionado à formação de carbono na forma de nanotubos [39].

Realizando um comparativo com resultados encontrados na literatura como o de Cai e colaboradores (2014) [22], observa-se que os catalisadores em questão são menos seletivos para a formação de H₂ e CO, considerando que os autores obtiveram valores de cerca de 80% e 75%, respectivamente, para o catalisador 13,2%Ni-SiO₂, em 6 horas de reação. Porém, deve-se levar em consideração que o teor de níquel dos materiais do presente trabalho e do trabalho desenvolvido pelos autores são diferentes. Além disso, os autores destacaram que o catalisador de 13,2% de níquel não se mostrou estável, diferentemente dos catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA.

Em trabalho anterior do grupo de pesquisa [20] foram observados rendimentos de 30% e 35% para H₂ e CO, quando aplicado o catalisador de 20% de níquel suportados em Si_MCM-41 TEOS na RS. Também, foi constatado que os catalisadores não se mostraram estáveis em 23h de ensaio reacional e que a razão molar H₂:CO observada para os produtos variou entre 0,8 e 0,9. Para o catalisador de 20% Ni em Si-MCM-41 CCA, Aguiar e colaboradores (2019) obteve rendimentos inferiores a 5% e conversão de CH₄ e CO₂ também inferi-

ores a 5%, para 4h de ensaio reacional. Sob essa perspectiva, destaca-se que os catalisadores 20Ni/TEOS e 20Ni/CCA apresentaram resultados otimizados e promissores.

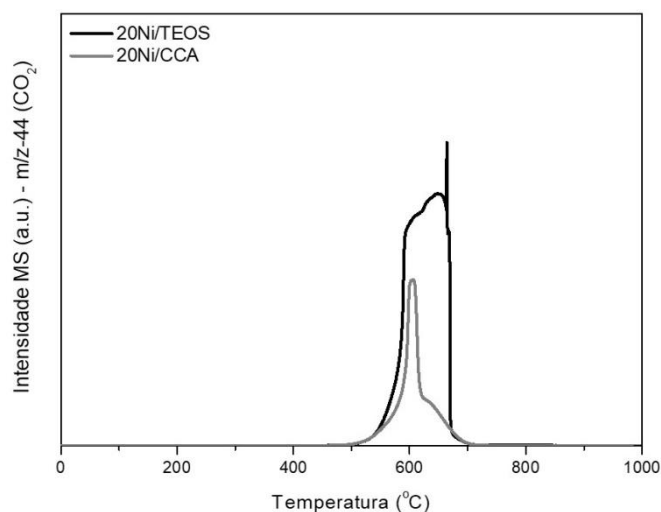


Figura 12: Resultados de TPO para os catalisadores.

A morfologia do carbono sólido formado pode estar relacionada diretamente com o local do catalisador no qual o coque foi formado sendo que, o carbono amorfo observado na superfície do catalisador 20Ni/TEOS, provavelmente, foi formado sem acesso aos poros do suporte precursor, levando a uma relação com os poros estarem menos disponíveis uma vez que podem ter sido, em sua grande maioria, obstruídos por partículas e aglomerados de fase ativa. Já no catalisador 20Ni/CCA, a ocorrência de carbono em forma de nanotubos pode estar associada à sua formação em regiões de boca dos poros, já que nesse material os poros provavelmente estão menos obstruídos por partículas de níquel.

A intensidade dos picos nas curvas de TPO está diretamente correlacionada com a quantidade de coque depositado nos catalisadores. Os valores para carbono sólido formado estão dispostos na Tabela 3, na qual são apresentados os valores em miligramas de carbono por gramas de catalisador a cada hora de reação, e, os valores em gramas de carbono no total das 24h de ensaio reacional, na primeira e segunda coluna respectivamente.

Tabela 3: Coque formado nos ensaios reacionais

AMOSTRA	mgC gcat ⁻¹ h ⁻¹	gC
20Ni/TEOS	28,7	0,028
20Ni/CCA	10,0	0,010

A formação do coque também está associada à ocorrência de reações paralelas que geram carbono sólido como produto de reação, como as reações de decomposição do metano, de Boudouard e de redução do CO [37]. Nesse sentido, observa-se que o catalisador 20Ni/CCA apresentou menos da metade da formação de coque observada para 20Ni/TEOS. Nesse caso, pode-se atribuir essa diferença a maior presença de partículas de níquel disponíveis da superfície do 20Ni/TEOS, o que colabora para a estabilidade e sutil maior seletividade do catalisador, porém, também leva a maior formação de carbono sólido em sua superfície [9].

Sob essa perspectiva, os catalisadores avaliados no presente trabalho apresentam desempenhos muito interessantes, se apresentando estáveis, seletivos e ativos, quando comparados com trabalhos disponíveis na literatura [22, 36, 40] e trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [20]. As diferenças entre o desempenho dos catalisadores preparados a partir de suportes sintetizados a partir de duas metodologias de síntese e fontes de sílica diferentes se mostraram sutis, podendo ser possível obter-se resultados promissores a partir de catalisadores suportados em materiais a base de fontes alternativas de sílica, como no caso, a sílica de cinzas de casca de arroz.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores sintetizados se mostraram seletivos e ativos para reforma a seco do metano visando a produ-

ção de hidrogênio. Os resultados de ambos os catalisadores avaliados estiveram intimamente relacionados com as suas características morfológicas e texturais, de modo que foi possível perceber que a morfologia estrutural mesoporosa dos suportes influencia diretamente na disposição do metal quando impregnado na sua superfície, podendo facilitar ou não a aglomeração de partículas de Ni na superfície do catalisador. O desempenho dos catalisadores nos ensaios reacionais foi muito semelhante, com destaque para o catalisador 20Ni/CCA que apresentou significativa menor formação de coque. Nesse sentido, é possível dizer que o catalisador preparado com o suporte precursor sintetizado a partir de uma fonte alternativa, barata e renovável de sílica, teve desempenho muito próximo, se não superior, àquele preparado com um suporte de sílica comercial. Desse modo, a sílica de cinzas de casca de arroz se caracteriza como uma fonte de sílica promissora para o preparo de suportes catalíticos de mais baixo custo a serem aplicados na reforma a seco do metano.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) e à Companhia Paranaense de Energia (Copel). Esse projeto é parte do P&D ANEEL – PD-06491-0287/2012.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ZHANG, Q., FENG, X., LIU, J., *et al.*, Hollow hierarchical Ni/MgO-SiO₂ catalyst with high activity, thermal stability and coking resistance for catalytic dry reforming of methane, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.010. Int. J. Hydrogen Energy. v. 43, pp. 11056-11068, 2018.
- [2] ALVES, H.J., JÚNIOR, C.B., NIKLEVICZ, R.R., *et al.*, Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.057. Int. J. Hydrogen Energy. v. 38, pp. 5215–5225, 2013.
- [3] HORVÁTH, É., BAÁN, K., VARGA, E., *et al.*, Dry reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures, doi:10.1016/j.cattod.2016.04.007. Catal. Today. v. 281, pp. 233–240, 2017.
- [4] ABDALLA, A.M., HOSSAIN, S., NISFINDY, O.B., *et al.*, Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, doi:10.1016/j.enconman.2018.03.088. Energy Convers. Manag. v. 165, pp. 602–627, 2018.
- [5] GÜL, T., TURK, D., BENNETT, S., *et al.*, The Future of Hydrogen The Future of Hydrogen - Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, 2019.
- [6] VERAS, T.S., MOZER, T.S., SANTOS, D.C.R.M., *et al.*, Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.219. Int. J. Energy Res. v. 42, pp. 2018–2033, 2017.
- [7] YABE, T., SEKINE, Y. Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: A review, Fuel Process. doi:10.1016/j.fuproc.2018.09.014. Technol. v. 181, pp. 187-198, 2018.
- [8] SCHWENGBER, C.A., SILVA, F.A., SCHAFFNER, R.A., *et al.*, Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time, doi:10.1016/j.jece.2016.07.001. J. Environ. Chem. Eng. v. 4, pp. 3688-3695, 2016.
- [9] ARORA, S., PRASAD, R. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts, doi:10.1039/c6ra20450c. RSC Adv. v. 6, pp. 108668-108688, 2016.
- [10] DAS, S., ASHOK, J., BIAN, Z., *et al.*, Silica - Ceria sandwiched Ni core-shell catalyst for low temperature Dry Reforming of Biogas: Coke resistance and Mechanistic insights, doi:10.1016/j.apcatb.2018.02.041. Appl. Catal. B Environ. v. 230, pp. 220-236, 2018.
- [11] JANG, W., SHIM, J., KIM, H., *et al.*, A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties, doi:10.1016/j.cattod.2018.07.032. Catal. Today. v. 324, pp. 15-26, 2019.
- [12] ZHANG, R., XIA, G., LI, M., *et al.*, Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming, doi:10.1016/S1872-5813(15)30040-2. J. Os Fuel Chem. an Technol. v. 43, pp. 1359–1365, 2015.
- [13] CHARISIOU, N.D., SIAKAVELAS, G., PAPAGERIDIS, K.N., *et al.*, Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts, doi:10.1016/j.jngse.2016.02.021. J. Nat. Gas Sci. Eng. v. 31, pp. 164-183, 2016.
- [14] IZQUIERDO-COLORADO, A., DEBEK, R., COSTA, P., *et al.*, Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.237. Int. J. Hydrogen Energy. v. 43, pp. 11981-11989, 2018.

- [15] RODEMERCK, U., SCHNEIDER, M., LINKE, D. Improved stability of Ni/SiO₂ catalysts in CO₂ and steam reforming of methane by preparation via a polymer-assisted route, doi:10.1016/j.catcom.2017.08.031. Catal. Commun. 102, pp. 98-102, 2017.
- [16] MA, Y., CHEN, H., SHI, Y., *et al.*, Low cost synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 from wheat straw ash using CTAB as surfactant, doi:10.1016/j.materresbull.2016.01.052. Mater. Res. Bull. v. 77, pp. 258-264, 2016.
- [17] PANEK, R., WADOWIN, M., FRANUS, W., *et al.*, Stevens, H. Deng, J. Liu, C. Sun, H. Liu, C.E. Snape, Fly ash-derived MCM-41 as a low-cost silica support for polyethyleneimine in post-combustion CO₂ capture, doi:10.1016/j.jcou.2017.09.015. J. CO₂ Util. v. 22, pp. 81-90, 2017.
- [18] SINGH, B., 13. Rice husk ash, Elsevier Ltd, doi:10.1016/B978-0-08-102156-9.00013-4, 2018.
- [19] DUCZINSKI, R., BERNARD, F., ROJAS, M., *et al.*, Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation, doi:10.1016/j.jngse.2018.03.028. J. Nat. Gas Sci. Eng. v. 54, pp. 54-64, 2018.
- [20] AGUIAR, M., CAZULA, B.B., COLPINI, L.M.S., *et al.*, Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.118. Int. J. Hydrogen Energy. v. 44, pp. 32003-32018, 2019.
- [21] ABBAS, S.H., ADAM, F., MUNIANDY, L. Green synthesis of MCM-41 from rice husk and its functionalization with nickel (II) salen complex for the rapid catalytic oxidation of benzyl alcohol, doi:10.1016/j.micromeso.2020.110192. Microporous Mesoporous Mater. v. 305, pp. 110192, 2020.
- [22] CAI, W., YE, L., ZHANG, L., *et al.*, Highly Dispersed Nickel-Containing Mesoporous Silica with Superior Stability in Carbon Dioxide Reforming of Methane: The Effect of Anchoring, doi:10.3390/ma7032340. Materials (Basel). v. 7, pp. 2340-2355, 2014.
- [23] MEZALIRA, D.Z. Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição de etanol e do glicerol, doi:10.1017/CBO9781107415324.004. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- [24] GRÜN, M., UNGER, K.K., MATSUMOTO, A., *et al.*, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials- control of porosity and morphology, Microporous Mesoporous Mater. v. 27, pp. 207-216, 1999.
- [25] CHENG, C., PARK, D.H., KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41, J. Chem. Soc. Faraday Trans. v. 93, pp. 193-197, 1997.
- [26] SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: Math. Klasse, 1918: pp. 98-100.
- [27] CHENG, H., FENG, S., TAO, W., *et al.*, Effects of noble metal-doping on Ni/La₂O₃ e ZrO₂ catalysts for dry reforming of coke oven gas, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.120. Int. J. Hydrogen Energy. v. 39, pp. 12604-12612, 2014.
- [28] BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., *et al.*, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, doi:10.1021/ja00053a020. J. Am. Chem. Soc. v. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [29] THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., *et al.*, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), doi:10.1515/pac-2014-1117. Pure Appl. Chem. v. 87, pp. 1051-1069, 2015.
- [30] ABDULLAH, B., GHANI, N.A.A., VO, D.V.N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts, doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.176. J. Clean. Prod. v. 162, pp. 170-185, 2017.
- [31] ZANOTELI, K., FREITAS, J.C.C., SILVA, P.R.N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese, Quim. Nova. v. 37, pp. 1657-1662, 2014.
- [32] AL-FATESH, A.S., ATIA, H., ABU-DAHRIEH, J.K., *et al.*, Hydrogen production from CH₄ dry reforming over Sc promoted Ni/MCM-41, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.07.036. Int. J. Hydrogen Energy. v. 44, pp. 20770-20781, 2019.
- [33] MOR, S., MANCHANDA, C.K., KANSAL, S.K., *et al.*, Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology, doi:10.1016/j.jclepro.2016.11.142. J. Clean. Prod. v. 143, pp. 1284-1290, 2017.
- [34] SILVA, A.S., SILVA, F.L.H., CARVALHO, M.W.N.C., *et al.*, Hidrólise de celulose por catalisadores

mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41, *Quim. Nova.* v. 35, pp. 683-688, 2012.

[35] ZHANG, J., XIN, Z., MENG, X., *et al.*, Synthesis, characterization and properties of anti-sintering nickel incorporated MCM-41 methanation catalysts, doi:10.1016/j.fuel.2013.03.037. *Fuel.* v. 109, pp. 693-701, 2013.

[36] TIAN, J., LI, H., ZENG, X., *et al.*, Facile immobilization of Ni nanoparticles into mesoporous MCM-41 channels for efficient methane dry reforming, doi:10.1016/S1872-2067(19)63403-0. *Chinese J. Catal.* v. 40, pp. 1395-1404, 2019.

[37] ABDULRASHEED, A., JALIL, A.A., GAMBO, Y., *et al.*, A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances, doi:10.1016/j.rser.2019.03.054. *Renew. Sustain. Energy Rev.* v. 108, pp. 175-193, 2019.

[38] OCHOA, A., ARREGI, A., AMUTIO, M., *et al.*, Coking and sintering progress of a Ni supported catalyst in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles, doi:10.1016/j.apcatb.2018.04.002. *Appl. Catal. B, Environ.* v. 233, pp. 289-300, 2018.

[39] CHEN, K., XUE, Z., LIU, H., *et al.*, A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology, doi:10.1016/j.fuel.2013.05.067. *Fuel.* v. 113, pp. 274-279, 2013.

[40] CHEN, X., JIANG, J., TIAN, S., *et al.*, Biogas dry reforming for syngas production: catalytic performance of nickel supported on waste-derived SiO₂, doi:10.1039/c4cy01126k. *Catal. Sci. Technol.* v. 5, pp. 860-868, 2015.

ORCID

Bárbara Bulhões Cazula <https://orcid.org/0000-0003-0320-2292>

Renata Oliveira da Fonseca <https://orcid.org/0000-0002-0383-1411>

Fábio Bellot Noronha <https://orcid.org/0000-0003-1008-1265>

Helton José Alves <https://orcid.org/0000-0001-6942-1020>